

Synthese von Kupferketten mit fluoreszierenden guanidinofunktionalisierten Naphthyridinliganden

Inauguraldissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Christoph Krämer
aus Heidelberg

2018

Synthese von Kupferketten mit fluoreszierenden guanidinofunktionalisierten Naphthyridinliganden

Inauguraldissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Christoph Krämer
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2018

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Gerald Linti

Die Experimente in dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Januar 2013 bis Februar 2018 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde von *Raymond Hakim* im Rahmen seines Anorganisch-Chemischen Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Dr. Himmel* unter meiner Anleitung erhalten.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16966-16983, DOI: 10.1039/c6dt03166h.

Für meine Eltern

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**1**), 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin (**2**), 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (**3**) und 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**4**) und deren Verwendung als Liganden zur Herstellung von mehrkernigen Kupferkomplexen. Die optischen Eigenschaften (Absorptions- und Emissionsspektren sowie Quantenausbeuten) der Liganden wurden untersucht.

Durch Reaktion mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ konnten mit **1**, **2** und **4** die Cu_4 -Komplexe $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ dargestellt werden, die kurze $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ Abstände von 2.42-2.55 Å aufweisen. Die zunehmende Lewis-Acidität der Kupferzentren, welche von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ über $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ nach $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ größer wird, führt zu einer Koordination von Coliganden, deren Bindungsenergie in gleicher Weise zunimmt. Strukturell ist dies mit einer Änderung von einer linearen Anordnung der Kupferatome hin zu einer Zick-Zack-Kette verbunden. DFT-Rechnungen zeigten für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, dass HOMO und LUMO an den Liganden zentriert sind. Die energetisch niedrig liegenden Übergänge im UV/Vis-Spektrum konnten den ligandenzentrierten elektronischen Anregungen zugeordnet werden. Die Rechnungen ergaben, dass bei höherer Energie ein Metall-Ligand Charge-Transfer (MLCT) existiert. Während im Festkörper zwei Acetonitrilmoleküle an die Metallkette koordinieren, konnte anhand von NMR-Experimenten gezeigt werden, dass in Lösung eine Dissoziation stattfindet. Ein Austausch der Coliganden gegen neutrale Liganden oder Halogenidanionen konnte nicht beobachtet werden, wohingegen $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit Cl^- -Anionen zu $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ reagierte. NMR-Experimente zeigten, dass $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ein geeigneter Katalysator für die Azid-Alkin-Click-Reaktion ist. Die Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit I_2 bzw. CoCp_2 führte zur Zersetzung des Komplexes, wobei die Cu_3 -Komplexe $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ und $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ als Produkte isoliert werden konnten. Durch Umsetzung von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden hexanukleare, diamagnetische Komplexe des Typs $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuX}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ erhalten, in denen CuX_2^- -Einheiten an die Cu_4 -Kette koordinieren. Für **4** konnte ein Cu_6 -Komplex durch Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit Iodbenzoldichlorid synthetisiert werden. Die Reaktion mit Kupfer(I)-halogeniden führte bei **1** zur Bildung des Komplexes $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$, während bei **3** der Komplex $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ isoliert wurde. Darüber hinaus konnten mit **3** auch die beiden Zinkkomplexe $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ hergestellt werden.

Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass durch Variation des Metalls in $[\text{M}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) das HOMO seinen Charakter von einem ligandenzentrierten in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ zu einem metallzentrierten Orbital in $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ ändert, was besonders für eine Photoredoxkatalyse interessant ist. Experimentell wurde durch Umsetzung von **1** mit AgPF_6 der trinukleare Komplex $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ erhalten; ein Goldkomplex konnte bisher nicht isoliert werden.

Abstract

This dissertation deals with the synthesis and characterization of the guanidino-functionalized naphthyridines 2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridine (**1**), 2,7-bis(*N,N'*-dimethylethylene-guanidino)-1,8-naphthyridine (**2**), 2,7-bis(*N,N'*-diisopropyl-guanidino)-1,8-naphthyridine (**3**) and 3,6-dibromo-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridine (**4**) and their use as ligands in the synthesis of tri- and tetranuclear copper complexes. The optical properties of the ligands (absorption and emission spectra as well as quantum yields) were determined.

Reactions of **1**, **2** and **4** with $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ yielded the Cu_4 complexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ and $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$, which reveal short $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ distances in the range of 2.42-2.55 Å. The increasing Lewis acidity of the copper centers, which grows from $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ about $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ to $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$, leads to a coordination of coligands whose dissociation energy increases in the same way. The structure of the complexes changes from a linear arranged copper chain to a zig-zag chain. DFT calculations showed that the HOMO and LUMO of $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ are ligand-centered. The lowest-energy bands in the UV/Vis spectrum are assigned to ligand-centered electronic excitations. A metal-to-ligand charge transfer (MLCT) follows at higher energy. While in the solid state the metal chain is coordinated by two acetonitrile molecules, NMR experiments showed, that in solution a dissociation occurs. A substitution of the coligands with neutral ligands or halides was not observed, whereas $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ reacts with Cl^- anions to $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_4$. NMR experiments showed that $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ is a suitable catalyst for the azide-alkyne click-reaction. Reaction of $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ with I_2 and CoCp_2 yielded $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ and $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ as products of redox-induced degradation processes. By reaction of $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ with CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hexanuclear, diamagnetic complexes of the type $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuX}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ were obtained. In these complexes CuX_2^- units coordinate to the Cu_4 chain. A Cu_6 complex $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ with **4** was synthesized by reaction of $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ with iodobenzene dichloride. The reaction with copper(I) halides with **1** yielded the complex $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$, whereas with **3** the complex $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ was isolated. Furthermore two zinc complexes $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ and $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ were synthesized.

Quantum chemical calculations showed that exchange of the metal in $[\text{M}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) changes the character of the HOMO from a ligand-centered orbital in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ to a metal-centered one in $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$. This is particularly interesting for applications in the field of photo-redox catalysis. Reaction of **1** with AgPF_6 yielded the trinuclear complex $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$, whereas a gold complex could not yet be isolated.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation	1
2 Kenntnisstand	3
2.1 Guanidine.....	3
2.1.1 Allgemeines.....	3
2.1.2 Synthese <i>N</i> -substituierter Guanidine.....	4
2.1.3 Koordinationschemie der Guanidine.....	5
2.1.4 Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA).....	8
2.2 Naphthyridine.....	15
2.2.1 Allgemeines.....	15
2.2.2 Synthese der Naphthyridine.....	16
2.2.3 Koordinationschemie der Naphthyridine.....	19
2.3 Mehrkernige Komplexe.....	22
2.3.1 Ausgedehnte Metallatomketten.....	22
2.3.2 Kupferclusterchemie.....	28
2.4 Fluoreszenz.....	29
3 Ergebnisse und Diskussion	32
3.1 Ligandensynthese.....	32
3.1.1 Synthese von 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin.....	33
3.1.2 Synthese von 2,7-Bis(<i>N,N'</i> -dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin.....	39
3.1.3 Synthese von 2,7-Bis(<i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin.....	44
3.1.4 Synthese von 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin.....	52
3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine.....	60
3.2.1 Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	60
3.2.2 Reaktivität von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	71
3.2.2.1 Untersuchung des Coligandenaustauschs.....	71
3.2.2.2 Oxidationsversuche.....	76
3.2.2.3 Reaktion mit Kupfer(II)-halogeniden.....	77
3.2.2.4 Umsetzung mit Iod und Cobaltocen.....	82
3.2.2.5 Katalyse.....	89
3.2.3 Kupfer(I)-halogenid-Komplexe.....	90
3.2.4 Einfluss des Liganden auf die Bildung tetranuklearer Kupferkomplexe.....	95
3.2.5 Reaktivität von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$	108
3.2.5.1 Untersuchung der Redoxchemie.....	108
3.2.5.2 Reaktion mit Halogeniden.....	110

3.2.5.3 Reaktion mit hypervalenten Iodverbindungen.....	113
3.2.6 Einfluss des Metalls auf die Bildung tetranuklearer Komplexe.....	117
3.2.6.1 Silber.....	117
3.2.6.2 Gold.....	122
3.2.7 Zinkkomplexe.....	128
4 Zusammenfassung.....	135
5 Experimenteller Teil.....	140
5.1 Allgemeine Informationen.....	140
5.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel.....	140
5.1.2 Analytische Methoden.....	140
5.2 Synthesevorschriften.....	144
5.2.1 Synthese von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin.....	145
7-Amino-1,8-naphthyridin-2-ol.....	145
Synthese von 2-Acetamido-7-hydroxy-1,8-naphthyridin.....	146
Synthese von 2-Acetamido-7-chloro-1,8-naphthyridin.....	147
Synthese von <i>N</i> -(4-Methoxybenzyl)-2,7-diamino-1,8-naphthyridin.....	148
Synthese von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin.....	149
5.2.2 Synthese der aktivierten Harnstoffe.....	150
Synthese von 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid.....	150
Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazoliumchlorid.....	151
5.2.3 Synthese der Liganden.....	152
Synthese von 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (1).....	152
Synthese von 2,7-Bis(<i>N,N'</i> -dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin (2).....	155
Synthese von 2,7-Bis(<i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (3).....	158
Synthese von 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (4)...	161
5.2.4 Synthese der Komplexe.....	164
Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$	164
Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$	167
Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$	169
Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$	171
Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)_2$	173
Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	175
Synthese von $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$	177
Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$	179
Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$	182
Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$	184

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$	186
Synthese von $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$	188
Synthese von $[\text{Au}(\text{SMe}_2)_2]\text{PF}_6$	190
Syntheseversuch $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_4$	191
Synthese von $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$	192
Synthese von $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$	194
Synthese von $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{ZnCl})_3(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mathbf{1})_2\}_2]$	196
5.2.5 Katalyse.....	198
Synthese von 1-Benzyl-4-phenyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol.....	198
Literaturverzeichnis	199
Anhang	212
A Abkürzungsverzeichnis.....	212
B Verbindungsverzeichnis.....	214
C Kristallographische Daten.....	217
D Versuche zu Coligandenaustausch und Oxidation.....	226
Danksagung	229
Eidesstattliche Versicherung	231

1 Einleitung und Motivation

Während ein- und zweikernige Metallkomplexe ebenso wie Metallcluster bereits seit vielen Jahrzehnten hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften intensiv untersucht werden und dabei auch Anwendung in industriellen Prozessen fanden, stellen mehrkernige Metallkomplexe ein vergleichsweise wenig erforschtes Gebiet dar. Im Bereich der mehrkernigen Komplexe sind besonders solche von Interesse, bei denen die Metallatome eine eindimensionale Kette bilden, da sich aus dieser 1D Anordnung der Metallzentren neue elektronische, optische und magnetische Eigenschaften der Verbindungen ergeben können, die sich grundlegend von denen der mono- und binuklearen Komplexe unterscheiden. Einen bedeutenden Beitrag dazu lieferte in den 1960er Jahren *Krogmann* mit der Synthese des nach ihm benannten Salzes $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 2.5 H_2O$, bei dem im Festkörper die Platinatome als 1D-Kette vorliegen.^[1] In der Folge wurden auch oligomere Metallketten hergestellt und charakterisiert, die durch mehrzählige Liganden stabilisiert werden. Diese oligomeren Ketten zeichnen sich durch eine niedrige Koordinationszahl der Metallatome aus, was sie in Verbindung mit ihren elektronischen Eigenschaften für photokatalytische Anwendungen interessant machen. Den zur Synthese der oligomeren Metallketten verwendeten Liganden kommt eine wichtige Funktion zu, da sie häufig ein in der Flexibilität eingeschränktes aromatisches Rückgrat aufweisen, wodurch die Bildung von linearen Metallketten begünstigt ist. Außerdem wird die Länge der Metallkette meistens durch die Anzahl der Donoratome des Chelatliganden begrenzt, da die Koordination der Liganden im Gegensatz zum Krogmannschen Salz entlang der Metallachse geschieht. Aufgrund dessen besitzen die oligomeren Metallketten großes Anwendungspotential als molekulare Drähte.^[2]

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Liganden zur Synthese von Metallatomketten verwendet.^{[3],[4],[5]} So wurden auch Naphthyridinderivate als Liganden zur Stabilisierung von Metallatomketten eingesetzt. Dabei handelt es sich meist um Derivate des 1,8-Naphthyridins, da dieses Isomer aufgrund seiner räumlich benachbarten Naphthyridin-Stickstoffatome eine Präorganisation aufweist, die besonders für die Darstellung von linearen Metallketten geeignet ist. Während zahlreiche oligomere Kobalt-^[6] und Nickelketten^{[7],[8]} bekannt sind, die durch 1,8-Naphthyridin-Liganden stabilisiert werden, wurde bislang für Kupfer erst eine lineare Metallatomkette mit einem 1,8-Naphthyridin-Liganden publiziert.^[9] Neben ihren interessanten koordinativen Eigenschaften besitzen einige Derivate des 1,8-Naphthyridins auch fluoreszierenden Eigenschaften, weshalb sie beispielsweise zur selektiven Erkennung von Kupfer(II) verwendet werden.^[10]

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun ein neuer Ligandentyp hergestellt werden, der dazu in der Lage ist, mehrkernige Komplexverbindungen mit linear angeordneten Metallatomen zu bilden. Dazu werden durch Funktionalisierung des 1,8-Naphthyridins mit Guanidinogruppen 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden synthetisiert und charakterisiert. Die Einführung der Guanidinosubstituenten ermöglicht zum einen die Bildung von linearen, oligomeren Metallketten, da den Liganden neben den beiden Stickstoffatomen des Aromaten auch zwei Imin-Stickstoffatome der Guanidinogruppe für eine Koordination zur Verfügung stehen. Zum anderen, wie bereits in früheren Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Himmel* gezeigt werden konnte, beeinflussen elektronenreiche Guanidinosubstituenten an Aromaten die HOMO- und LUMO-Energien und damit auch das Absorptions- und Emissionsverhalten der Liganden und ihrer Koordinationsverbindungen.^[11] Daraus ergeben sich zwei Ziele dieser Arbeit: Die eingehende Untersuchung der Koordinationschemie der 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine, mit dem Ziel Komplexe mit kettenartig angeordneten Metallatomen herzustellen, sowie die detaillierte Analyse der optischen Eigenschaften der 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine und ihrer Koordinationsverbindungen. In Bezug auf die Koordinationschemie soll besonders das Komplexierungsverhalten des neuen Ligandentyps gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen erforscht werden, da diese eine niedrige Koordinationszahl bevorzugen. Dies erlaubt es, die Reaktivität der Metallatomkette im Allgemeinen und eine Koordination von weiteren Molekülen an die Metallzentren im Speziellen näher zu untersuchen. Zudem soll analysiert werden, wie sich eine Modifikation der Liganden, die durch Variation der Guanidinogruppen sowie Substitution am aromatischen Grundgerüst durchgeführt wird, auf die Bildung der linearen, mehrkernigen Koordinationsverbindung und deren Reaktivität auswirkt. Dies wird vor dem Hintergrund untersucht, da für vierfach substituierte guanidinofunktionalisierte Aromaten gezeigt werden konnte, dass die elektronischen Eigenschaften und damit auch die Reaktivität der Liganden selbst sowie von deren Komplexen gezielt gesteuert werden kann.^{[12],[13]}

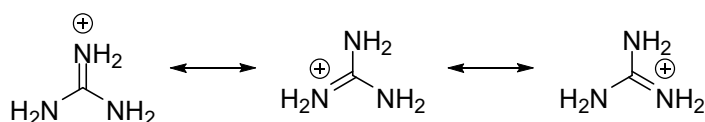
Die hergestellten Kupferkomplexe sollen hinsichtlich möglicher vorhandener Metall-Ligand Charge-Transfer Übergänge experimentell sowie anhand von quantenchemischen Rechnungen untersucht werden, da solche Anregungen für photokatalytische Anwendungen interessant sind. In diesem Zusammenhang soll auch ermittelt werden, ob sich die beobachteten elektronischen Übergänge durch geeignete Wahl des Metalls beeinflussen lassen, indem entsprechende Analysen für Silber und Gold angestellt werden. Des Weiteren soll das Verhalten der Kupferkomplexe gegenüber Oxidation untersucht werden sowie die prinzipielle Eignung der Komplexe als Katalysatoren getestet werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine

2.1.1 Allgemeines

Die Chemie der Guanidine hat ihre Anfänge im Jahr 1861 als *Strecker* die Darstellung von Guanin, dem einfachsten Vertreter der Stoffgruppe der Guanidine, mittels oxidativem Abbau gelang.^[14] Formal können Guanidine als Iminoderivate des Harnstoffs betrachtet werden. Der Grundkörper besteht daher aus einer Iminogruppe, deren sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom an zwei Aminogruppen gebunden ist und mit diesen zusammen eine CN_3 -Einheit bilden. Durch Protonierung des Imin-Stickstoffatoms entsteht das Guanidiniumkation, welches durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen eine Mesomeriestabilisierung erfährt (s. Schema 2.1). Dabei sind die π -Elektronen über die Y-förmige CN_3 Einheit delokalisiert, was zu C-N-Bindungen gleicher Länge führt und häufig als Y-Aromatizität bezeichnet wird.^[15] Diese Resonanzstabilisierung ist die Ursache für die sehr große Brønsted-Basizität von Guanidinen, die zu den stärksten neutralen organischen Basen zählen. Die kristallographische Charakterisierung des freien Guanidins erfolgte etwa anderthalb Jahrhunderte nach seiner Entdeckung.^[16] Das unsubstituierte Guanidin weist einen pK_s -Wert von 13.6^[17] in Acetonitril auf, während das tetrasubstituierte *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin ($pK_s = 23.4$ ^[18]) deutlich basischer ist. Guanidine sind nicht nur starke Brønsted-Basen, sondern auch gute Lewis-Basen, was sie zur Koordination an Metalle befähigt.^[17] Die Koordinationschemie der Guanidine ist Gegenstand von Kapitel 2.1.3.

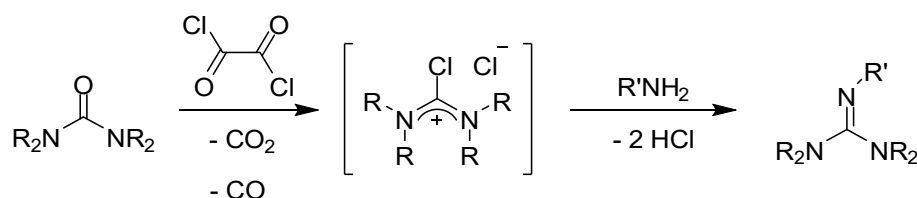


Schema 2.1: Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations.

Das Guanidingrundgerüst ist Bestandteil vieler Naturstoffe, so z. B. der Aminosäure L-Arginin, welche ein Vorläufer für die Synthese des Neurotransmitters NO darstellt.^[19] Weitere wichtige Naturstoffe mit Guanidinbausteinen sind Kreatin, das für die Energieversorgung von Muskeln und Gehirn wichtig ist, bzw. Kreatinin, einem Abbauprodukt des Kreatins.^{[20],[21]} Darüber hinaus sind viele weitere biologisch aktive Guanidinderivate bekannt.^{[22],[23]} Dementsprechend werden Guanidine auch aufgrund ihrer pharmakologischen Wirksamkeit als potentielle Medikamente untersucht.^{[24],[25]} Im industriellen Bereich werden Guanidine als Sprengstoff^[26], Treibstoff in Airbags^[27], Flammenschutzmittel^[28] und bei der Herstellung von Harzen^[29] genutzt.

2.1.2 Synthese *N*-substituierter Guanidine

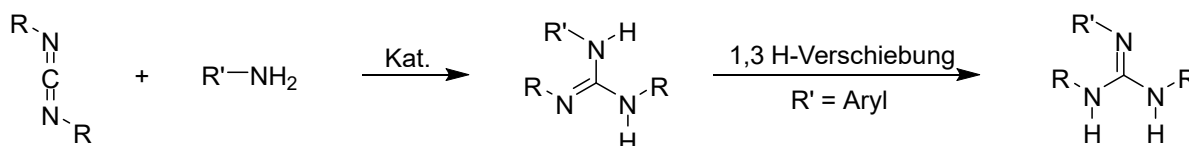
Die Synthese *N*-substituierter Guanidine kann über zwei verschiedene Synthesemethoden geschehen: durch Umsetzung von Alkyl- bzw. Arylhalogeniden^[30] mit bereits vorhandenen Guanidinen oder durch Reaktion von Aminen mit sogenannten Guanidinylierungsreagenzien. Da die erste Methode zu unerwünschten Nebenprodukten aufgrund von Mehrfachalkylierungen führt, hat sich die Syntheseroute unter Verwendung von Guanidinylierungsreagenzien in der Literatur durchgesetzt. Insbesondere pentasubstituierte Guanidine können über diesen Weg hergestellt werden. Bereits 1884 fand *Rathke* eine Möglichkeit, um aus tetrasubstituierten Thioharnstoffen pentasubstituierte Guanidinderivate zu synthetisieren.^[31] Dabei werden die Thioharnstoffe mit Methyljodid zu reaktiveren *S*-Methylthiuroniumsalzen umgesetzt, die anschließend mit primären Aminen zum Guanidinderivat reagieren. Darüber hinaus können auch Harnstoffe, die zuerst mit Phosphorylchlorid aktiviert werden müssen, zur Guanidinsynthese eingesetzt werden.^[32] Diese Methode hat den Vorteil, dass auch sterisch anspruchsvollere Guanidine dargestellt werden können.^[33] Die Harnstoffaktivierung kann auch nach einer Variante von *Eilingsfeld et al.* mit Phosgen bzw. Oxalylchlorid erfolgen, wobei sich ein Chloroformamidiniumchlorid bildet, welches isoliert werden kann (s. Schema 2.2).^[34] Wird bei der anschließenden Kondensation mit Aminen eine Hilfsbase wie z. B. Triethylamin zu gegeben, kann das entstehende Hydrogenchlorid abgefangen und somit die Ausbeute der Reaktion deutlich gesteigert werden. Diese Syntheseroute stellt in der Arbeitsgruppe *Himmel* die etablierte Methode zur Darstellung von pentasubstituierten guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) aus Chloroformamidiniumchloriden und aromatischen Aminen dar.^[35] Neben Harnstoffen und Thioharnstoffen können auch Isothioharnstoffe^[36] oder Cyanamide^[37] als Guanidinylierungsreagenzien verwendet werden.



Schema 2.2: Synthese pentasubstituierter Guanidine nach einer Methode von *Eilingsfeld*.^[34]

Für die Synthese nicht vollständig (penta-)substituierter Guanidine können die vorgestellten Methoden nicht angewendet werden, da die Aktivierungsreagenzien mit sekundären Aminen unter Bildung von Parabansäurederivaten reagieren.^[38] Daher existieren verschiedene Syntheserouten für die Darstellung von einfach bis vierfach substituierten Guanidinen. Einfach bzw. zweifach substituierte Guanidine können ausgehend von einem geschützten Thioharnstoff durch Reaktion mit primären und sekundären Aminen und anschließender

Entschützung mit Essigsäure erhalten werden.^[39] Durch Umsetzung von *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoffderivaten mit primären und sekundären Aminen in Anwesenheit von basischem Kupfersulfat und Silikagel können dreifach bzw. vierfach substituierte Guanidine hergestellt werden.^[40] Eine weitere sehr häufig angewendete Methode zur Herstellung dreifach substituierter Guanidine ist die Reaktion zwischen einem primären Amin und einem Carbodiimid (s. Schema 2.3).



Schema 2.3: Darstellung trisubstituierter Guanidine aus primären Aminen und Carbodiimiden.

Mit dieser sehr atomeffizienten Methode konnten in der Arbeitsgruppe *Himmel* bereits einige trisubstituierte Guanidine unter Verwendung eines (Übergangs-)Metallkatalysators hergestellt werden.^{[41],[42],[43]} Darüber hinaus gelang auch die Synthese eines trisubstituierten Urazin-Liganden durch Umsetzung von Hydrazin mit einem Carbodiimid.^[44] Während für diese Reaktion ebenso wie für einige Reaktionen mit primären aliphatischen Aminen kein Katalysator benötigt wird, laufen die Reaktionen aromatischer Amine nur in Gegenwart eines Katalysators ab, da diese eine zu geringe Nucleophilie besitzen.^{[45],[46]} Die erste katalytische Addition primärer aromatischer Amine an Carbodiimide wurde 2003 von *Richeson et al.* veröffentlicht.^[47] *Hou et al.* gelang kurz darauf die Darstellung tetrasubstituierter Guanidine durch die Addition sekundärer Amine an Carbodiimide, wobei Yttrium-Halbsandwichkomplexe als Katalysatoren dienen.^[48] Seitdem wurden insbesondere im Bereich der Lanthanoide zahlreiche Katalysatoren entwickelt, darunter Seltene Erden-(Halbsandwich)-Komplexe^{[49],[50],[51]}, SmI_2 ^[52] und $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ^[53]. Darüber hinaus wurden auch ZnEt_2 ^[54], MgBu_2 ^[54], *n*-BuLi^[54] sowie AlCl_3 ^[55] und das in dieser Arbeit verwendete AlClMe_2 ^[56] hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator untersucht. Außerdem wurden auch $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ^[57], Zinkoxid-Nanopartikel^[58] und $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ^[59] als Katalysatoren eingesetzt.

2.1.3 Koordinationschemie der Guanidine

Angeichts ihrer hohen Lewis-Basizität eignen sich Guanidine ausgezeichnet als *N*-Donor-Liganden zur Stabilisierung von Metallzentren in Koordinationsverbindungen. Hierbei kann die Koordination an Hauptgruppen-^[60] und Übergangsmetalle^[17] sowie Lanthanoide^[61] als positives Guanidiniumkation, Neutralligand oder monoanionischer Ligand erfolgen.^[17] Geschieht die Koordination als Neutralligand, so findet die Komplexierung meistens über das

freie Elektronenpaar des Iminstickstoffatoms statt, wobei die Guanidine gleichzeitig sowohl σ - und π -Donor als auch π^* -Akzeptor sind.^[62] Dadurch stellen Guanidine weiche Liganden nach dem HSAB-Prinzip (*engl.: hard and soft acids and bases*)^[63] dar, die bevorzugt an späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen binden. Erste Guanidinkomplexe wurden von *Longhi* und *Drago* bereits 1965 hergestellt.^[64] Dabei handelte es sich um Co-, Cu-, Zn-, Pd-, Ni- und Cr-Komplexe mit dem neutralen Liganden Tetramethylguanidin (tmg). Trotz dieser ersten Guanidinkomplexe rückten neutrale Guanidine als Liganden erst wieder Ende der 1990er Jahre in den Fokus der Forschung. Seit diesem Zeitpunkt sind neben monodentaten Guanidinliganden insbesondere Liganden mit mehreren Guanidinogruppen von Interesse. So konnte eine große Anzahl chelatisierender Bis- und Trisguanidinliganden synthetisiert werden, die sehr stabile Komplexe bilden. 1998 gelang *Kuhn et al.* die Synthese eines ethylenverbrückten Bisguanidins sowie dessen Palladiumkomplexes.^[65] Kurze Zeit später publizierten *Sundermeyer et al.* weitere peralkylierte Bisguanidine.^[66] Erste Kupfer- und Eisen-Komplexe, bei denen eine bidentate Koordination durch Bisguanidine vorliegt, wurden von *Henkel et al.* veröffentlicht.^{[67],[68]} Die Synthese von Trisguanidinen gelang *Sundermeyer et al.*^[66] Besonders hervorzuheben ist dabei das tripodale TMG₃tren, welches ein Tris(2-aminoethyl)amin-Rückgrat besitzt und deshalb über ein viertes Stickstoffatom verfügt, welches den Liganden zur tetradentaten Koordination befähigt (s. Abbildung 2.1a).^[69] Dies konnte auch experimentell mit der Synthese verschiedener Übergangsmetallkomplexe beobachtet werden, darunter auch Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Komplexe.^{[69],[70]} Dabei zeigte sich, dass der Komplex $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})]^+$ molekularen Sauerstoff reversibel binden kann (s. Abbildung 2.1b). Aufgrund der speziellen Geometrie des Liganden kommt es zur Bildung eines Kupfer-Sauerstoff-Komplexes, bei dem der Sauerstoff end-on an das Kupferzentrum koordiniert, sodass ein Super-oxo-Komplex vorliegt.^[71]

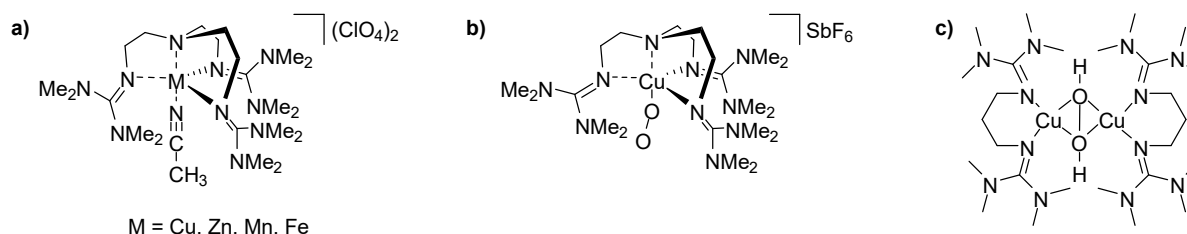


Abbildung 2.1: a) Tetrudentate Koordination von Übergangsmetallen durch den Liganden TMG₃tren. b) Reversible end-on Sauerstoff-Koordination durch einen Cu-Komplex. c) Kupfer-Guanidin-Komplex mit Cu₂O₂-Kern, der Hämocyanin-Proteinen nachempfunden ist.

Generell sind Kupfer-Guanidin-Komplexe für die Forschung von großem Interesse, da sie für die Modellierung kupferhaltiger Proteine verwendet werden können und zu einem besseren Verständnis ihrer Funktionsweise führen sollen. Dies ist insofern möglich, da in Kupferproteinen die Aminosäure Histidin, welche ähnliche Koordinationseigenschaften wie

die Guanidine besitzt, an das aktive Zentrum gebunden ist. *Henkel et al.* nutzten diesen Ansatz, um Hämocyanin-Proteine, die eine wichtige Rolle beim Sauerstofftransport im Blut einnehmen, anhand von Kupfer-Guanidin-Modellkomplexen zu untersuchen.^[72] Die im aktiven Zentrum der Hämocyanin-Proteine μ - η^2 - η^2 -peroxoverbrückten Dikupfer(II)-Einheiten konnten durch die Reaktion von mono- und binuklearen Kupfer-Guanidin-Komplexen mit molekularem Sauerstoff in Modellkomplexen nachgebildet werden (s. Abbildung 2.1c).^{[72],[73]}

Neben den aliphatisch verbrückten Bis- und Trisguanidinen existiert auch eine Vielzahl von Molekülen mit aromatisch verbrückten Guanidineinheiten. 2006 veröffentlichten *Ishikawa et al.* die Synthese des benzolverbrückten Bisguanidins 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (s. Abbildung 2.2).^[74] Mit diesem Liganden gelang *Himmel et al.* Komplexierung sowohl von Übergangsmetallen^{[75],[76],[77]} als auch von Hauptgruppenelementen^[76]. Außerdem gelang in der Arbeitsgruppe *Himmel* die Synthese eines trisubstituierten Bisguanidins (s. Abbildung 2.2) sowie mehrerer Palladium(II)-Komplexe dieses Liganden.^[41]

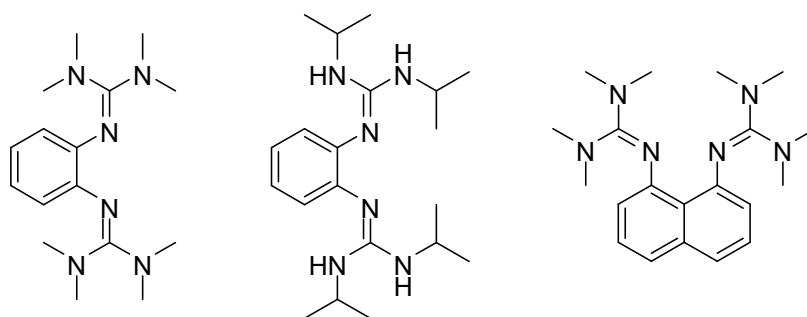


Abbildung 2.2: Beispiele für aromatisch verbrückte Bisguanidine.

Außer mit benzolverbrückten Guanidinen sind auch einige naphthalinverbrückte Guanidine bekannt. Der prominenteste Vertreter ist das 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin, welches erstmals 2002 von *Sundermeyer et al.* veröffentlicht wurde.^[78] Bei diesem Liganden handelt es sich um einen sogenannten Protonenschwamm ($pK_s = 25.1$ in CH_3CN ^[78]). Dieser Begriff geht auf *Alder* zurück, der 1968 mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin den ersten Vertreter dieser organischen Superbasen publizierte.^[79]

Von den Bisguanidinen können durch formale Substitution einer Guanidineinheit sogenannte Guanidin-Hybridliganden abgeleitet werden. Dies kann beispielsweise durch *N*-heterozyklische Substituenten geschehen. So gelang *Herres-Pawlis et al.* die Darstellung von Guanidin-Pyridin-Hybridliganden, bei denen eine Guanidineinheit durch einen Pyridin- bzw. Chinolin-Substituenten ersetzt wurde (s. Abbildung 2.3).^[80] Diese Liganden zeigten in Acetonitril fluoreszierende Eigenschaften, die auf π - π^* -Übergänge des jeweiligen Heterozyklus zurückzuführen sind. Die Komplexierung dieser Hybridliganden von Co(II) führt zur

fast vollständigen Fluoreszenzlöschung.^[80] Untersuchungen zeigten, dass der Abstand zwischen Guanidineinheit und der zweiten *N*-Donor-Funktion einen Einfluss auf den Bisswinkel der Komplexe hat und als Folge davon strukturelle Verzerrungen der Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum resultieren. Die Bindungslänge zwischen dem Imin-Stickstoffatom der Guanidingruppe und dem Metall verkürzt sich mit abnehmender Stärke des zweiten *N*-Donors.^[81]

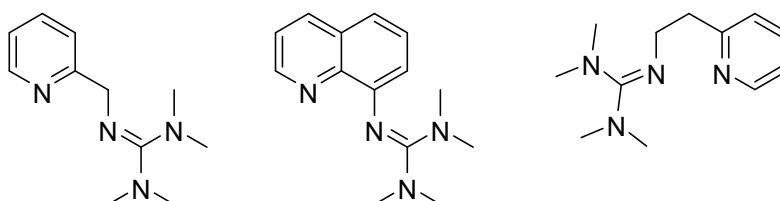


Abbildung 2.3: Beispiele für Guanidin-Pyridin-Hybridliganden.

Die Anwendungsgebiete der Guanidin-Pyridin-Hybridliganden sind vielfältig: während Zinkkomplexe als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen zu Polylactiden eingesetzt werden können,^{[82],[83]} finden Kupferkomplexe Anwendung bei der *Atom Transfer Radical Polymerization* (s. Abbildung 2.4).^[84] Eine strukturelle Besonderheit weist der in Abbildung 2.4c gezeigte Komplex auf. Dieser von *Herres-Pawlis et al.* synthetisierte Komplex kann als Modellkomplex für den entatischen Zustand angesehen werden, d. h. die Koordinationsgeometrie ist nahezu unabhängig vom Oxidationszustand des Kupfers.^[85]

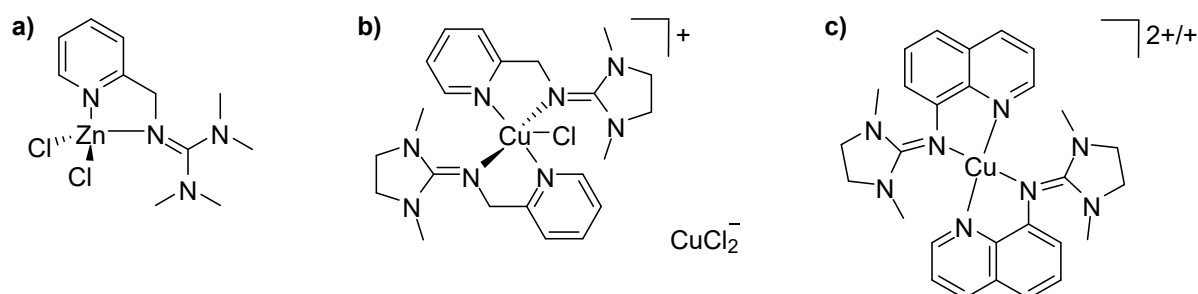


Abbildung 2.4: Guanidin-Pyridin-Komplexe als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation (a) und die *Atom Transfer Radical Polymerization* (b,c).

2.1.4 Guanidinfunktionalisierte Aromaten (GFA)

Zu der von der Arbeitsgruppe *Himmel* im Jahr 2008 eingeführten Stoffklasse der guanidinfunktionalisierten Aromaten (GFA) gehören Aromaten, die mit mindestens vier Guanidino-
gruppen substituiert sind.^{[86],[87]} Die Bindung an den Aromaten erfolgt dabei über die Imin-Stickstoffatome, wobei jeweils zwei Guanidineinheiten direkt benachbart sind. Aufgrund

dieser Anordnung und der hohen Lewis-Basizität der Guanidinogruppen stellen GFA ausgezeichnete Chelatliganden dar, die zur Koordination an (Übergangs-)Metalle befähigt sind. Darüber hinaus sind GFA redoxaktive Verbindungen, welche durch ihre Aromaten ein Elektronenreservoir besitzen und deshalb gute Reduktionsmittel darstellen. Obwohl die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten guanidinosubstituierten Naphthyridine gemäß obiger Definition nicht zu den GFA gehören, sind sie dem Wortsinn nach guanidinofunktionalisierte Aromaten. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Chemie der GFA eingegangen.

Der erste veröffentlichte Vertreter der GFA ist das benzolverbrückte 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) (s. Abbildung 2.5).^[35] Diese Verbindung kann leicht zweifach oxidiert werden, wobei die Oxidation reversibel ist.^[35] Die Struktur des entstehenden GFA²⁺ Kations lässt sich als ein Bisguanidinoallyl-System beschreiben, das durch zwei C-C-Einfachbindungen verknüpft ist. Dadurch, dass die Planarität des C₆-Rings bei Oxidation erhalten bleibt, kann die positive Ladung über eine Molekülhälfte delokalisiert werden. Mit Hilfe des zweifach oxidierten ttmgb können Element-H-Bindungen aktiviert werden, wie bei der Dehydrokupplung von Phosphinen bzw. Thiolen zu Diphosphinen bzw. Disulfiden gezeigt wurde.^[88] Außerdem ist das ttmgb²⁺ dazu in der Lage in Gegenwart von Kupfer(II)-salzen und molekularem Sauerstoff organische Substrate^[89] wie Phenole katalytisch zu oxidieren.^[89]

Eine Besonderheit sowohl dieses Liganden als auch der GFA generell ist, dass sie auch im (zweifach) oxidierten Zustand an Metalle binden können. Dies ist insofern außergewöhnlich, da die meisten Liganden nur in ihrer neutralen oder anionischen Form Metalle komplexieren können. Ursache für dieses Verhalten sind sehr starke Ligand-Metall-Bindungen, die auf starke σ - und π -Bindungsanteile zurückzuführen sind.^[90]

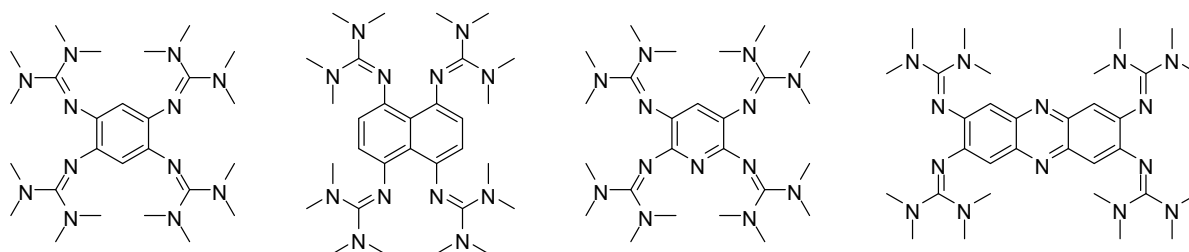
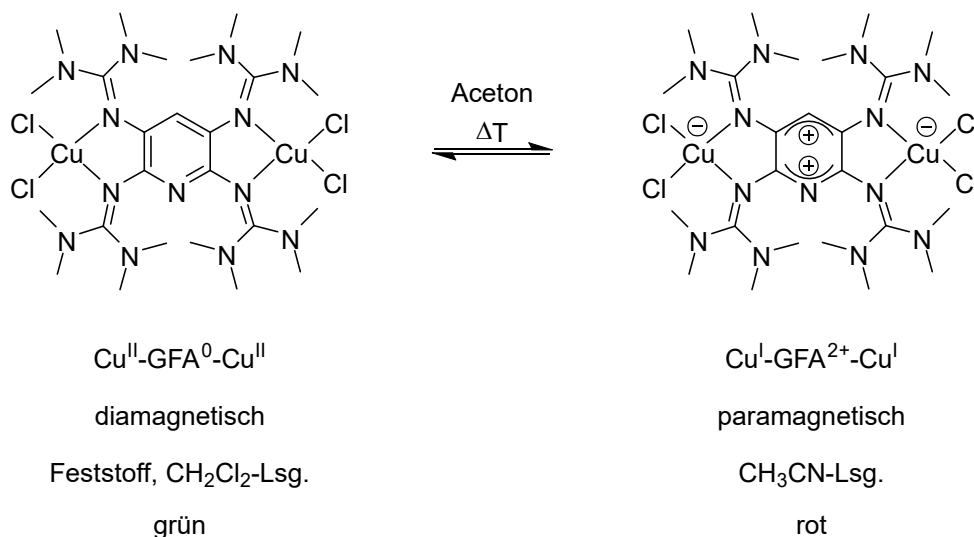


Abbildung 2.5: Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) mit verschiedenen aromatischen Grundgerüsten.

Die Eigenschaften der GFA-Liganden, darunter Redoxpotential, HOMO-LUMO-Energien, sterischer Anspruch und Löslichkeit, lassen sich durch Variation des aromatischen Grundgerüsts und der Guanidinogruppen sowie durch Substitution am aromatischen Kern beeinflussen. In Abbildung 2.5 sind Beispiele für GFA gezeigt, bei denen das aromatische

Grundgerüsten variiert wurde. Neben den gezeigten Benzol-^[35], Naphthalin-^[91], Pyridin-^[92] und Phenazin^[11]-basierten GFA existieren zahlreiche weitere GFA, darunter solche mit Triphenylen-^[93], Biphenyl-^[86] und Binaphthyl^[94]-Grundgerüst. Die Änderung des aromatischen Kerns wirkt sich stark auf das Redoxverhalten der GFA aus. Dabei zeigte sich, dass die Elektronendonorstärke der GFA mit zunehmender Größe des aromatischen Kerns nicht wie erwartet wächst, sondern abnimmt. Ursache dafür sind Lösungsmittelleffekte, die mit variierender Größe des Aromaten unterschiedlich zum Tragen kommen. Während sich der Benzol- und der Pyridin-basierte GFA in ihrem Redoxpotential nicht unterscheiden (jeweils -0.76 V in CH_3CN gegen Fc/Fc^+), ist das Redoxpotential mit -0.65 V beim GFA mit Naphthalin-Kern unter identischen Bedingungen geringer. Dieser Ligand zeigt in seinem Cyclovoltammogramm einen zweiten Zweielektronenübergang zum GFA^{4+} . Diese Möglichkeit der Vierfachoxidation wurde auch bei den Hexakis(guanidino)triphenylenen, welche zusätzlich noch sechsfach oxidiert werden können^[93], und dem Hexakis(guanidino)benzol^[95], bei dem eine Oxidation zum GFA^{5+} möglich ist, gefunden. Die Variation des aromatischen Kerns führt auch zu veränderten Reaktivitäten der GFA. So kann beispielsweise der guanidinosubstituierte Pyridin-Ligand dazu genutzt werden, um eine photochemisch induzierte metallfreie C-C-Kupplung zwischen Benzylbromiden zu ermöglichen.^{[96],[97]} Dabei wird zunächst von einem *N*-benzylierten Pyridiniumsalz ausgegangen. Im folgenden, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird die N-C Bindung homolytisch gespalten. Anschließend disproportioniert das GFA-Monoradikalkation und das Benzylradikal bildet das Kupplungsprodukt. Bislang muss der GFA im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden, da noch kein geeignetes Reduktionsmittel bekannt ist, um den zweifach oxidierten GFA zu reduzieren und damit den Katalysekreislauf zu schließen.

Der pyridinbasierte GFA eignet sich außerdem auch zur Synthese binuklearer Kupferkomplexe (s. Schema 2.4). Im Fall des Kupferchlorid-Komplexes tritt eine Valenztautomerie auf, d. h. es können sowohl der paramagnetischer Zustand $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^0\text{-Cu}^{\text{II}}$ als auch der diamagnetische Zustand $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}$ beobachtet werden. Welcher der beiden möglichen Zuständen vorliegt, kann durch äußere Einflüsse wie Lösungsmittel oder Temperatur gesteuert werden.^[98]



Schema 2.4: Temperaturabhängige Valenztautomerie bei Kupfer-GFA-Komplexen in Aceton.

Nicht nur der aromatische Kern sondern auch die Guanidinogruppen können bei den GFA variiert werden. GFA mit gleichem aromatischem Gerüst und verschiedenen Guanidino-Gruppen können durch Umsetzung des aromatischen Amins mit dem entsprechenden aktivierten Harnstoff bzw. Carbodiimid im Fall trisubstituierter GFA hergestellt werden. In Abbildung 2.6 sind Beispiele für Benzol-basierte GFA mit verschiedenen Guanidinogruppen zu sehen.

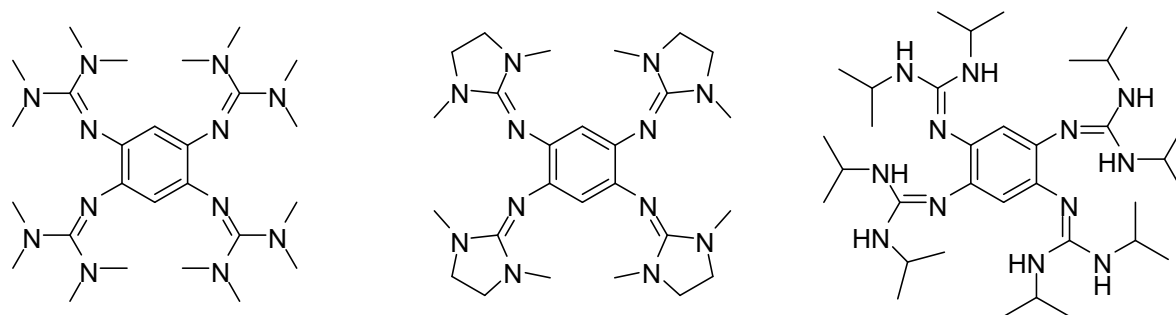


Abbildung 2.6: Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) mit verschieden substituierten Guanidinen.

Im Allgemeinen sind die Auswirkungen auf das Redoxpotential durch eine Variation der Guanidinosubstituenten eher gering.^[13] Durch ihre zusätzliche NH-Funktion ergibt sich jedoch für die GFA mit trisubstituierten Guanidinen eine veränderte Reaktivität. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken über die NH-Gruppen kann in Übergangsmetallkomplexen die Struktur zweikerniger Komplexe stabilisiert werden.^[41] Außerdem konnte die reversible Bildung von wasserstoffverbrückten Aggregaten in Abhängigkeit vom Oxidationszustand der GFA beobachtet werden, die z. B. als Redoxschalter genutzt werden kann.^[43] Ferner gelang auch die Synthese von Komplexen, bei denen die NH-Gruppe deprotoniert und anschließend über das Amido-Stickstoffatom an Palladium bindet.^[99] Die Möglichkeit zur Deprotonierung

der NH-Gruppe in den entsprechenden GFA wurde auch bei der Synthese fluoreszierender di- und tetranuklearer Zinkguanidinatkomplexe ausgenutzt, die durch Reaktion von Dimethylzink und dem entsprechenden Guanidin-Hybridliganden unter Abspaltung von Methan hergestellt werden können.^[42] Beispiele hierfür sind in Abbildung 2.7 gezeigt.

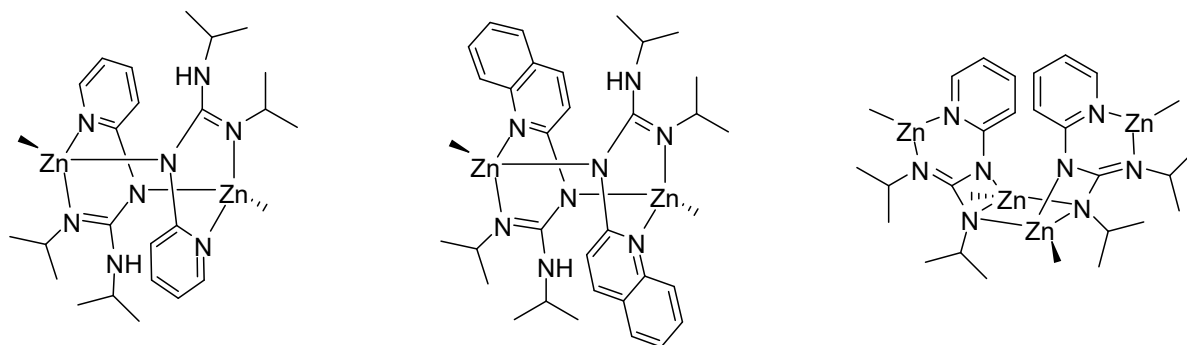


Abbildung 2.7: In der Arbeitsgruppe *Himmel* synthetisierte fluoreszierende di- und tetranukleare Zinkguanidinatkomplexe mit Guanidin-Hybrid-Liganden.^[42]

Die Modifikation der GFA durch eine elektrophile aromatische Substitution ermöglicht es, direkt den Energieabstand zwischen HOMO und LUMO zu steuern. Für das *ttmgb* konnten durch Reaktion des GFA mit NO_2BF_4 Nitrosubstituenten eingeführt werden.^[12] Durch Umsetzung mit *N*-X-Succinimiden ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und anschließender Reduktion mit Hydrazin konnten entsprechende halogensubstituierte *ttmgb*-Derivate synthetisiert werden (s. Abbildung 2.8).^{[12],[100]} Die Elektronendonorstärke nimmt dabei in der Reihenfolge $\text{H} > \text{I} > \text{Cl} \approx \text{Br} > \text{NO}_2$ ab, was sich in einem steigenden Redoxpotential äußert. Quantenchemische Rechnungen ergaben, dass die Substitution die Lage der HOMO-Energien nur geringfügig beeinflussen, während die LUMO energetisch stark abgesenkt werden und somit der HOMO-LUMO-Abstand kleiner wird. Dies wird auch durch die unterschiedlichen Farben der *ttmgb*-Derivate deutlich. In der Folge gelang auch die Darstellung von chlor- bzw. bromsubstituierten Derivaten des GFA mit Pyridinkern (s. Abbildung 2.8).^[101]

Neben der aromatischen Substitution bereits bekannter GFA können bestimmte Substituenten auch durch angepasste Synthesepaltung eingeführt werden. So konnte ein triisopropylsilylgeschütztes Acetylen-Derivat von *ttmgb* synthetisiert werden, das interessante Fluoreszenzeigenschaften besitzt und darüber hinaus durch Entfernung der TIPS-Schutzgruppen weiter funktionalisiert werden kann (s. Abbildung 2.8).^[101] Ebenso gelang die Synthese eines Hexakis(guanidino)benzols, das aus der Hexakis(amino)benzol-Vorläuferverbindung hergestellt wurde.^[95]

Einen völlig neuen Ansatz zur Funktionalisierung von guanidinofunktionalisierten Aromaten verfolgten *Himmel et al.* mit der Synthese von redoxaktiven bisguanidinofunktionalisierten

Dioxolenen, die gemäß der ursprünglichen Definition genaugenommen nicht mehr zur Stoffklasse der GFA gehören.^{[102],[103],[104]} Bei den Vertretern dieser Stoffklasse liegen zwei verschiedene Koordinationsstellen vor, da die Guanidinoeinheiten und die Sauerstoffgruppen jeweils in *ortho*-Position zueinander stehen, sodass sowohl GFA- als auch Dioxoleneigenschaften verfügbar sind. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsstellen gelang die Synthese heterobinuklearer Cu-Pd-Komplexe, bei denen gemäß des HSAB-Prinzips das weichere Pd(II) an die elektronenreichere und damit stärker delokalisierte Guanidinoseite bindet, während das härtere Cu(II) an die härteren Sauerstoffatome koordiniert (s. Abbildung 2.9).^[104]

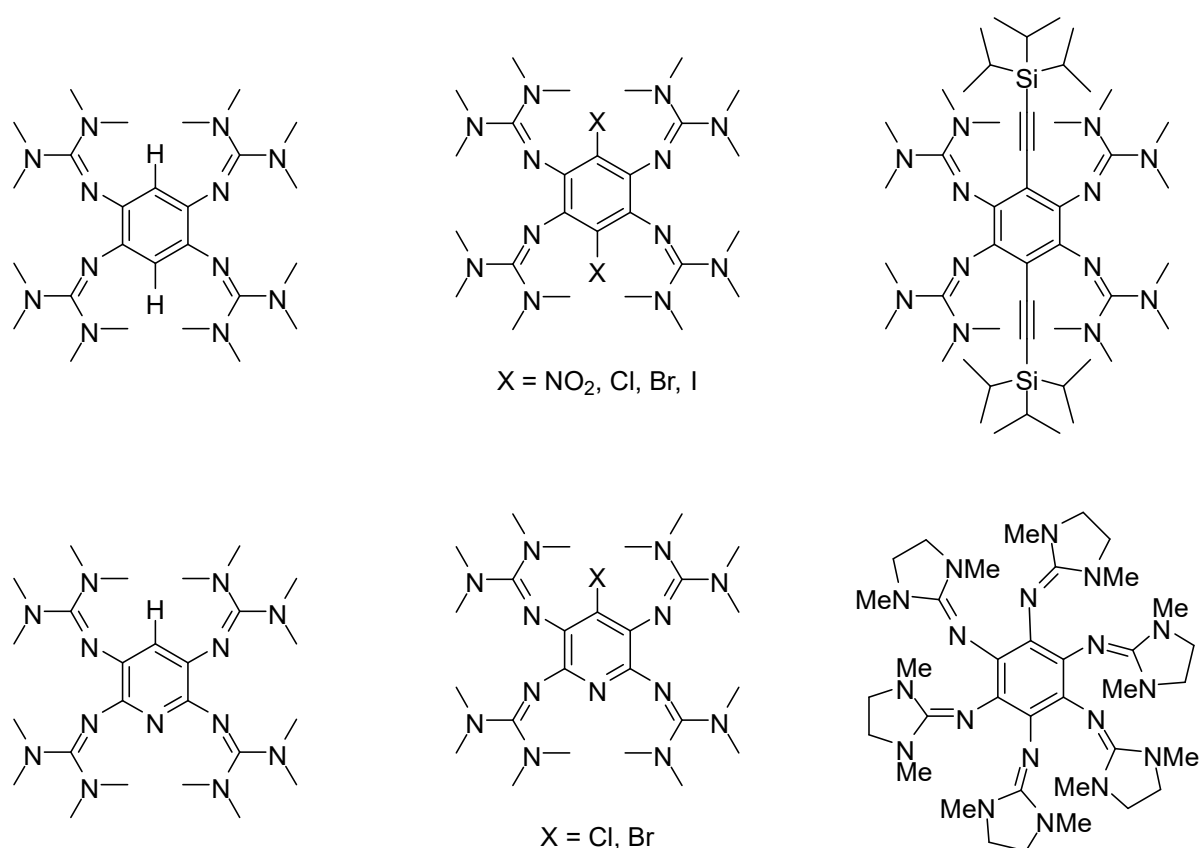


Abbildung 2.8: Modifikation guanidinofunktionalisierter Aromaten durch Substitution am Aromaten.

Nachdem bisher hauptsächlich die Synthesen bzw. Modifikationen von GFA-Liganden betrachtet wurden, soll im Folgenden auf die Koordinationschemie der GFA-Liganden eingegangen werden. Prinzipiell eignen sich die redoxaktiven GFA wegen ihres Elektronenreichtums, der zu einem weichen Charakter der Liganden führt, zur Koordination an (späte) Übergangsmetalle. Hierbei erfolgt die Bindung an ein Metall aufgrund *ortho*-ständiger Guanidinogruppen κ^2 -verbrückend, wobei starke σ - und π -Bindungsanteile vorliegen. Im Laufe der Jahre konnten zahlreiche binukleare Co^{[77],[105]}-, Ni^{[77],[105]}-, Pd^{[41],[106]}-

Pt^{[107],[108]}-, Cu^{[109],[110],[111]}-, Ag^{[112],[113],[114]}- und Zn^{[41],[111]}-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Der Fokus lag dabei auf der Synthese von Kupferkomplexen. Es zeigte sich, dass die Reaktion der GFA mit Cu(I)-Salzen zu Komplexen mit trigonal planar koordinierten Kupferatomen mit neutralem Liganden führt. Dagegen resultieren aus der Umsetzung mit Cu(II)-Salzen unterschiedliche Produkte, bei denen das Kupfer jeweils (verzerrt) quadratisch planar koordiniert ist. Während bei der Reaktion mit Cu(OAc)₂ Komplexe mit neutralem GFA erhalten werden,^{[110],[111]} können mit Cu(NO₃)₂ je nach Reaktionsbedingungen Komplexe mit neutralem, einfach oxidiertem und zweifach oxidiertem GFA hergestellt werden.^[115] Eine zweifache Oxidation der GFA-Liganden tritt auch bei der Umsetzung von Kupfer(II)-salzen mit schwach koordinierenden Anionen auf.^[107] Werden weiche Bromido-Liganden anstelle der härteren Acetato-Liganden verwendet, so führt dies durch einen intramolekularen Elektronentransfer zu einem diamagnetischen Cu^I-GFA²⁺-Cu^I Komplex, wie es für den GFA mit Naphthalin als aromatischen Grundkörper beobachtet wurde.^[111] Die Darstellung gemischtvalenter Cu^I/Cu^{II}-GFA-Komplexe der Form Cu^I-GFA⁰-Cu^{II} durch einfache Oxidation oder Reduktion der entsprechenden Cu^I- bzw. Cu^{II}-Komplexe gelang bislang nicht. Jedoch konnte ein gemischtvalenter Kupferkomplex mit Hilfe des phenazinbasierten GFA dargestellt werden. Während an die Phenazin-Stickstoffatome Cu^I-Ionen koordinieren, sind an die Guanidinogruppen zwei Cu^{II}-Metallzentren gebunden (s. Abbildung 2.9).^[116] Dieser Komplex zeigt ebenso wie der nicht komplexierte Ligand fluoreszierende Eigenschaften, welche genauer untersucht wurden. Dabei ergab sich, dass die Lage der Fluoreszenzbande des Liganden abhängig vom Lösungsmittel ist.^[11] Koordination von Zink führt ebenfalls zu einer Verschiebung des Fluoreszenzmaximums. Gleichzeitig nimmt die Quantenausbeute durch die Zinkkoordination in Acetonitril deutlich zu.^[11]

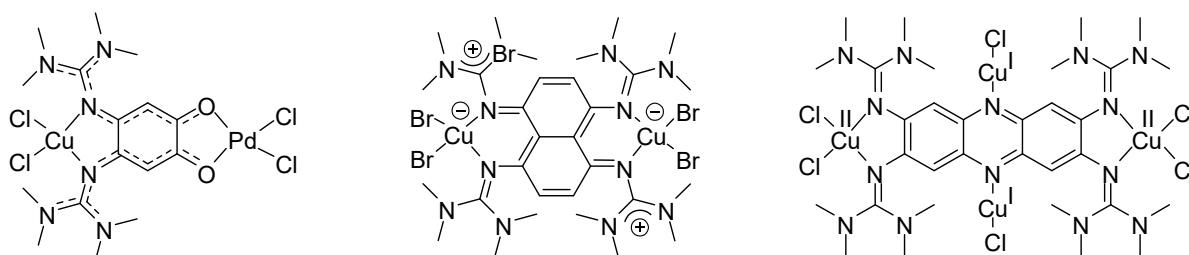


Abbildung 2.9: Heterobinuklearer Cu-Pd-Komplex des Bisguanidino-*o*-Benzochinons (links), diamagnetischer Kupferkomplex (Mitte) und gemischtvalenter Kupferkomplex des Phenazins (rechts).

2.2 Naphthyridine

2.2.1 Allgemeines

Bei der Stoffklasse der Naphthyridine handelt es sich um heteroaromatische Bicyklen, bei denen zwei Pyridinringe über zwei benachbarte Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Der Begriff *Naphthyridin* geht auf *Arnold Reissert* zurück, der mit Octahydro-1,8-naphthyridin das erste Naphthyridinderivat bereits im Jahr 1893 synthetisierte.^[117] Neben der von *Reissert* vorgeschlagenen Nomenklatur für diese Stoffklasse sind in der Literatur auch die Bezeichnungen Diazanaphthalin, Benzodiazin oder Pyridopyridin zu finden, die jedoch weniger gebräuchlich sind. Insgesamt existieren sechs Isomere des Naphthyridins (s. Abbildung 2.10). Alle unsubstituierten Naphthyridine sind planar mit Ausnahme des 1,8-Naphthyridins, das aufgrund der Abstoßung der freien Elektronenpaare an den beiden benachbarten Stickstoffatomen zwei zueinander verdrehte Sechsringe aufweist. Im Vergleich zu Chinolin (1-Azanaphthalin, $pK_s = 4.94$) und Isochinolin (2-Azanaphthalin, $pK_s = 5.40$) sind die Naphthyridinisomere die schwächeren Basen ($pK_s = 2.91-3.78$).^[118] Der Grund dafür ist, dass ein weiteres Stickstoffatom im Bicyklus einen elektronenziehenden Effekt ausübt. Mit 1,5-Naphthyridin^[119] und 1,8-Naphthyridin^[120] wurden die ersten beiden nicht substituierten Naphthyridine erst 1927 synthetisiert. Es folgten 1,6-Naphthyridin^[121], 1,7-Naphthyridin^[122] und 2,7-Naphthyridin^[123] im Jahr 1958 sowie 2,6-Naphthyridin^{[124],[125]} 1965.

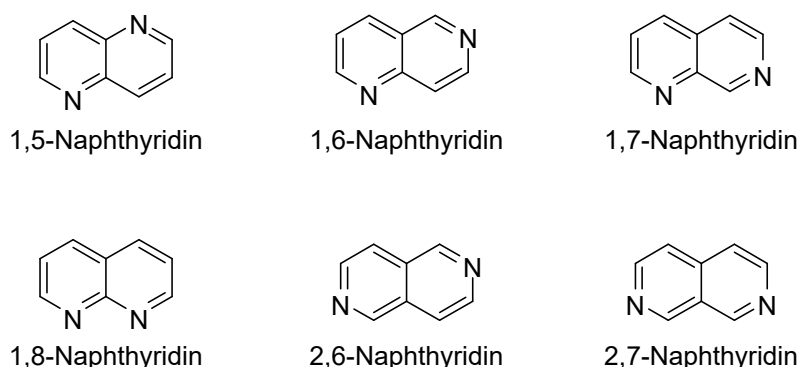


Abbildung 2.10: Die sechs Isomere des Naphthyridins.

Besonderes Interesse unter den Isomeren des Naphthyridins erweckt das 1,8-Naphthyridin, da dieses Strukturmotiv in vielen biologisch aktiven Substanzen zu finden ist. Eine zentrale Rolle in der Chemie des 1,8-Naphthyridins nimmt die Entdeckung der Nalidixinsäure (1-Ethyl-7-methyl-4-oxo-1,4-dihydro-1,8-naphthyridin-3-carbonsäure, Abbildung 2.11) durch *Leshner et al.* ein.^[126] Dabei handelt es sich um ein Antibiotikum, das gegen sogenannte Gram-negative Bakterien bei Harnwegsinfektionen eingesetzt wird. Diese Entdeckung war Ausgangspunkt für zahlreiche weitere Derivate des 1,8-Naphthyridins, die in der Folge

synthetisiert und auf ihre therapeutische Eignung untersucht wurden. Die Wirkungsweisen und Anwendungen sind dabei sehr vielfältig: neben der bereits erwähnten antimikrobiellen Wirkung sind 1,8-Naphthyridinderivate bekannt, die antiviral, z. B. gegen HIV^[127] und Hepatitis-C^[128], entzündungshemmend^[129] (s. Abbildung 2.11) und anti-allergisch^[130] wirken. Darüber hinaus werden 1,8-Naphthyridinderivate auch gegen Malaria^[131], Krebs^[132], Tuberkulose^[133] und Alzheimer^[134] eingesetzt.

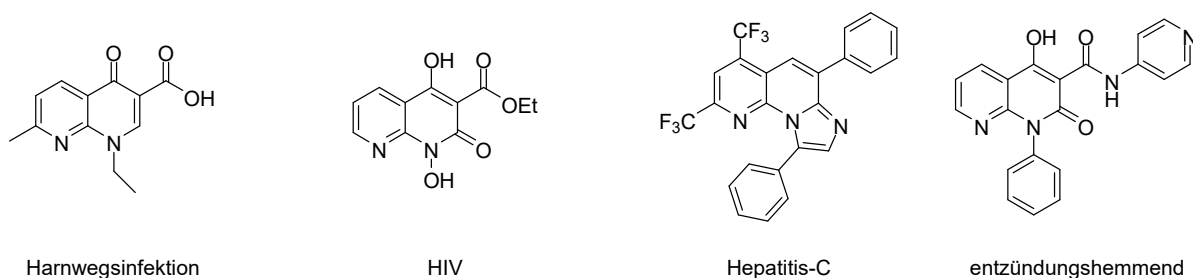


Abbildung 2.11: Biologisch aktive Naphthyridine.

Durch die Einführung geeigneter Substituenten können 1,8-Naphthyridine auch als Wasserstoffbrücken-Donor-Akzeptor-Moleküle fungieren. Dies ist insofern von Bedeutung, da viele biologische Erkennungsprozesse in Enzymen oder auch die DNA-Basenpaarung über eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken ablaufen. Beispiele für 1,8-Naphthyridine, die solche Wasserstoffbrücken ausbilden, sind in Abbildung 2.12 gezeigt.^{[135],[136]}

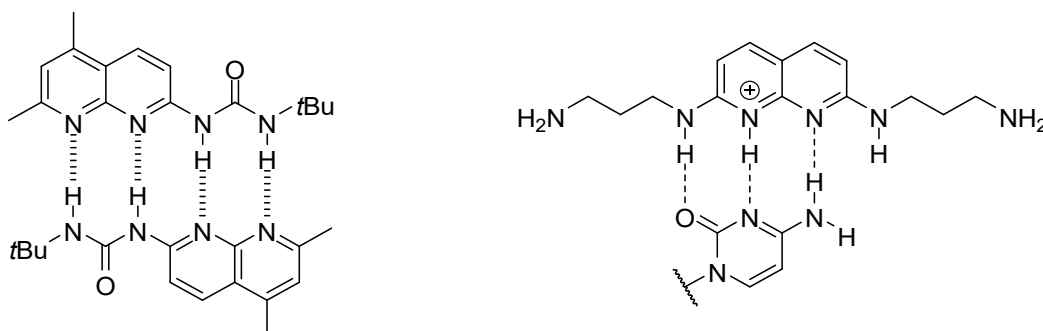
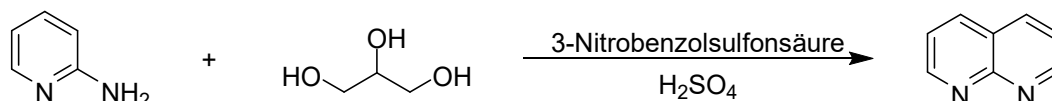


Abbildung 2.12: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bei 1,8-Naphthyridinen: Dimerisierung^[135] und Bindung an einen DNA-Strang^[136].

2.2.2 Synthese der Naphthyridine

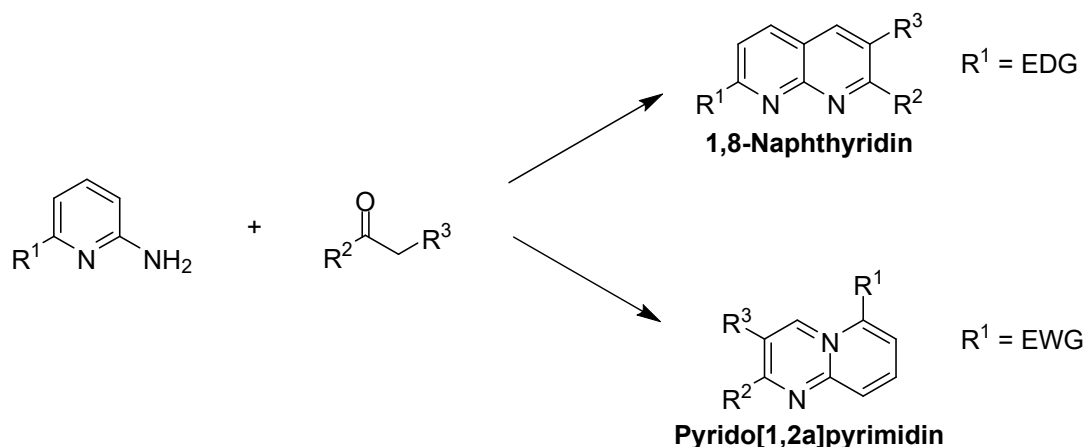
Die Herstellung der Naphthyridine und ihrer Derivate erfolgt hauptsächlich über Cyclisierungsreaktionen, die häufig auf die Chemie des zuvor entdeckten und synthetisierten Chinolins (1-Azanaphthalin) und seiner Derivate zurückgeht. Ausgangsverbindungen für die Synthese der Naphthyridine sind ihre entsprechenden Aminopyridine, die in der Regel

synthetisch relativ leicht zugänglich sind. So wurde das 1,5-Naphthyridin-Isomer durch eine *Skraup*-Synthese aus 3-Aminopyridin hergestellt.^[119] Während das unsubstituierte 1,8-Naphthyridin ursprünglich aus 2,4-Dichlorido-1,8-naphthyridin durch katalytische Hydrierung in Anwesenheit von Palladium hergestellt wurde^[120], sind heute zahlreiche Varianten bekannt, um 1,8-Naphthyridin^{[137],[138]} direkt aus 2-Aminopyridin mit Hilfe einer *Skraup*-Synthese herzustellen (s. Schema 2.5).



Schema 2.5: Synthese von 1,8-Naphthyridin nach *Paudler* und *Kress*.^[137]

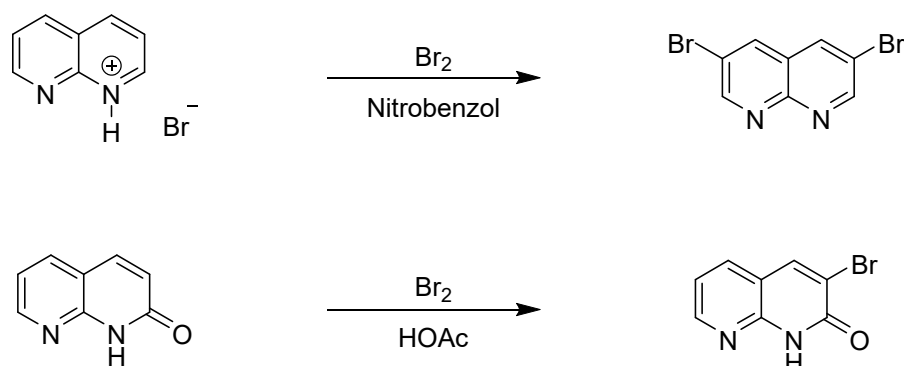
Beim Versuch Derivate des 1,8-Naphthyridins aus 2-Aminopyridinen herzustellen, zeigte sich, dass i. d. R. nicht der Ringschluss in 3-Position unter Bildung des entsprechenden Naphthyridins eintritt, sondern der Ringschluss in 1-Position als Konkurrenzreaktion stattfindet und damit das entsprechende Pyrido[1,2-a]pyrimidin gebildet wird.^{[139],[140]} Die Reaktion zum Naphthyridin wird lediglich bei 2-Aminopyridinen beobachtet, die in 6-Position einen elektronenschiebenden Substituenten besitzen (s. Schema 2.6), wie z. B. 2,6-Diaminopyridin, das zu 2-Amino-1,8-naphthyridinen reagiert.



Schema 2.6: Mögliche Ringschlussreaktionen substituierter 2-Aminopyridine.

Neben der *Skraup*-Synthese, bei der 2-Aminopyridine und α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone als Substrat dienen, können 1,8-Naphthyridine auch durch Reaktion von 2-Aminopyridin-3-carbaldehyd mit β -Ketoestern in einer *Friedländer*-Synthese dargestellt werden.^[141] Die biologisch aktiven 1,8-Naphthyridin-3-carbonsäuren (s. Kapitel 2.2.1) sind durch Kondensation von 2-Aminopyridinen mit Diethylethoxymethylenmalonaten zugänglich.^[142]

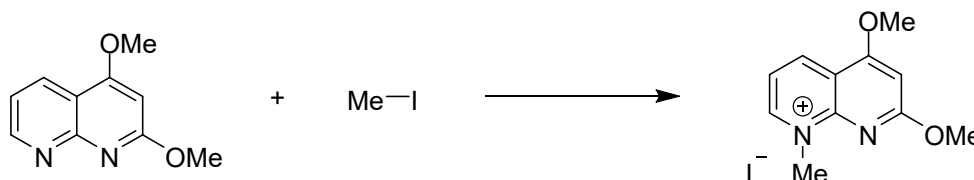
Die Funktionalisierung von Naphthyridinen kann entweder direkt beim Aufbau des Ringsystems durch Einführen der entsprechenden funktionellen Gruppen geschehen oder durch geeignete Substitutionsreaktionen am bicyklischen Aromaten. Durch den induktiven Effekten, den die beiden Stickstoffatome ausüben, werden die *ortho*- und *para*-Positionen für die nukleophile Substitution aktiviert, während die *meta*-Position für elektrophile Substitutionen bevorzugt ist. Da es sich bei den unsubstituierten Naphthyridinen um Verbindungen mit einem Elektronenmangel handelt, sind diese gegenüber nukleophilen Angriffen stark aktiviert und bezüglich elektrophiler Substitutionen stark desaktiviert.^[143] Trotzdem können elektrophile Substitutionen in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden (s. Schema 2.7 oben). So kann beispielsweise aus 1,8-Naphthyridin mit elementarem Brom in Anwesenheit von HBr 3,6-Dibrom-1,8-naphthyridin hergestellt werden. Elektronenschiebende Gruppen begünstigen die elektrophile Reaktion, so dass die Reaktionen unter mildereren Bedingungen ablaufen können, wie es z. B. bei der Bromierung der 1,8-Naphthyridin-2-one der Fall ist (s. Schema 2.7 unten).^[143]



Schema 2.7: Beispiele für elektrophile Reaktionen von 1,8-Naphthyridinderivaten.

Von synthetischer Bedeutung sind 2-Amino-1,8-naphthyridine, da diese Ausgangspunkt für viele wichtige Funktionalisierungen sind. Die Darstellung der 2-Amino-1,8-naphthyridinderivate erfolgt über die jeweiligen 2,6-Aminopyridinderivate oder direkt aus dem unsubstituierten 1,8-Naphthyridin durch eine *Tschitschibabin*-Reaktion.^[144] Ausgehend von den 2-Amino-1,8-naphthyridinen können durch Reaktion mit salpetriger Säure die entsprechenden 2-Hydroxyl-1,8-naphthyridine hergestellt werden.^[145] Diese können wiederum mit POCl₃ und/oder PCl₅ in die entsprechen Chloridverbindungen überführt werden.^{[146],[147]} Aus den Chloridverbindungen können dann Amine^[136], Hydrazine^[148] oder Ether^[149] dargestellt werden. Außerdem können auch palladiumkatalysiert neue Kohlenstoffbindungen geknüpft werden.^[150] Die katalytische Hydrierung von Naphthyridinen mit Wasserstoff führt zu Tetrahydroderivaten, während durch Reaktion mit Ethanol und Natrium eine Reduktion zum Decahydronaphthyridin möglich ist.^[151] Außer mit den bereits

vorgestellten Substitutionsreaktionen am aromatischen Kohlenstoffgerüst können Naphthyridine auch über die beiden Stickstoffatome funktionalisiert werden. Eine Möglichkeit ist dabei die Reaktion mit Alkylhalogenverbindungen oder Methylierungsreagenzien, wie z. B. Methylsulfat oder Methylperchlorat, wobei quartäre Salze gebildet werden. So reagiert 2,4-Dimethoxy-1,8-naphthyridin mit Methyljodid zum entsprechenden quartären Naphthyridinderivat, wobei die Methylierung ausschließlich in 8-Position stattfindet (s. Schema 2.8).^[152]



Schema 2.8: Reaktion eines 1,8-Naphthyridinderivats zur quartären Naphthyridinverbindung.

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung der Naphthyridin-Stickstoffatome ist die Synthese von *N*-Oxiden. Analog zum Pyridin können die *N*-Oxide der Naphthyridine auch durch Reaktion mit H₂O₂ oder Persäuren hergestellt werden.^[153]

2.2.3 Koordinationschemie der Naphthyridine

Während die Synthese und Derivatisierung von Naphthyridinen bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts erforscht wird, fand die Koordinationschemie dieser Stoffgruppe zunächst wenig Beachtung, bevor sie Mitte des 20. Jahrhunderts in den Fokus der Forschung rückte. Erst zu diesem Zeitpunkt wurde die Stoffgruppe der Naphthyridine bezüglich ihrer Eignung als Liganden zur Komplexierung von Übergangsmetallen näher untersucht. Die Koordination der Naphthyridine an Metallzentren erfolgt dabei über die Stickstoffatome. Die unsubstituierten Naphthyridine können als monodentate Liganden fungieren, jedoch sind in der Literatur nur wenige Komplexe der sechs Isomere bekannt. Eine Ausnahme bildet das 1,8-Naphthyridin (napy), da sich hier die beiden Stickstoffatome in Nachbarschaft zueinander befinden und damit im Gegensatz zu den anderen Isomeren auch eine bidentate Bindung an ein Metallzentrum möglich ist. In Abbildung 2.13 sind die verschiedenen Koordinationsmodi des 1,8-Naphthyridins dargestellt. Es sind die mononuklearen Komplexe [M(napy)₄](ClO₄)₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd)^[154] und [M(napy)₂](NO₃)₂ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)^[155] bekannt. Darüber hinaus sind für das 1,8-Naphthyridin auch dinukleare Verbindungen des Typs [M₂(napy)₂](ClO₄)₂ (M = Cu, Ag)^[156] sowie der Komplex [Ag₂(napy)₂](NO₃)₂^[157] bekannt. Durch die vorgegebene Geometrie des Liganden können bei binuklearen

Komplexen Abstände zwischen den beiden Metallzentren erreicht werden, die sowohl kleiner als die van-der-Waals-Abstände als auch die Abstände im metallischen Festkörper sind. Damit sind prinzipiell Metall-Metall Wechselwirkungen denkbar. Beispielsweise betragen die Cu-Cu bzw. Ag-Ag Abstände für die Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{napy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ag}_2(\text{napy})_2](\text{ClO}_4)_2$ 2.50 Å bzw. 2.74 Å, während im metallischen Festkörper die Abstände 2.56 Å (Cu) bzw. 2.89 Å (Ag) betragen.^[156] Der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{napy})_2](\text{ClO}_4)_2$ reagiert nicht mit O_2 , bildet aber Komplexe mit CO, Ethen und Ethin, die jeweils reversibel gebunden werden.

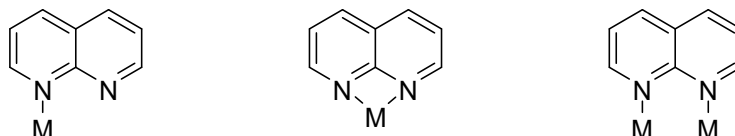


Abbildung 2.13: Bindungsmodi von 1,8-Naphthyridin: monodentat (links), bidentat (Mitte) und binuklear (rechts).

Gatteschi et al. gelang die Darstellung eines gemischtvalenten binuklearen Kupferkomplexes (s. Abbildung 2.14), bei dem beide Kupferzentren chemisch äquivalent sind, so dass die mittlere Oxidationsstufe mit +1.5 angegeben werden kann.^[158] Der Cu-Cu Abstand beträgt in diesem Komplex 2.38 Å. Ein weiteres Beispiel für einen gemischtvalenten Kupferkomplex, bei dem die Kupferatome unsymmetrisch koordiniert sind, stammt von *He et al.* und ist in Abbildung 2.14 gezeigt.^[159] Darüber hinaus sind auch gemischvalente Ni-Komplexe des Typs $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{X}_2]\text{Y}$ (X = Halogen, NCS, NO_3 ; Y = PF_6 , BPh_4) bekannt.^[160]

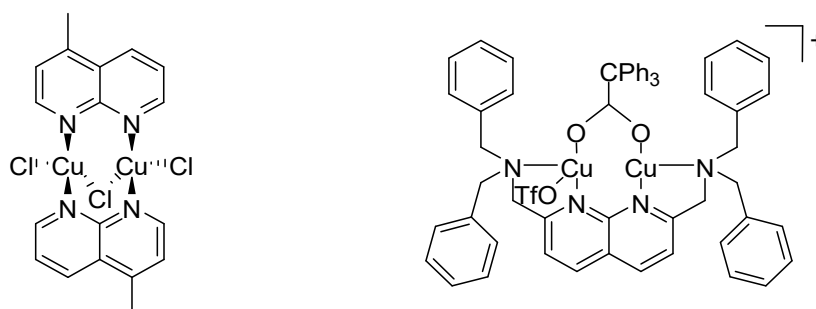


Abbildung 2.14: Gemischtvalente Kupferkomplexe mit Naphthyridin-Liganden.

Neben den bereits erwähnten Komplexen gibt es eine Reihe von zweikernigen Übergangsmetallkomplexen, die zur Katalyse in der organischen Chemie eingesetzt werden. Die meisten dieser Komplexe besitzen ein 1,8-Naphthyridin-Grundgerüst, das die Verbrückung zweier Metalle aufgrund der vorgegebenen Geometrie ermöglicht. Die räumliche Nähe führt zu sehr kurzen Metall-Metall Bindungen, wie es beispielsweise in den Systemen von *Das et al.* der Fall ist (s. Abbildung 2.15). Die gezeigten Komplexe werden als Katalysatoren für die Heck- und Suzuki-Kupplung (Pd), die Cyclopropanierung von Olefinen (Cu) sowie die

Olefinierung von Aldehyden (Ru) eingesetzt. Die Metall-Metall Abstände in den Kristallstrukturen betragen 2.459 Å (Cu-Cu)^[161], 2.395 Å (Pd-Pd)^[162] und 2.583 Å (Ru-Ru)^[162] und sind damit deutlich kürzer als der jeweilige van-der-Waals-Radius.

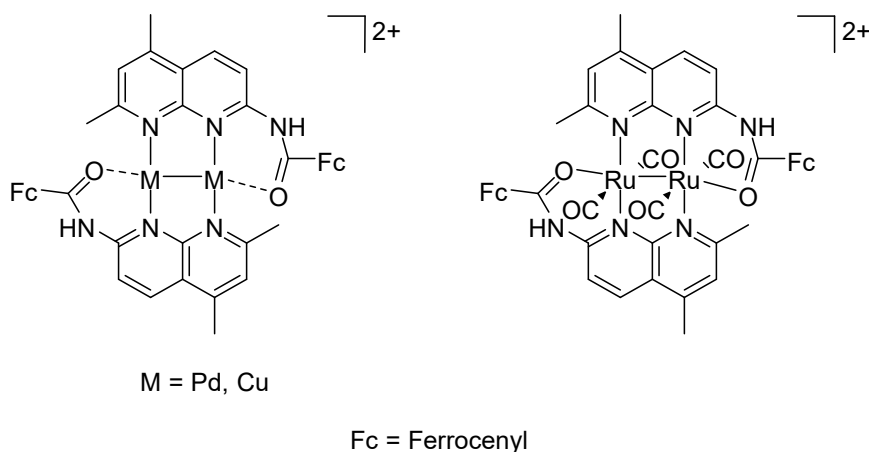


Abbildung 2.15: Naphthyridin-basierte Katalysatoren für die Heck- und Suzuki-Reaktion (Pd), die Cyclopropanierung von Olefinen (Cu) sowie die Olefinierung von Aldehyden (Ru).

Der Einsatz der Naphthyridinkomplexe als Katalysatoren ist nicht nur auf Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre beschränkt, sondern kann auch in bestimmten Fällen in Anwesenheit von O₂^[163] und sogar unter aeroben Bedingungen^[164] stattfinden. So gelang *Dutta et al.* die Synthese eines binuklearen Kupferkomplexes (s. Abbildung 2.16) mit dem Alkohole oxidiert und anschließend mit Aminen zu Iminen umgesetzt werden können.^[164]

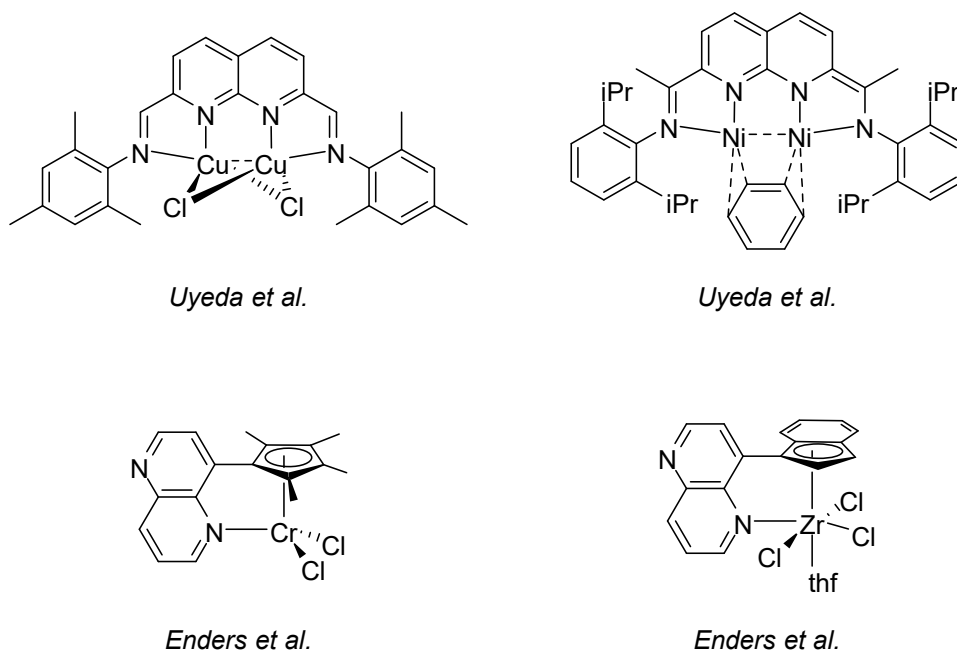


Abbildung 2.16: Katalysatoren mit Naphthyridin-Rückgrat.

Mit der Synthese von Dinickel(I)-naphthyridindiimin Komplexen entwickelten *Uyeda et al.* sehr vielseitige Katalysatoren (s. Abbildung 2.16, oben), welche die Hydrosilylierung von Doppel- und Dreifachbindungen^[165], die reduktive Cyclopropanierung von Alkenen^[166] und die reduktive Transferreaktion von Vinyliden^[167] katalysieren. *Enders et al.* gelang die Herstellung verschiedener 1,5-Naphthyridin-Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen (s. Abbildung 2.16, unten).^{[168],[169]}

Die Koordinationschemie der Naphthyridine in Komplexen mit mehr als zwei Metallzentren wird im Kapitel 2.3.1 vorgestellt. Fluoreszierende Naphthyridin-Verbindungen sind Gegenstand in Kapitel 2.4.

2.3 Mehrkernige Komplexe

2.3.1 Ausgedehnte Metallatomketten

Mehrkernige Komplexverbindungen sind von großer Bedeutung in der synthetischen Chemie, da die Anwesenheit mehrerer Metallzentren zu einer gegenüber mononuklearen Koordinationsverbindung veränderten Reaktivität führen kann. Damit können neue Reaktionswege beschritten und als Folge davon auch neue Reaktionsprodukte synthetisiert werden, die mit mononuklearen Verbindungen nicht zugänglich sind. Von besonderem Interesse sind dabei mehrkernige Verbindungen, bei denen drei oder mehr Metallatome linear angeordnet sind. Diese werden als so genannte ausgedehnte Metallatomketten (*engl.: extended metal atom chains*, EMAC) bezeichnet.^[170] Voraussetzung für die Synthese von solchen ausgedehnten Metallatomketten sind mehrzählige Chelatliganden, welche durch die Geometrie ihres (aromatischen) Rückgrats eine Präorganisation aufweisen, die eindimensionale Metallketten ermöglicht. Aufgrund dieser kettenförmigen Anordnung zeigen EMAC häufig bemerkenswerte elektronische, optische und/oder magnetische Eigenschaften. Großes Anwendungspotential besitzen EMAC als molekulare Drähte, die z. B. in Nanotransistoren verbaut werden können. Der Vorteil von solchen molekularen Drähten liegt darin, dass die Liganden senkrecht zur Leitungsrichtung isolieren, so dass ein unerwünschter Elektronenfluss in dieser Richtung nicht stattfindet, wie es bei rein organischen Leitern mit konjugierten π -Systemen der Fall ist. Daher können EMAC in großer räumlicher Nähe zueinander in Nanobauteilen angeordnet werden. *Peng et al.* gelang 2010 die Synthese des kleinsten molekularen Drahtes, der auf EMAC basiert (s. Abbildung 2.17).^[2]

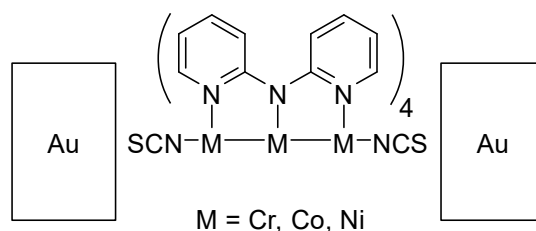


Abbildung 2.17: Molekularer Draht basierend auf einer ausgedehnten Metallatomkette (EMAC) mit Au-Elektroden.

Seit Beginn der 1990er Jahre haben vor allem die beiden Gruppen um *Frank Albert Cotton* und *Shie-Ming Peng* viele wichtige Beiträge im Bereich EMAC geliefert. Als einer der ersten Liganden zur Synthese von trinuklearen EMAC wurde Bis(2-pyridyl)amin (dpa) verwendet. Damit wurden Komplexe des Typs $[M_3(dpa)_4Cl_2]$ ($M = Cr^{[171]}$, $Co^{[172],[173]}$, $Ni^{[174]}$, $Cu^{[175]}$) erhalten. Obwohl für die verschiedenen Übergangsmetalle Komplexe mit gleicher Summenformel vorliegen, unterscheiden sich die einzelnen Metallketten hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur erheblich voneinander. So ist die vorliegende elektronische Struktur für $[Cr_3(dpa)_4Cl_2]$ und $[Co_3(dpa)_4Cl_2]$ davon abhängig, unter welchen Bedingungen das Produkt kristallisiert wurde.^[176] Im $[Cu_3(dpa)_4Cl_2]$ Komplex liegen symmetrische Cu-Cu-Abstände (2.47 Å) vor, wobei die Cu^{2+} -Zentren anti-ferromagnetisch miteinander koppeln.^[175] Die Einelektronenoxidation des Komplexes führt zur Entfernung eines Elektrons vom zentralen Cu-Atom, das nun eine d^8 Valenzelektronenkonfiguration aufweist und in Folge dessen quadratisch planar koordiniert wird. Durch die höhere Ladung des zentralen Cu-Atoms kommt es zu elektrostatischen Abstoßungen mit den äußeren Cu-Atomen und damit zu einer Verlängerung der Cu-Cu-Abstände auf 2.51 Å.^[174] Der $[Ni_3(dpa)_4Cl_2]$ Komplex weist ähnlich zum Kupferkomplex symmetrische Metall-Metall-Abstände (2.43 Å) auf, jedoch ist das zentrale Ni-Atom quadratisch planar koordiniert und damit diamagnetisch, während die beiden terminalen Ni-Atome zwei ungepaarte Elektronen besitzen.^[177] Die Einelektronenoxidation führt im Komplex $[Ni_3(dpa)_4Cl_2]$ zu einer Elektronendelokalisation und damit einhergehend zu einer signifikanten Verkürzung der Ni-Ni-Abstände auf 2.28 Å durch Ausbildung von attraktiven Ni-Ni-Wechselwirkungen.^[174]

Peng et al. zeigten, dass mit dem anionischen dpa-Liganden auch heteronukleare Komplexe synthetisiert werden können. So gelang 2007 die Synthese und Charakterisierung des Komplexes $[Co_2Pd(dpa)_4Cl_2]$ ^[178], in welchem die beiden terminalen pyridingebundenen Co^{II} Ionen schwach mit dem zentralen diamagnetischen Pd-Ion wechselwirken, welches in einer quadratisch planaren Koordinationsgeometrie an die Amido-Stickstoffdonoren gebunden ist (s. Abbildung 2.18). Im gleichen Jahr wurden zwei weitere heteronukleare Komplexe mit $[Cu_2M(dpa)_4Cl_2]$ (mit $M = Pd, Pt$) von *Peng et al.* vorgestellt.^[179] Im Vergleich zu dem

homonuklearen Kupferkomplex bewirkt das zentrale Pd Ion, dass die magnetische Kopplung zwischen den terminalen Kupferatomen nur noch schwach anti-ferromagnetisch ist. Eine metallische Bindung konnte nicht beobachtet werden. Ebenfalls von *Peng et al.* konnten die asymmetrischen heterotrinnuklearen Komplexe $[\text{CuCuPd}(\text{npa})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$ und $[\text{CuCuPt}(\text{npa})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$ mit dem naphthyridinbasierten monoanionischen Liganden 1,8-Naphthyridyl-*N*-phenyl-2-amin (npa) synthetisiert werden (s. Abbildung 2.18).^[180] Bei beiden Komplexen koordinieren die Kupferatome an die Naphthyridin-Stickstoffatome, während das Pd- bzw. Pt-Atom an das Amido-Stickstoffatom bindet. Zwischen den Cu-Atomen wurde eine starke anti-ferromagnetische Kopplung festgestellt, die über die Naphthyridin-Stickstoffatome durch den Raum erfolgt. Aufgrund der energetischen Barriere zwischen den 3d Orbitalen des Kupfers und den 4d Orbitalen des Palladiums bzw. den 5d Orbitalen des Platins können Elektronen in der Kette nur in eine Richtung fließen, weshalb sich die beiden Komplexe als elektrische Gleichrichter eignen.^[180]

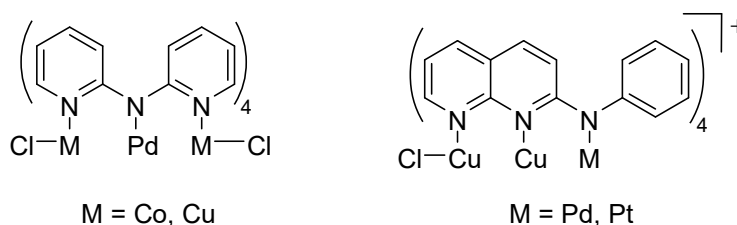


Abbildung 2.18: Symmetrische und asymmetrische heteronukleare EMAC.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Synthese von EMAC ist die Länge der Metallatomkette. Nachdem zunächst hauptsächlich trinukleare Ketten hergestellt und untersucht wurden, beschäftigten sich neuere Veröffentlichungen mit der Synthese und Charakterisierung von längeren Metallatomketten. Ausgehend vom ursprünglich verwendeten Bis(2-pyridyl)amin-Liganden entwickelte die Gruppe um *Peng* eine Reihe mehrzähliger Stickstoffliganden (s. Abbildung 2.19). Zunächst wurde mit einer Serie von oligo- α -Pyridylaminen die entsprechenden Übergangsmetall EMAC (insbesondere Ni und Cr) hergestellt und untersucht.^[181] Mit diesem Ligandentypen sind jedoch nur Ketten mit maximal neun Metallzentren (Ni_9^{18+}) synthetisch zugänglich, sodass für die Synthese längererkettiger EMAC modifizierte Liganden notwendig sind. Aus diesem Grund ersetzten *Peng et al.* die Pyridylgruppen durch andere Stickstoffheterozyklen wie z. B. Pyrazin-^[182] und Naphthyridin-^[183] (s. Abbildung 2.19). Durch die Substitution der Pyridylgruppen im dpa-Liganden mit 1,8-Naphthyridingruppen konnte ein erster ausschließlich naphthyridinbasierter Ligand erhalten werden, mit dem die Darstellung einer Ni_5^{10+} EMAC sowie der entsprechenden zweifach reduzierten Ni_5^{8+} EMAC gelang.^[7] Mit dem homologen Liganden, der vier

Naphthyridineinheiten enthält, konnte eine lineare Ni₁₁-Kette hergestellt werden.^[8] Neben der Möglichkeit längere Ketten zu stabilisieren, weisen die Komplexe mit rein Naphthyridin-basierten Liganden auch eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit auf als ihre Pyridin-basierten Analoga.^[7] Darüber hinaus konnte die Synthese von Ni-EMAC auch mit Liganden durchgeführt werden, bei denen sowohl Naphthyridin- als auch Pyridin-Bausteine im Liganden vorhanden waren.^{[184],[185]}

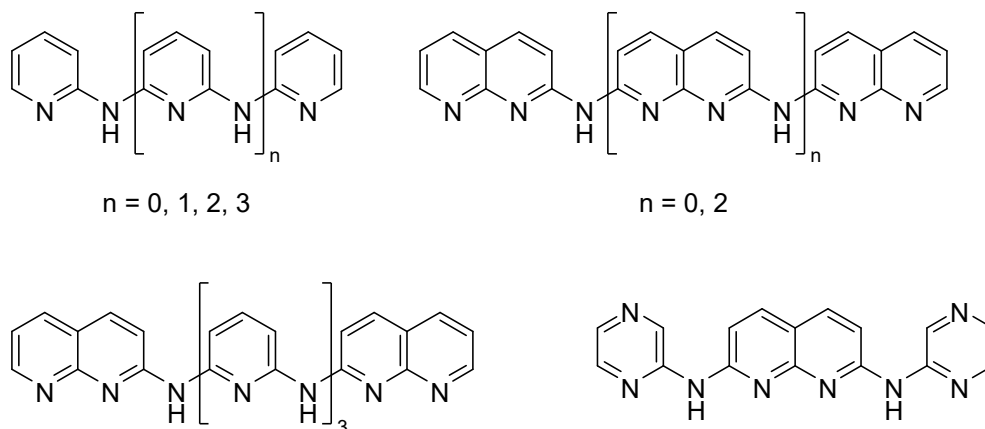


Abbildung 2.19: Für die Synthese von EMAC verwendete Liganden.

Neben den bereits erwähnten oligo- α -Pyridylamin- und oligo- α -Naphthyridylamin-Verbindungen existieren noch weitere Liganden in der Literatur, mit denen tetra- und pentanukleare EMAC dargestellt werden konnten. So gelang beispielsweise mit Hilfe des monoanionischen 2,6-Diphenyliminopiperidin-Liganden im Jahr 2000 die Stabilisierung der ersten linearen tetranuklearen Kupferkette (s. Abbildung 2.20).^[186] Zuvor waren zwar zahlreiche vierkernige Kupferkomplexe bekannt, die jedoch stets eine Zick-Zack-Anordnung aufweisen. Innerhalb der linearen Kette liegen die beiden zentralen, vierfachkoordinierten Kupferatome in der Oxidationsstufe Cu²⁺ vor, während die terminalen, zweifachkoordinierten Kupferatome die Oxidationsstufe Cu⁺ aufweisen. Der Abstand zwischen den zentralen Kupferatomen beträgt 2.48 Å und zwischen den zentralen und den terminalen Kupferatomen 2.52 Å bzw. 2.53 Å. Magnetische Messungen zeigen, dass eine starke anti-ferromagnetische Kopplung zwischen den zentralen Kupferatomen auftritt. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass keine Metall-Metall Bindung vorliegt und die Kopplung auf einem Superaustausch mit dem Liganden beruht.^[186] 2005 gelang *Chan et al.* die Synthese des ersten linearen vierkernigen Kupferkomplexes [Cu₄(pmf)₃(SCN)₂]⁻ (Hpmf = *N,N*-Bis(pyrimidyl-2-yl)formamidin), der ausschließlich Cu(I) enthält und in dem die Kupferatome helikal über anionische pmf-Liganden verbrückt sind (s. Abbildung 2.20).^[187] Die Kupferatome weisen einen Cu-Cu-Abstand von 2.50 Å bzw. 2.51 Å auf. Mit dem gleichen Brückenliganden

wurde auch ein vierkerniger Kupferkomplex erhalten, bei dem die Kupferatome zyklisch planar angeordnet sind.^[187] Des Weiteren konnten Komplexe des Typs $[\text{Cu}_4(\text{pmf})_4\text{X}_2]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hergestellt werden, welcher eine lineare Kupferkette der Form $\text{Cu(I)-Cu(II)-Cu(II)-Cu(I)}$ aufweist. Im Gegensatz zum Komplex von *Cotton* (s. Abbildung 2.20) werden alle Kupferatome von vier Stickstoffatomen des Liganden koordiniert.^[188]

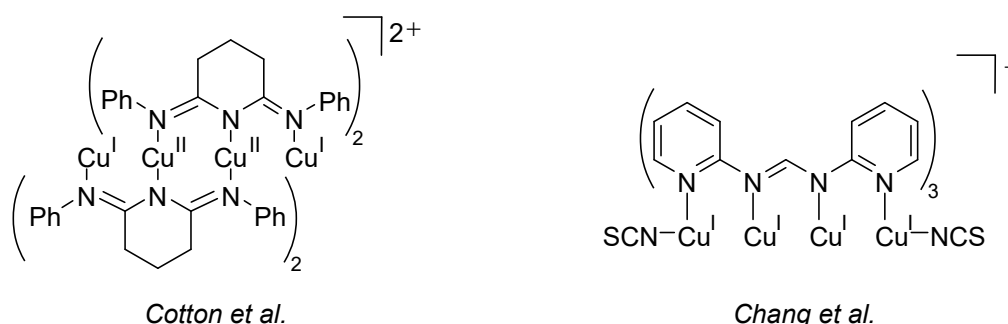
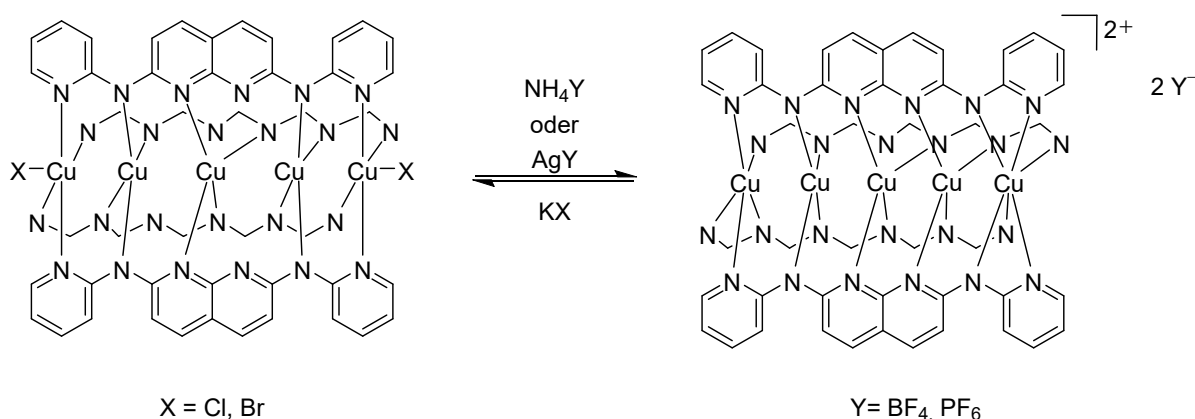


Abbildung 2.20: Erste lineare tetranukleare Kupferkomplexe von *Cotton*^[186] und *Chang*^[187].

Takemura et al. gelang 2009 die Darstellung einer pentanuklearen Kupferkette, bei der die Komplexierung der Kupferatome durch den sechszähligen Liganden panapy^{2-} ($\text{H}_2\text{panapy} = 2,7\text{-Bis}(2\text{-pyridylamino})\text{-}1,8\text{-naphthyridin}$) erreicht wird (s. Schema 2.9).^[9]

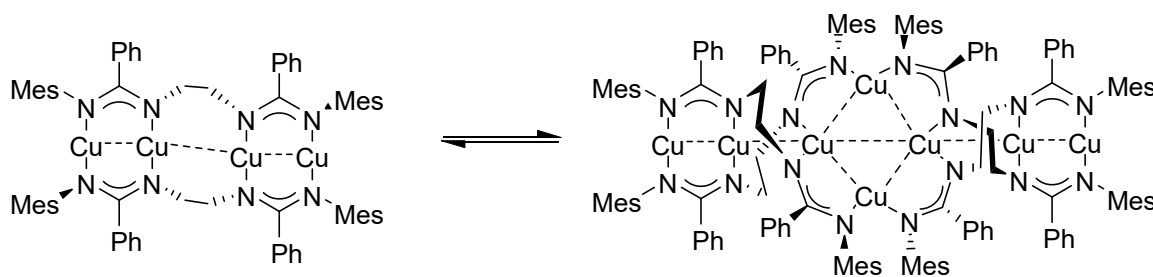


Schema 2.9: Pentanukleare Kupferkette, die eine dynamische Strukturänderung durch Koordination von Halogenidionen aufweist. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden verbrückende Aromaten des Ligandenrückgrats teilweise weggelassen.

Die Abstände der Kupfer(II)-Atome ändern sich reversibel in An- bzw. Abwesenheit von endständig koordinierten Halogenidionen. Durch Entfernen der Halogenidionen ändern sich die Cu-Cu-Abstände von zwei kurzen (2.61 Å) und einer langer Bindung (3.12 Å) zu annähernd gleichlangen Cu-Cu-Abständen (2.64 Å-2.67 Å). Mit dem panapy^{2-} Liganden konnten *Peng et al.* bereits 2006 einen Ni_6^{12+} - und einen Co_6^{12+} -Komplex isolieren.^{[6],[189]} Diese zeigen im Gegensatz zum Cu_5 -Komplex von *Takemura* keine durch Halogenidionen

steuerbare dynamische Strukturänderung. Jedoch können in beiden Komplexen die Metalleinheiten Ni_6^{12+} und Co_6^{12+} mit Hydrazin einfachreduziert werden. Die Einelektronenreduktion des Co_6^{12+} -Komplexes zur Co_6^{11+} -Koordinationsverbindung führt zu keiner strukturellen Änderung, da die zusätzliche Ladung über die Kobaltkette delokalisiert ist.^[6] Dagegen führt die Einelektronenreduktion der Metallkette zum Ni_6^{11+} zu einer Lokalisierung der Ladung an der zentralen Ni_2^{3+} -Einheit.^[189]

Die Synthese einer linearen Cu_6 -Kette konnte von *Stollenz et al.* kürzlich realisiert werden (s. Schema 2.10).^[190] Die Kupferkette ist dabei Teil eines neutralen achtkernigen Komplexes, bei dem die beiden zentralen Kupferatome zusammen mit zwei weiteren Kupferatomen eine planare rautenförmige Cu_4 -Anordnung bilden. Insgesamt sind neun $\text{Cu}^1 \cdots \text{Cu}^1$ cuprophile Wechselwirkungen zwischen den jeweils benachbarten Atomen im Molekül vorhanden. Die Bildung dieses Cu_8 -Komplexes erfolgt dabei durch Dimerisierung einer helikalkomplexierten tetranuklearen Cu(I) -Kette. Dieses Monomer konnte ebenfalls isoliert und charakterisiert werden.^[190] Die Cu-Cu -Abstände im tetranuklearen Komplex sind aufgrund der Ethylenbrücke zwischen den beiden Amidinatgruppen nicht identisch und betragen 2.46 Å bzw. 2.68 Å. Durch die Dimerisierung verlängern sich die Cu-Cu -Abstände innerhalb der Raute auf 2.61-2.75 Å, wohingegen die Abstände zwischen den äußeren beiden Atomen der Kette jeweils denen im Monomer entsprechen. Sowohl das Monomer (blau) als auch das Dimer (grün) zeigen fluoreszierende Eigenschaften. DFT-Rechnungen belegen, dass die bindenden σ -Orbitale im Monomer über die Kupfer(I)-Kette delokalisiert sind, während sie im Dimer hauptsächlich auf die Cu_4 -Einheit begrenzt sind.



Schema 2.10: Bildung eines oktanuklearen Kupferkomplexes durch Dimerisierung.

Prinzipiell können mehrkernige Verbindungen auch mit Liganden ohne (Hetero-)Donoratome hergestellt werden. So gelang 2003 *Murahashi et al.* die Synthese eines vierkernigen Perylen-Pd Sandwich-Komplexes, bei dem die Pd-Atome $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ an die beiden Perylene gebunden sind.^[191] Außerdem konnten Trien-^[192] und Tetraen-^[191] stabilisierte drei- bzw. vierkernige Pd-Verbindungen hergestellt werden.

Darüber hinaus eignen sich auch Phosphinliganden zur Stabilisierung von Metallketten der Gruppe 10. Der Gruppe von *Tanase* gelang es, dreikernige durch Phosphinliganden stabilisierte Pt₃- bzw. Pt₂Pd-Ketten mittels reduktiver Kupplung in die entsprechenden sechskernigen hydridverbrückten Komplexe des Typs Pt₂M(μ-H)MPt₂ (M = Pt, Pd) zu überführen.^[193] Durch zwei Elektronenoxidation konnten daraus die entsprechenden hexanuklearen Verbindungen Pt₂M₂Pt₂ (M = Pt, Pd) hergestellt werden. Im Jahr 2015 gelang *Tanase et al.* die Darstellung einer oktanuklearen Palladiumkette, die einige Besonderheiten aufweist.^[194] Im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Komplexen handelt es sich bei dem Tetraphosphinliganden *meso*-bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methan (dpmpm) um einen Liganden, der nicht an alle Atome der Kette bindet, sondern lediglich an die Hälfte. Dies ermöglicht bei höheren Temperaturen die Dissoziation in zwei Pd₄ Fragmente, die sich bei Temperaturen unterhalb von 60 °C wieder zur Pd₈-Kette zusammenlagern. Außerdem zeigte sich, dass endständig koordinierte Lösungsmittelmoleküle die elektronische Struktur der Palladiumkette beeinflussen.^[194]

2.3.2 Kupferclusterchemie

Neben den ausgedehnten Metallatomketten (EMAC), die in Kapitel 2.3.1 vorgestellt wurden, existieren auch zahlreiche Kupfercluster, auf die im Folgenden eingegangen werden soll. In vielen in der Natur ablaufenden Redoxreaktionen spielen Kupfercluster als Bestandteil von Proteinen und Enzymen eine wichtige Rolle und sind deshalb Gegenstand aktueller Forschung. Hierbei sind insbesondere die blauen Kupferproteine^[195] zu nennen, zu denen die Multikupferoxidasen^[196] gehören. Diese haben die Funktion bei der Oxidation eines Substrates die Elektronen sowie Protonen auf molekularen Sauerstoff zu übertragen, sodass dieser zu Wasser reduziert wird. Wichtige Vertreter der Multikupferoxidasen sind Ascorbat-oxidase^[197], Laccase^[198] und Ceruloplasmin^[199]. In der Ascorbat-oxidase, welche die Oxidation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure katalysiert, befinden sich drei Kupferatome, die ein Dreieck bilden. Zwei Kupferatome sind dabei über eine Hydroxylgruppe verbrückt. Die Cu-Cu-Abstände betragen 3.68-3.84 Å und sind damit größer als der van-der-Waals-Abstand (2.80 Å). Eine ähnliche Situation findet sich im Enzym Laccase. Hier sind vier Kupferatome vorhanden, wobei drei ein gemeinsames Zentrum bilden. Untersuchungen ergaben, dass diese Dreiecksanordnung der Kupferatome notwendig ist, damit O₂ zu H₂O reduziert werden kann.^[195]

Ein weiteres Beispiel für einen natürlich vorkommenden Kupfercluster ist die Distickstoffoxid Reduktase. Dieses Enzym ist beim Abbau von N₂O in Organismen im letzten Schritt der

Denitrifikation vorzufinden. Im Enzym sind zwei aktive Kupferzentren vorhanden: Cu_A und Cu_Z . Während Cu_A aus zwei Cystein verbrückten Kupferatomen besteht, ist Cu_Z aus einem μ_4 -Sulfid-verbrückten tetranuklearen Kupfercluster aufgebaut und über Histidin-Liganden mit dem Rückgrat des Enzyms verbunden.^[200] Anhand von ESR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Kupfercluster um ein gemischtvalentes System handelt, welches teilweise delokalisiert ist.^[200]

Die natürlich vorkommenden Kupfercluster stellen für die Wissenschaft den Ausgangspunkt für die Synthese künstlicher Kupfercluster dar. Dabei liegt der Fokus auf der Nachbildung bzw. Transformation komplexer, natürlicher Cluster in vereinfachte Modellverbindungen, um mit Hilfe dieser die Funktionsweise der Cluster in biologischen Systemen zu verstehen. Mit diesen gewonnen Erkenntnissen können anschließend neue Reaktionswege zugänglich gemacht und neue Katalysatoren hergestellt werden. Diese Vorgehensweise wird vielfach angewendet, so auch von *Chen et al.* Diese Gruppe entwickelte trinukleare Kupfercluster, die ebenso wie die Methan-Monooxygenase dazu dienen Methan mit O_2 zu Methanol zu oxidieren.^[201] Ein weiteres Beispiel für künstlich hergestellte Kupfercluster sind Kupferhydride. *Dhaya et al.* gelang die Darstellung von hydridischen Cu_7^- , Cu_{20^-} , Cu_{28^-} und Cu_{32^-} Clustern, die durch chelatisierende Dithiolatoliganden stabilisiert sind. Diese Kupferhydridcluster können in rautenförmige Kupfernanopartikel umgewandelt werden.^[202] Kupferhydride, die durch Dithiophosphat-Liganden verbrückt sind, erweisen sich in Anwesenheit von Luft und Wasser als stabil. Kupferatome können als Teil eines Cluster nicht nur durch Schwefel- und Wasserstoffatome, sondern auch über Sauerstoffatome verknüpft sein. Dies konnten *Escuer et al.* anhand von Kupfer(II)cubanen zeigen, die einen Cu_4O_4 -Kern besitzen.^[203]

Die Kubanstruktur ist auch bei Kupfer(I)-halogeniden der Form $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $\text{L} = \text{Pyridin}, \text{Phosphan}$) bekannt.^[204] Bei den Komplexen $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ ist ein Kupfertetraeder (mit Cu-Cu-Abständen von 2.69 Å) von einem größeren Iodidtetraeder umgeben, wobei die Iodidionen auf der Mitte der Kupfertetraederfläche sitzen. Zusätzlich ist jedes Kupferatom von einem Liganden L koordiniert.^[205]

2.4 Fluoreszenz

Wird elektromagnetische Strahlung von einem Molekül absorbiert, so kann die aufgenommene Energie in Form von Licht wieder emittiert werden. Dieser Vorgang wird Lumineszenz genannt. Dabei wird zwischen der kurzlebigen Fluoreszenz (ca. 10^{-8} s), bei welcher der Übergang zwischen dem (ersten) angeregten Zustand S_1 und dem

elektronischen Grundzustand S_0 unter Spinerhaltung stattfindet, und der langlebigeren Phosphoreszenz (ca. 10^{-3} s), die mit einer Spinumkehr verbunden ist, unterschieden. Außerdem kann die Energieabgabe beim Übergang vom angeregt Zustand in den Grundzustand auch strahlungslos geschehen. Erfolgt die Anregung nicht in den ersten elektronisch angeregten Zustand sondern in einen höheren, energiereicheren Zustand, so kommt es zunächst zu einer Energieabgabe bis der Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustandes erreicht ist. Dies geschieht in der Regel innerhalb von 10^{-12} s und ist damit schneller als der anschließende Übergang aus diesem Zustand in den elektronischen Grundzustand. Daraus folgt, dass die Emission unabhängig von der Anregungswellenlänge ist. Dies ist auch als Kashas Regel bekannt.^[206] Aufgrund der Energieabgabe, die notwendig ist, um den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands zu erreichen, und der Tatsache, dass beim Übergang in den elektronischen Grundzustand nicht nur der Schwingungsgrundzustand sondern auch höhere Schwingungszustände erreicht werden, folgt, dass die Emission im Vergleich zur Absorption energieärmer und damit bei größeren Wellenlängen stattfindet. Diese Verschiebung zwischen dem Maximum der Absorption und dem Maximum der Emission wird Stokes-Verschiebung (*engl.: Stokes shift*) genannt, benannt nach ihrem Entdecker *Sir G. G. Stokes*.^[207] Das Emissionsspektrum ist dabei oftmals das gespiegelte Absorptionsspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs, da die gleichen Übergänge beteiligt sind. Zur Charakterisierung fluoreszierender Verbindungen werden häufig die Fluoreszenzquantenausbeute sowie die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ ist das Verhältnis von emittierten Photonen zu absorbierten Photonen, während die Fluoreszenzlebensdauer die durchschnittliche Verweildauer im elektronisch angeregten Zustand angibt. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird durch strahlungslose Übergänge verringert. Dabei wird zwischen zwei Arten der Fluoreszenzlöschung unterschieden, wobei für beide eine Wechselwirkung mit einer anderen Substanz, dem sogenannten Quencher, notwendig ist. So kann es im elektronischen Grundzustand zur Bildung eines nicht-fluoreszierenden Komplexes zwischen dem Fluorophor und dem Quencher kommen (statische Fluoreszenzlöschung), der bei Anregung strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt. Alternativ ist im angeregten Zustand auch eine Kollision des Fluorophors mit dem Quencher möglich, sodass ebenfalls ein strahlungsloser Übergang stattfindet (dynamische Fluoreszenzlöschung).^[208]

Fluoreszierende Verbindungen sind für Industrie und Forschung von großer Bedeutung und finden vielfach Anwendung, so z. B. bei der Fluoreszenzmikroskopie^[209], als Farbstofflaser^[210] oder als Fluoreszenzsensoren^[211]. Daher ist die Synthese und Charakterisierung von fluoreszierenden Molekülen von besonderem Interesse.

Neben ihren koordinativen Eigenschaften (s. Kapitel 2.2.3) besitzen viele Naphthyridine auch fluoreszierende Eigenschaften, die sie für eine Vielzahl von Anwendungen interessant machen. Diese beiden Eigenschaften können in Bor-Fluor-Verbindungen mit Naphthyridinliganden, die zu den *BODIPY*-Verbindungen (*engl.: boron dipyrromethene and its derivatives*) zählen, kombiniert werden. *Li et al.* gelang die Synthese eines Naphthyridin-BODIPY Komplexes mit zwei BF_2 -Einheiten (s. Abbildung 2.21), der sich durch eine stark blauverschobene Fluoreszenzemission im Vergleich zum nicht-komplexierten Liganden und durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute auszeichnet.^[59] Ein wichtiges Anwendungsgebiet für BODIPY ist der Einsatz als Fluoreszenzsensor. So gelang *Liu et al.* die Herstellung eines solchen Fluoreszenzsensors (s. Abbildung 2.21), mit dem es möglich ist zwischen Cd^{2+} und Zn^{2+} zu unterscheiden, was angesichts der ähnlichen chemischen Eigenschaften beider Elemente und ähnlicher Fluoreszenzverschiebungen mit anderen Fluoreszenzsensoren eine große Herausforderung darstellen.^[212] Die Unterscheidung zwischen Cd^{2+} und Zn^{2+} erfolgt durch Bildung eines Cd(II) -Komplexes mit dem eingesetzten Liganden. Der Komplex weist eine starke Rotverschiebung der Fluoreszenzemission auf, die mit Zn^{2+} und anderen Metallionen nicht beobachtet werden konnte. Darüber hinaus existieren weitere naphthyridinbasierte Fluoreszenzsensoren, mit denen z. B. zwischen Ni^{2+} und Cu^{2+} ^[213] bzw. Zn^{2+} und Cu^{2+} ^[10] unterschieden werden kann und eine selektive Erkennung von Al^{3+} bzw. Cu^{2+} ^[214] möglich ist.

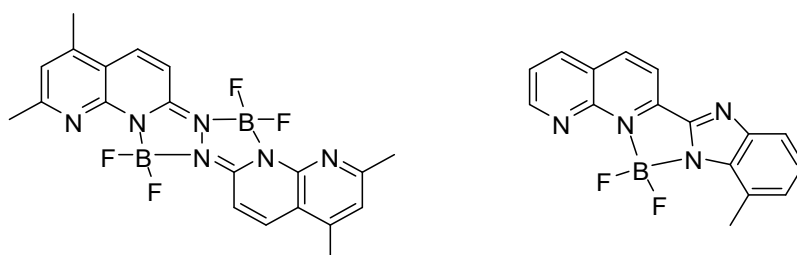


Abbildung 2.21: Beispiele für Naphthyridin-BODIPY-Derivate: zweifach BF_2 -koordinierter Naphthyridin-BODIPY-Komplex (links) und Fluoreszenzsensor (rechts).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ligandensynthese

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung der vier in dieser Arbeit erstmals hergestellten guanidinofunktionalisierten Naphthyridine diskutiert (s. Abbildung 3.1).

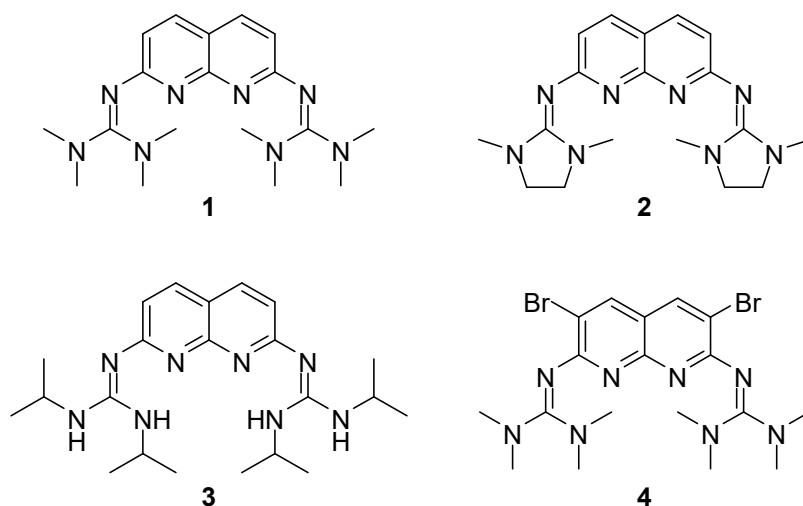
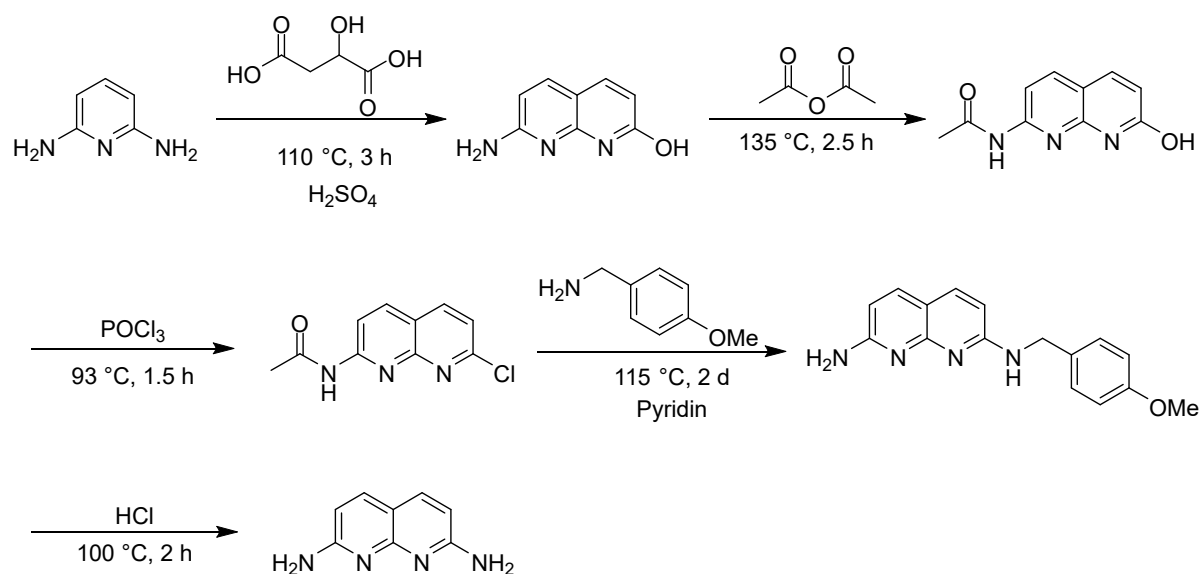


Abbildung 3.1: Guanidinofunktionalisierte Naphthyridine.

Als Vorläuferverbindung für die Ligandensynthese diente das literaturbekannte 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin. Diese Verbindung wurde in einer fünfstufigen Synthese hergestellt, die in Schema 3.1 gezeigt ist.^{[215],[216],[217]} Abweichungen in Bezug auf die Ausführung der einzelnen Syntheseschritte sind im experimentellen Teil beschrieben.



Schema 3.1: Fünfstufige Synthese von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,6-Diaminopyridin erfolgte durch Reaktion mit Äpfelsäure in konzentrierter Schwefelsäure der Ringschluss zum 7-Amino-1,8-naphthyridin-2-ol. Anschließend wurde die Aminogruppe durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid geschützt, um im nächsten Syntheseschritt unerwünschte Nebenreaktionen mit POCl_3 zu vermeiden. In diesem wurde durch Umsetzung des 2-Acetamido-7-hydroxy-1,8-naphthyridins mit POCl_3 die Hydroxylgruppe durch Chlor substituiert. Dies ermöglichte im vierten Syntheseschritt die Einführung des zweiten Aminostickstoffs in 7-Position mittels nukleophiler aromatischer Substitution durch Reaktion des 2-Acetamido-7-chloro-1,8-naphthyridins mit 4-Methoxybenzylamin in Pyridin. Im letzten Schritt wurde durch Erhitzen in konzentrierter Salzsäure die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen der Amino- und der Benzylgruppe gespalten und gleichzeitig die Amido-Schutzgruppe entfernt, sodass die gewünschte Verbindung 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin vorlag. Die Ausbeute über alle fünf Synthesestufen konnte durch eine optimierte Syntheseausführung von 18 % auf 28 % gesteigert werden.

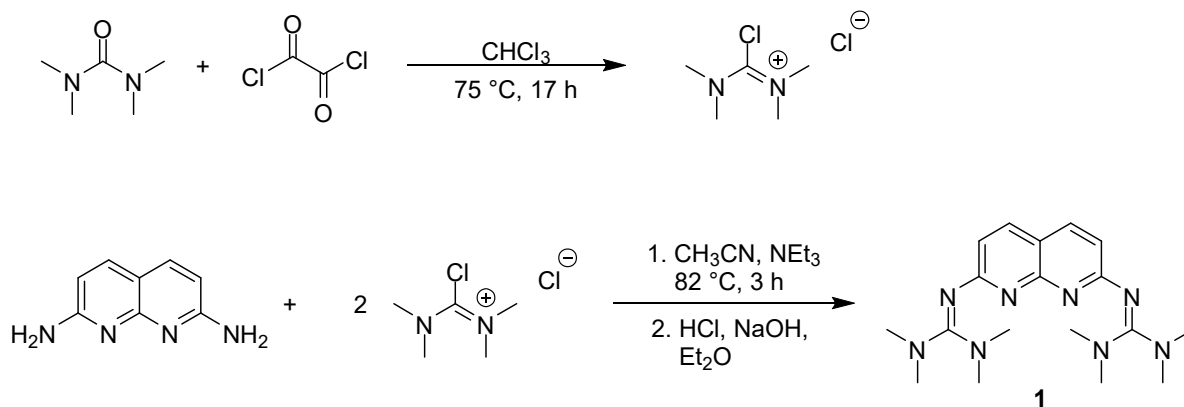
Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin wurde von *Goswami et al.* veröffentlicht.^[218] Da die Ausbeute über die oben beschriebene fünfstufige Synthese relativ gering war, wurde die alternative Syntheseroute im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls erprobt. Diese Synthesevariante geht von 7-Amino-1,8-naphthyridin-2-on aus, welches zunächst mit POCl_3 zu 2-Amino-7-chloro-1,8-naphthyridin umgesetzt wurde. Dieses wurde anschließend in Xylol mit Natriumamid erhitzt, wobei sich das gewünschte 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin bilden sollte. Da bei dieser Reaktion mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung einer großen Anzahl an Nebenprodukten und lediglich eine geringe Menge des gewünschten Produkts beobachtet werden konnte, wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt.

3.1.1 Synthese von 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin

Die Synthese des Liganden 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**1**) erfolgte durch Reaktion des 2,7-Diamino-1,8-naphthyridins mit 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase. Das Iminiumsalz wurde gemäß einer in der Arbeitsgruppe *Himmel* bekannten Vorschrift aus Tetramethylharnstoff und Oxalylchlorid hergestellt und nach Waschen mit Diethylether und anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck direkt weiter eingesetzt (s. Schema 3.2).^[35] Da bei 0 °C keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde abweichend von der Literaturvorschrift für die Guanidinylierung der GFA^{[35],[93]} die Reaktion bei 82 °C in Acetonitril durchgeführt. Zur Aufarbeitung wurde das erhaltene Rohprodukt in Salzsäure gelöst, anschließend mit

3 Ergebnisse und Diskussion

Natronlauge erneut ausgefällt und mit Diethylether extrahiert. **1** konnte durch Sublimieren unter vermindertem Druck weiter aufgereinigt werden und lag als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 57 % vor.



Schema 3.2: Synthese des Liganden 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin **1**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in CD_3CN sind drei Signale zu sehen: ein Singulett bei 2.73 ppm, das den 24 Methylprotonen der Guanidinogruppe zugeordnet werden kann, sowie zwei Dubletts bei 6.61 bzw. 7.72 ppm, die zu den aromatischen Protonen in 3-/6-Position bzw. 4-/5-Position gehören. Die Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren ($^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$, DEPT-135 und $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$) eindeutig zugeordnet werden. So kann das Signal der Methylgruppen bei 40.12 ppm beobachtet werden, während die Signale bei 116.11 und 137.19 ppm zu den wasserstoffgebundenen Kohlenstoffatomen in 3-/6-Position bzw. 4-/5-Position gehören. Die quartären Kohlenstoffatome im Ring können bei 113.58, 158.27 und 165.90 ppm beobachtet werden und gehören zu den Kohlenstoffatomen C-4a, C-8a sowie zu den beiden Kohlenstoffatomen in 2-/7-Position. Das Kohlenstoffatom der Guanidinogruppe ergibt ein Signal bei 163.64 ppm. Die Reinheit der Verbindung konnte mittels Elementaranalyse bestätigt werden. Zur weiteren Charakterisierung von **1** wurde ein ESI^+ -Massenspektrum aufgenommen, bei dem der Basispeak bei $m/z = 356.4$ zu sehen ist. Dies entspricht dem einfach protonierten Liganden. Im IR-Spektrum lässt sich die Bande bei 1599 cm^{-1} der charakteristischen C=N -Streckschwingung der Guanidinogruppe zuordnen. Die Banden der CH -Streckschwingungen der Methylgruppen sind im typischen Bereich bei 2999 , 2941 und 2887 cm^{-1} zu finden.

Im Festkörper besitzt **1** eine intensive gelbe Farbe und unterscheidet sich damit deutlich von seiner beigen Vorläuferverbindung 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin und auch dem unsubstituierten 1,8-Naphthyridin, dessen kristalline Form in der Literatur als farblos beschrieben wird.^[137] Die Lösungen von **1** in organischen Lösungsmitteln sind ebenfalls intensiv gelb und fluoreszieren unter UV-Licht bläulich. Deshalb wurden von **1** UV/Vis- sowie Fluoreszenz-

spektren in verschiedenen Lösungsmittel aufgenommen sowie die Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt. Im Vergleich zu **1** ist 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin nicht UV-aktiv.

In Abbildung 3.2a sind die UV/Vis-Spektren von **1** in Methanol und Acetonitril gezeigt. In Methanol treten drei Absorptionsbanden bei 228, 260 (mit einer Schulter bei 290) und 378 nm auf, welche in Acetonitril lösungsmittelbedingt zu 235, 264, 373 nm leicht verschoben sind. Die beiden Absorptionsbanden bei 228 und 260 nm sowie die Schulter bei 290 nm stimmen mit den Absorptionsmaxima des unsubstituierten 1,8-Naphthyridins überein.^[219]

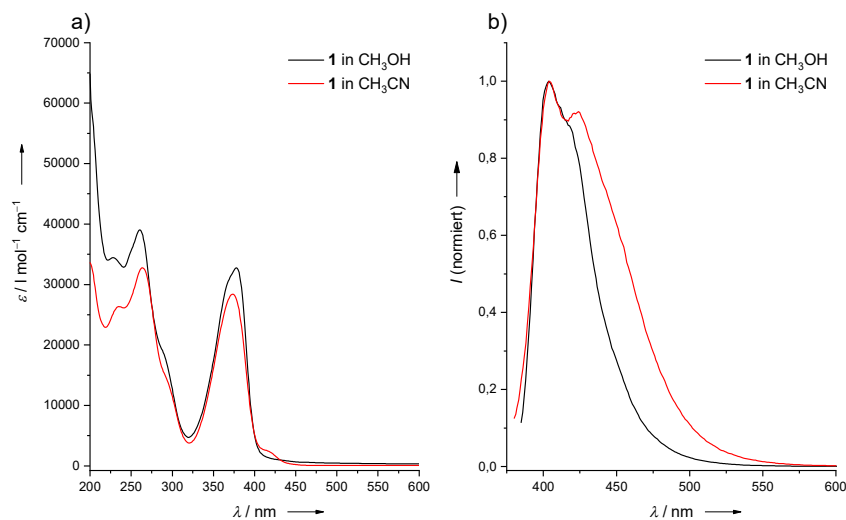


Abbildung 3.2: a) UV/Vis-Spektren von 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**1**) in CH₃OH und CH₃CN. b) Fluoreszenzspektren von **1** in CH₃OH und CH₃CN.

Um ein besseres Verständnis für die experimentell beobachteten Übergänge zu erhalten, wurden TDDFT Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional und des SV(P)-Basissatzes durchgeführt. Das berechnete TDDFT Spektrum ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Hierbei ist anzumerken, dass die Verwendung eines größeren Basissatzes wie z. B. TZVP zwar dazu führt, dass die berechneten Übergänge qualitativ besser mit den experimentellen übereinstimmen (für **1** verschiebt sich der berechnete niederenergetischste Übergang von 321 nm (SV(P)) zu 346 nm (TZVP)). Dies wurde auch bereits bei TDDFT Rechnungen zur homolytischen Bindungsspaltung der *N*-benzylierten Pyridinium-GFA-Salze festgestellt.^[220] Unter dem Gesichtspunkt, dass sich durch größere Basissätze die Rechenzeit deutlich verlängert, insbesondere für mehrkernige Komplexe mit vielen Elektronen, wurde der SV(P)-Basissatz standardmäßig in dieser Arbeit verwendet und der TZVP-Basissatz bei Bedarf herangezogen. Der niederenergetischste Übergang, bei dem es sich um den HOMO-LUMO Übergang handelt, liegt bei 321 nm und ist damit gegenüber dem experimentellen Wert um 52 nm zu höherer Energie verschoben. Weitere intensive Übergänge liegen bei 227 und 239 nm. Für die Anregung bei 227 nm sind hauptsächlich die Übergänge von HOMO ins

LUMO+3 (25 %) und HOMO–1 nach LUMO+2 (21 %) beteiligt. Dagegen ist die Anregung bei 239 nm größtenteils (75 %) auf einen Übergang von HOMO nach LUMO+2 zurückzuführen. Die am HOMO-LUMO-Übergang beteiligten Orbitale sind in Abbildung 3.3b dargestellt. Die Übergänge verschieben sich mit B3LYP/TZVP zu 232 und 259 nm, wobei die Übergänge auf Anregungen von HOMO–8 ins LUMO (232 nm) und HOMO–1 nach LUMO+1 (259 nm) zurückgehen. Die quantenchemischen Rechnungen ergeben außerdem, dass die Substitution des 1,8-Naphthyridins mit zwei Guanidinogruppen in 2- bzw. 7-Position zu einer Zunahme der HOMO-Energie von -6.74 eV (unsubstituiertes 1,8-Naphthyridin) zu -5.33 eV (**1**) führt. Da gleichzeitig die Einführung der Guanidinogruppen die LUMO-Energie weniger stark beeinflusst, d. h. diese weniger stark angehoben wird, resultiert daraus eine Verringerung des HOMO-LUMO-Energieabstandes von 4.83 eV für das unsubstituierte 1,8-Naphthyridin auf 4.36 eV für **1**. Dies ist im Einklang mit den quantenchemischen Rechnungen für andere (vierfach) guanidinofunktionalisierte Aromaten, wie z. B. dem phenazinbasierten GFA.^[11]

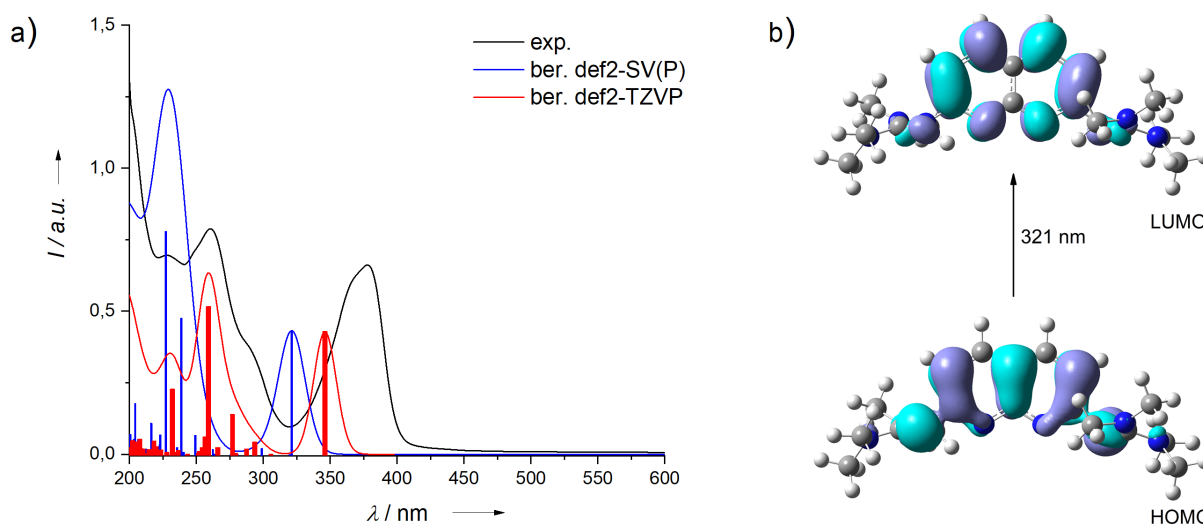


Abbildung 3.3: a) Berechnete TDDFT-Spektren für **1** (B3LYP/SV(P) in blau, B3LYP/TZVP in rot). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Spektrum **1** in CH_3OH gezeigt. b) Visualisierung der am Übergang bei 321 nm beteiligten Orbitale (SV(P), Isowert 0.03).

Die Fluoreszenzspektren von **1** in Methanol und Acetonitril sind in Abbildung 3.2b gezeigt. Während in Methanol eine sehr breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 404 nm zu sehen ist, tritt in Acetonitril eine zweite, zusätzliche Emissionsbande bei 424 nm auf. In beiden Lösungsmitteln sind die Emissionsbanden im Vergleich zu ihren Absorptionsbanden rotverschoben. In Methanol beträgt die Stokes-Verschiebung 1703 cm^{-1} und in Acetonitril 2057 cm^{-1} . Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde anhand einer absoluten Methode nach Würth *et al.* unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel^[221] bestimmt und beträgt für **1** in

Methanol 0.17 und in Acetonitril 0.11. In der Literatur ist die Quantenausbeute für das unsubstituierte 1,8-Naphthyridin in THF mit 0.04 angegeben.^[222] Für 2,7-Dialkylamino-4-methyl-1,8-naphthyridine liegen die Quantenausbeuten im Bereich von 0.19 bis 0.28.^[223]

Zur Untersuchung der Redoxaktivität von **1** wurden Cyclovoltammogramme gemessen und jeweils gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) extern referenziert. Dabei zeigte sich, dass **1** bei relativ niedrigen Potentialen oxidiert werden kann, jedoch die Oxidation nicht reversibel ist. In Dichlormethan sind zwei Oxidationswellen bei +0.38 V und +0.67 V zu sehen, während in Acetonitril die Oxidationsübergänge bei +0.44 V und +0.61 V liegen. Im Vergleich mit den vierfach guanidinosubstituierten GFA, deren Redoxpotential für das Paar GFA/GFA²⁺ in Acetonitril im Bereich -0.76 bis -0.65 V liegt, stellt **1** damit einen wesentlich schlechteren Elektronendonator dar, dessen Elektronenabgabe zudem nicht reversibel ist. Dieses Verhalten konnte auch bereits bei anderen Bisguanidinen beobachtet werden. So ist das Bisguanidin Bis(tetramethylguanidino)benzol btmgb ebenfalls ein schlechterer Elektronendonator ($E_{ox} = -0.15 \text{ V}$ ^[224] in CH₂Cl₂ vs. Fc/Fc⁺) als die vierfach guanidinosubstituierten GFA, welches zudem nicht reversibel oxidiert werden kann. Jedoch treten hier im Unterschied zu **1** auch irreversible Reduktionswellen im CV auf. Im Vergleich mit btmgb ist **1** ein schwächerer Elektronendonator, was sich auf die beiden elektronenziehenden Naphthyridin-Stickstoffatome zurückführen lässt.

Aus einer Acetonitrillösung konnten bei Raumtemperatur gelbe Kristalle von **1** erhalten werden, die für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet waren. Die daraus resultierende Kristallstruktur von **1** ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die C-C-Bindungen im Naphthyridinring sind im Bereich von 1.363(2) bis 1.427(2) Å, was auch den entsprechenden Bindungslängen im unsubstituierten 1,8-Naphthyridin entspricht.^[225] Die C-N-Bindungen innerhalb des Rings liegen in **1** zwischen 1.331(2) und 1.365(2) Å. Im Vergleich dazu sind die C2-N1 bzw. C7-N8 Bindungen im unsubstituierten 1,8-Naphthyridin mit 1.313(4) Å etwas kürzer, was auf die fehlenden elektronenschiebenden Guanidinogruppen in 2- und 7-Position zurückgeführt werden kann. Die Bindungslängen der C=N-Imino-Bindung betragen 1.312(2) und 1.316(2) Å und sind damit nur geringfügig länger als im pyridinbasierten GFA.^[92] Die Bindungslängen der Amino-Stickstoffatome zum Imino-Kohlenstoffatom liegen bei 1.365(2)-1.377(2) Å. Dagegen sind die C-N-Bindungen zwischen Aromat und Iminostickstoff mit 1.385(2) und 1.388(2) Å etwas kürzer als im Pyridin-GFA.^[92] Die Guanidinogruppen sind um 55.1° bzw. 61.3° aus der Aromatenebene herausgedreht, die um 4.6° von einer ideal planaren Ebene abweicht. Die Abweichung des Naphthyridin-Ringsystems von der Planarität wurde auch in der Kristallstruktur des unsubstituierten 1,8-Naphthyridins beobachtet.^[225] Dies

kommt durch die elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare der beiden räumlich benachbarten Stickstoffatome zustande, sodass beide Stickstoffatome aus der planaren Ebene herausgedreht sind. Die Drehung der Guanidinogruppen aus der Aromatenebene bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung der Molekülstruktur von **1**, da so die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Methylgruppe und den Naphthyridin-Stickstoffatomen möglich ist. Die verhältnismäßig langen N \cdots (C)-H Abstände (2.466 und 2.574 Å) zeigen, dass diese jedoch relativ schwach sind und nach der Klassifizierung von *Jeffrey* zu den schwachen Wasserstoffbrückenbindungen gehören.^[226]

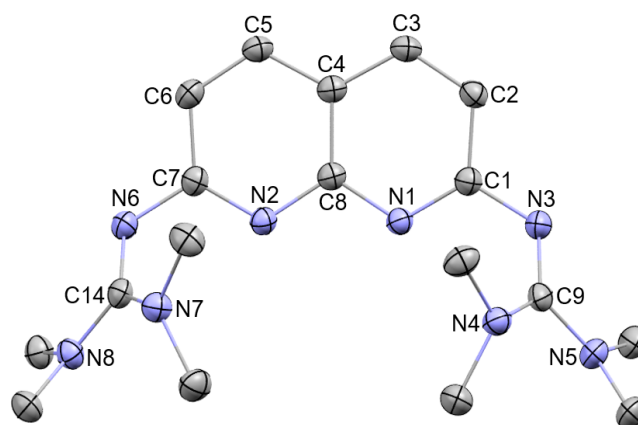


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von **1**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N1-C1 1.334(2), N1-C8 1.365(2), N2-C7 1.331(2), N2-C8 1.365(1), N3-C1 1.385(2), N3-C9 1.312(2), N4-C9 1.377(2), N5-C9 1.365(2), N6-C7 1.388(2), N6-C14 1.316(2), N7-C14 1.374(2), N8-C14 1.365(2).

In Tabelle 1 sind die berechneten Bindungslängen von **1** aufgeführt. Diese wurden durch eine Strukturoptimierung ausgehend von der Kristallstruktur von **1** unter Verwendung des B3LYP-Funktional und des SV(P)-Basissatzes erhalten. Dabei zeigt sich, dass die berechneten Bindungslängen eine Abweichung von etwa ± 0.01 Å gegenüber denen der Kristallstruktur aufweisen und somit gut übereinstimmen.

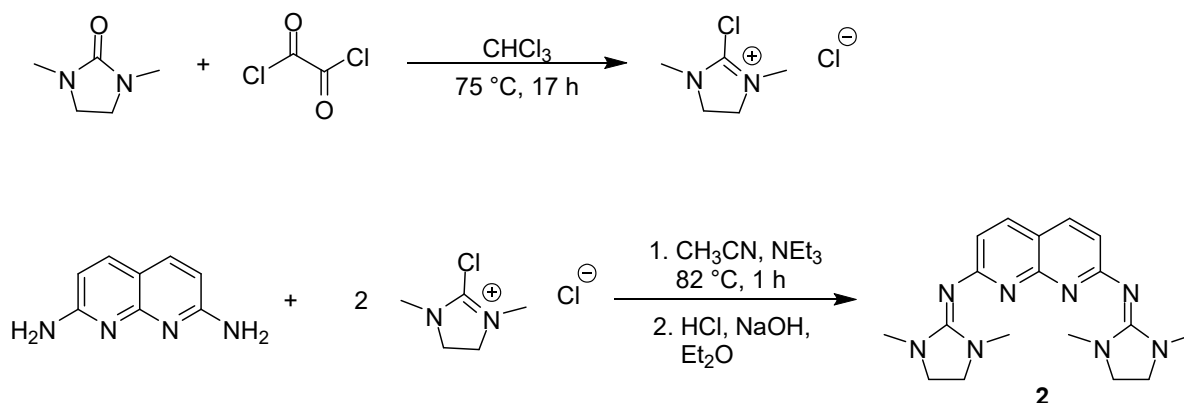
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen von 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin **1**. Als Vergleich sind die Bindungslängen aus der DFT-Rechnung (B3LYP/SV(P)) erhaltenen optimierten Struktur aufgeführt.

	1 (exp.)	1 (theo.)
N3-C1 / N6-C7	1.385(2) / 1.388(2)	1.379
N3-C9 / N6-C14	1.312(2) / 1.316(2)	1.309
N4-C9 / N7-C14	1.377(2) / 1.374(2)	1.392
N5-C9 / N8-C14	1.365(2) / 1.365(2)	1.380
C1-C2	1.427(2)	1.436
C2-C3	1.363(2)	1.373
C3-C4	1.415(2)	1.420
C4-C8	1.423(2)	1.437
N1-C8 / N2-C8	1.365(2) / 1.365(1)	1.357
N1⋯(C11)-H11a	2.466	2.525
N2⋯(C16)-H16c	2.574	2.522

3.1.2 Synthese von 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin

Die Synthese des Liganden 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin (**2**) ist in Schema 3.3 zu sehen und wurde analog zur Synthese von **1** durchgeführt. Statt des Tetramethylharnstoffs wurde 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on im ersten Schritt mit Oxalylchlorid umgesetzt. Das erhaltene 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid wurde mit 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin bei 82 °C in Acetonitril in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase erhitzt, wobei die Reaktionsdauer auf 1 h verkürzt werden konnte. Anschließend erfolgte ebenso wie bei **1** eine basische Aufarbeitung sowie die Extraktion mit Diethylether. Das Rohprodukt enthielt noch eine Verunreinigung, die durch Waschen mit sehr wenig kaltem Acetonitril entfernt werden konnte, da **2** im Unterschied zu **1** in kaltem Acetonitril schlecht löslich ist. **2** lag als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 49 % vor. Die Reinheit der Verbindung konnte mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 3.3: Synthese des Liganden 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylguanidino)-1,8-naphthyridin **2**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 sind vier Signale zu beobachten. Das Singulett bei 2.73 ppm kann den Methylprotonen zugeordnet werden, die damit im Vergleich zu **1** leicht Hochfeld verschoben sind. Die Methylengruppen ergeben ein Singulett bei 3.46 ppm, während die aromatischen Protonen in 3-/6-Position und 2-/7-Position zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 6.66 ppm und 7.61 ppm aufweisen und damit geringfügig tieffeldverschoben sind in Bezug zu **1**. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die Signale der Methylgruppe bzw. der Methylengruppe bei 34.99 ppm bzw. 48.61 ppm zu sehen. Die Kohlenstoffatome in 3-/6-Position sowie in 4-/5-Position können anhand eines zwei-dimensionalen $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$ -Spektrums den Signalen bei 115.88 ppm und 136.32 ppm zugeordnet werden. Das Guanidin-Kohlenstoffatom zeigt eine chemische Verschiebung von 159.46 ppm. Die übrigen quartären Kohlenstoffatome sind bei 112.67 ppm (C-4a), 157.19 ppm (C-8a) und 163.49 ppm (C-2/C-7) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu sehen. Durch Aufnahme eines ESI^+ -Massenspektrums konnte anhand des Molpeaks bei $m/z = 353.4$ **2** als Reaktionsprodukt bestätigt werden.

Zur weiteren Charakterisierung von **2** wurden IR-, UV/Vis und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Im IR-Spektrum von **2** ist die für Guanidine charakteristische C=N-Streckschwingung bei 1631 cm^{-1} zu sehen. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich mit **1** resultiert aus der unterschiedlichen Elektronendonorfähigkeit, die sich aus den unterschiedlichen Dipolmomenten der ethylenverbrückten Guanidinogruppen von **2** und dem tetramethylsubstituierten Liganden **1** ergeben. Dies ist unabhängig vom aromatischen Grundgerüst.^{[35],[13]} Die Banden der CH-Streckschwingungen der Methyl- bzw. Methylengruppen sind bei 3049 , 2932 und 2864 cm^{-1} zu finden.

Die UV/Vis-Spektren von **2** in Methanol und Acetonitril sind in Abbildung 3.5a dargestellt. Während in Acetonitril drei Absorptionsbanden bei 215, 267 (mit einer Schulter bei 292 nm) und 381 nm beobachtet werden können, sind in Methanol die Banden zu 210, 260 (mit einer

Schulter bei 288 nm) und 384 nm verschoben und zwei zusätzliche Banden bei 233 und 249 nm treten auf. Die Banden bei 233 und 260 nm stimmen mit den Absorptionsbanden des unsubstituierten Naphthyridins überein.^[219]

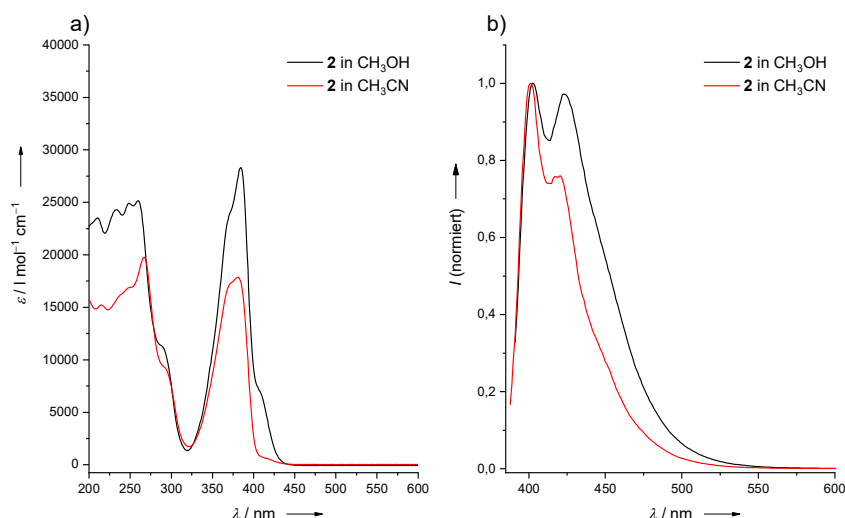


Abbildung 3.5: a) UV/Vis-Spektren von 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**2**) in CH₃OH und CH₃CN. b) Fluoreszenzspektren von **2** in CH₃OH und CH₃CN.

Die berechneten TDDFT-Spektren (B3LYP/SV(P) und B3LYP/TZVP) sind in Abbildung 3.6a gezeigt. Der HOMO-LUMO-Übergang liegt für B3LYP/SV(P) bei 351 nm und ist damit um 33 nm gegenüber dem experimentell beobachteten Übergang verschoben. Die beteiligten Orbitale sind in Abbildung 3.6b visualisiert. Weitere intensive Übergänge treten bei 234, 260, 280 und 293 nm auf, die mit den experimentell beobachteten Banden bei 233, 260 und 288 nm gut übereinstimmen. Bei den berechneten Übergängen handelt es sich um elektronische Anregungen von HOMO–8 ins LUMO (234 nm), HOMO–1 ins LUMO+1 (260 nm), HOMO ins LUMO+1 (280 nm) und HOMO–1 ins LUMO (293 nm). Die Variation der Guanidinogruppe resultiert in einer Anhebung der HOMO-Energie von –5.33 eV für **1** auf –4.83 eV für **2** sowie einer leichten Anhebung der LUMO-Energie, sodass der HOMO-LUMO-Energieabstand sich auf 4.00 eV verringert. Daraus folgt, dass **2** in der Gasphase ein besserer Elektronendonator ist als **1**.

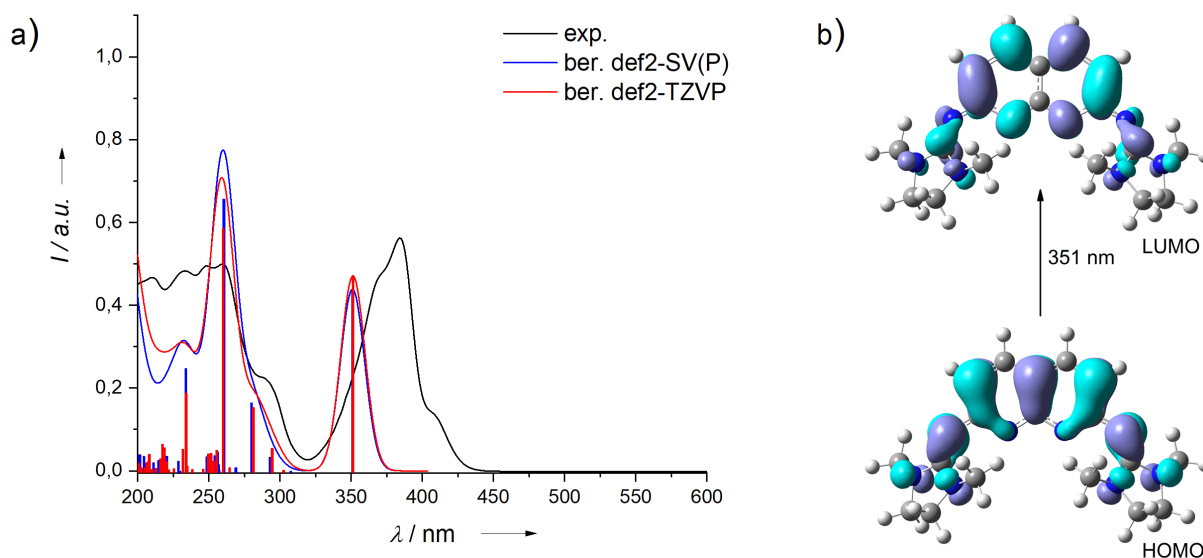


Abbildung 3.6: a) Berechnete TDDFT-Spektren für **2** (B3LYP/SV(P) in blau, B3LYP/TZVP in rot). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Spektrum **2** in CH₃OH gezeigt. b) Visualisierung der am Übergang bei 351 nm beteiligten Orbitale (SV(P), Isowert 0.03).

Die Fluoreszenzspektren von **2** in Methanol und Acetonitril sind in Abbildung 3.5b zu sehen. Im Gegensatz zum in Methanol gemessenen Spektrum von **1**, bei dem nur eine sehr breite Emissionsbande bei 404 nm beobachtet werden kann, sind bei **2** zwei separierte Emissionsbanden bei 403 und 423 nm vorhanden. Die Stokes-Verschiebung beträgt 1128 cm^{-1} und ist somit deutlich kleiner als bei **1** im gleichen Lösungsmittel. In Acetonitril verschieben sich für **2** die Banden aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittelpolarität geringfügig zu 401 und 421 nm, sodass sich eine Stokes Verschiebung von 1309 cm^{-1} ergibt. Insgesamt lässt sich damit sagen, dass die unterschiedlich substituierten Guanidinogruppen von **1** und **2** nur einen kleinen Einfluss auf die Lage der Emissionsbanden haben. Dagegen sind die gemessenen Quantenausbeute für **2** mit 0.26 (in Methanol) und 0.18 (in Acetonitril) höher als für **1** im jeweiligen Lösungsmittel. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass die Ethylenverbrückung der Amino-Stickstoffatome in **2** die Drehbarkeit der Guanidinogruppen eingeschränkt. Dies kann dazu führen, dass die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang (in Form von Molekülschwingungen) in den elektronischen Grundzustand abnimmt, da die unflexiblere Guanidinogruppe weniger Freiheitsgrade besitzt und damit prinzipiell weniger Schwingungen möglich sind.

Ebenso wie für **1** wurde auch bei **2** die Redoxaktivität elektrochemisch anhand von CV-Messungen untersucht (Referenz: Fc/Fc⁺). In Dichlormethan sind zwei irreversible Oxidationsübergänge bei einem Potential von +0.23 V bzw. +0.63 V zu sehen. Diese sind relativ zu **1** um 0.15 V bzw. 0.05 V zu niedrigerem Potential verschoben. Ein ähnliches Bild

ergibt sich in Acetonitril: Hier sind zwei Oxidationswellen bei +0.26 V bzw. +0.64 V zu sehen, die wiederum um 0.18 V bzw. 0.03 V gegenüber **1** zu niedrigerem Potential verschoben sind. Somit handelt es sich bei **2** auch in Lösung um einen besseren Elektronendonator im Vergleich zu **1**. Durch die Substitution mit *N,N'*-Dimethylethylen-Guanidinogruppen kann **2** die bei Oxidation entstehende Ladung besser delokalisiert werden. Die höhere Elektronendonorstärke in Lösung der ethylenverbrückten Guanidine gegenüber der tetramethylsubstituierten Guanidine wurde unter anderem auch beim guanidinofunktionalisierten Benzol^{[13],[35]} und auch dem Naphthalin-GFA^[105] beobachtet.

Die mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur von **2** ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

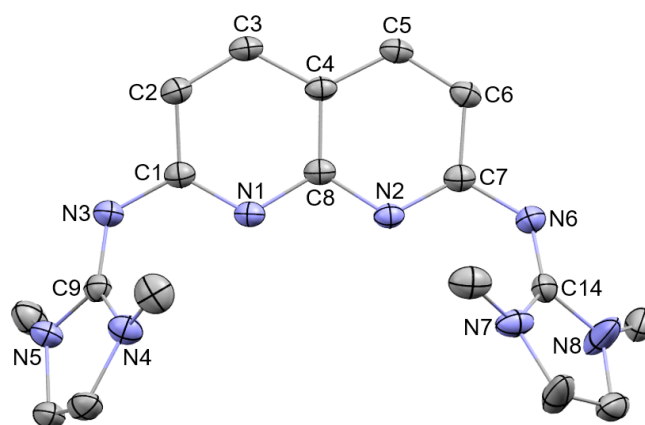


Abbildung 3.7: Kristallstruktur von **2**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N1-C1 1.336(2), N1-C8 1.365(2), N2-C7 1.335(2), N2-C8 1.368(2), N3-C1 1.371(2), N3-C9 1.314(2), N4-C9 1.356(2), N5-C9 1.364(2), N6-C7 1.381(2), N6-C14 1.300(2), N7-C14 1.361(2), N8-C14 1.352(2).

Die Bindungslängen innerhalb des Naphthyridinrings liegen im Bereich von 1.359(2) bis 1.434(2) Å für die C-C-Bindungen und von 1.335(2) bis 1.368(2) Å für die C-N-Bindungen und stimmen damit mit den jeweiligen Bindungen in **1** überein. Gleiches gilt für die C=N-Bindungsabstände der Guanidinogruppen, welche 1.300(2) und 1.314(2) Å betragen. Dagegen sind die $N_{\text{Amino}}-C_{\text{Guanidino}}$ Abstände bei **2** im Vergleich zu **1** um 0.01 Å verkürzt und liegen zwischen 1.352(2) und 1.364(2) Å. Die Bindungslängen zwischen Aromat und Imino-Stickstoffatom sind 1.371(2) und 1.381(2) Å lang. Im Festkörper sind die Guanidinogruppen um 51.0° bzw. 53.4° aus der Aromatenebene herausgedreht, jedoch weniger stark als dies bei **1** (55.1° und 61.3°) der Fall ist. Hierbei ist anzumerken, dass das Naphthyridin-Ringsystem nicht exakt planar ist, sondern um 4.7° davon abweicht. In der Molekülstruktur von **2** sind ebenfalls schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit $N \cdots H(C)$ Abständen von 2.528 und 2.558 Å vorhanden, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung führen.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten experimentellen Strukturdaten von **2** den berechneten Strukturparametern (B3LYP/SV(P)) gegenübergestellt. Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen zeigt eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen von 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylguanidino)-1,8-naphthyridin **2**. Als Vergleich sind die Bindungslängen aus der DFT-Rechnung (B3LYP/SV(P)) erhaltenen optimierten Struktur aufgeführt.

	2 (exp.)	2 (theo.)
N3-C1	1.371(2)	1.369
N6-C7	1.368(2)	1.369
N3-C9 / N6-C14	1.314(2) / 1.300(2)	1.292
N4-C9 / N7-C14	1.356(2) / 1.361(2)	1.383
N5-C9 / N8-C14	1.364(2) / 1.352(2)	1.391
C1-C2	1.434(2)	1.440
C2-C3	1.359(2)	1.372
C3-C4	1.415(2)	1.420
C4-C8	1.4174(18)	1.435
N1-C8 / N2-C8	1.365(2) / 1.368(2)	1.358

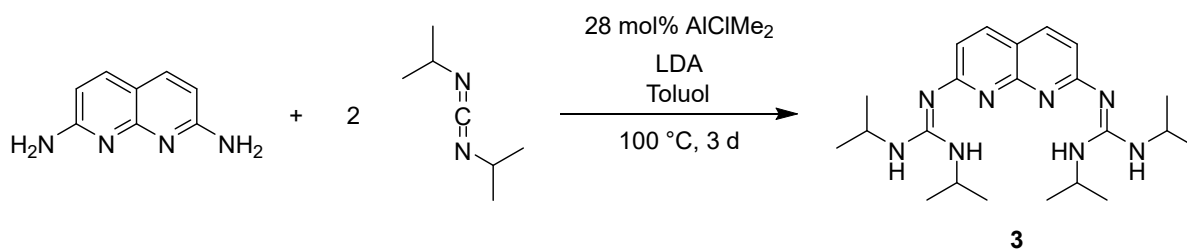
3.1.3 Synthese von 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin

Mit den beiden peralkylierten Bisguanidinen **1** und **2** wurden bereits zwei Liganden vorgestellt, welche die (Koordinations-)Eigenschaften von Guanidinogruppen mit denen der Naphthyridine kombinieren. Eine weitere Modifikation der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine kann durch die Einführung trisubstituierter Guanidine vorgenommen werden, wodurch NH-Gruppen als zusätzliche funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind. Wie in Kapitel 2.1.3 bereits erwähnt, weisen trisubstituierte Guanidine eine veränderte Reaktivität auf, die für die Synthese einzigartiger Koordinationsverbindungen genutzt werden kann. Darüber hinaus sind sie auch für Reaktionen interessant, bei denen die Übertragung von Wasserstoffatomen eine Rolle spielt, wie z. B. bei einem Protonen gekoppelten Elektronentransfer.

In der Arbeitsgruppe *Himmel* wurde bislang eine Reihe trisubstituierter Guanidine synthetisiert, darunter einfach guanidinosubstituierte Liganden mit einem aromatischen Pyridin- bzw. Chinolin-Kern.^[42] Mit Hilfe dieser Guanidin-Hybridliganden konnten di- und

tetranukleare Zinkguanidinatkomplexe hergestellt werden, die für katalytische Anwendungen interessant sind.^[42] Angesichts der großen strukturellen Ähnlichkeit zu den beiden Hybridliganden kann mit der Synthese eines trisubstituierten 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridins eine Erweiterung der Pyridin- bzw. Chinolin-Liganden vorgenommen werden, wodurch zusätzliche Koordinationsstellen zur Verfügung stehen. Unter der Annahme, dass aufgrund der räumlichen Anordnung nur zwei der insgesamt vier Aminogruppen gleichzeitig eine Koordination eingehen können, sind neben den zwei Imin-Stickstoffatomen und den beiden Naphthyridin-Stickstoffatomen auch zwei Amino-Stickstoffatome für eine Koordination vorhanden.

Die Darstellung eines solchen trisubstituierten Bisguanidins mit Naphthyridinrückgrat gelang in dieser Arbeit mit der Synthese von 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (**3**) (s. Schema 3.4).



Schema 3.4: Synthese des Liganden 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin **3**.

Nach einer Literaturvorschrift von *Richeson et al.*^[45] wurde **3** durch Umsetzung von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in Toluol in Gegenwart der Base Lithiumdiisopropylamid (LDA) sowie substöchiometrischen Mengen von Dimethylaluminiumchlorid erhalten. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift führte der Einsatz von katalytischen Mengen AlClMe_2 (2 mol%) zu einem unvollständigen Umsatz, sodass die Menge an AlClMe_2 auf 28 mol% erhöht wurde. Während der Reaktion fiel ein brauner Feststoff aus, der im Anschluss daran abfiltriert wurde. Das unter vermindertem Druck erhaltene Rohprodukt wurde mit Hexan gewaschen, um überschüssiges LDA und noch vorhandenes AlClMe_2 sowie mögliche Nebenprodukte zu entfernen. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts noch eine Verunreinigung zu sehen war, die sich auch durch Waschen mit anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht vollständig entfernen ließ, wurde eine säulenchromatographische Aufreinigung unter Verwendung von SiO_2 als stationäre Phase und Essigsäureethylester bzw. Essigsäureethylester/Methanol (2:1) als Laufmittel durchgeführt. Hierzu ist anzumerken, dass diese Methode normalerweise nicht für guanidinofunktionalisierte Aromaten geeignet ist, da GFA zum einen sehr leicht an Luft bzw. beim Kontakt mit nicht getrockneten Lösungsmitteln protoniert werden und zum

anderen starke koordinative Bindungen ausbilden können, was zu starken Wechselwirkungen mit der stationären Phase führt. Als Folge davon lassen sich GFA in der Regel nur sehr schwer wieder eluieren. Als Gründe, warum eine säulenchromatographische Aufreinigung von **3**, aber nicht von **1** oder **2** möglich ist, können die geringere Basizität von trisubstituierten Guanidinen im Vergleich mit peralkylierten Guanidinen sowie die verbesserte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und damit eine verringerte Wechselwirkung mit der stationären Phase genannt werden. Nach Aufreinigung unter oben beschriebenen Bedingungen lag das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 63 % vor. Obwohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Verunreinigung mehr zu sehen war, zeigte die Elementaranalyse einen um etwa 1.9 % zu niedrigen Stickstoffanteil. Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, wurde die Darstellung von **3** mit anderen Katalysatoren durchgeführt sowie die Reaktionsdauer und -temperatur variiert. Dabei zeigte sich, dass sowohl eine längere Reaktionsdauer als auch eine höhere Reaktionstemperatur die Bildung des Nebenprodukts begünstigt, während bei einer Reaktionsdauer von weniger als 24 h noch nicht reagiertes 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen ist.

Gemäß einer von der Arbeitsgruppe *Himmel* veröffentlichten Vorschrift für die Synthese trisubstituierter Guanidine wurde die Reaktion mit 2 mol% Zinktriflat-Katalysator anstelle von AlClMe_2 durchgeführt.^[43] Dies führte ebenfalls zur Bildung eines Nebenprodukts, welches sich nicht vollständig entfernen ließ. Da die untersuchten Abwandlungen in der Synthese nicht zu einem elementaranalysenreinen Liganden **3** führten, wurden die in Schema 3.4 aufgeführten Bedingungen beibehalten.

Die Charakterisierung von **3** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 ergeben die Protonen der Isopropylgruppe ein Dublett bei 1.28 ppm (CH_3) und ein Septett bei 3.99 ppm ($-\text{CH}-$). Die Protonen der NH-Gruppen können nicht im Spektrum beobachtet werden. Eine mögliche Ursache dafür ist die schnelle Relaxation von amingebundenen Protonen in Lösung. Die aromatischen Protonen in 3-/6-Position bzw. 4-/5-Position treten als Dubletts bei 6.70 bzw. 7.59 ppm auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können die Signale bei 23.74 (CH_3 -) und 43.06 ppm ($-\text{CH}-$) der Isopropylgruppe zugewiesen werden. Die wasserstoffgebundenen Kohlenstoffatome in 3-/6-Position bzw. in 4-/5-Position ergeben ein Signal bei 119.03 bzw. 136.06 ppm. Das Guanidinokohlenstoffatom wurde mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren dem Signal bei 154.62 ppm zugeordnet. Die restlichen Signale bei 112.83, 154.50 und 165.03 ppm stammen von den Kohlenstoffatomen C-4a, C-8a und C-2/C-7. Des Weiteren wurde ein HR-ESI⁺-Massenspektrum aufgenommen, bei dem der Basispeak mit $m/z = 413.31348$ dem protonierten Liganden entspricht. Im IR-Spektrum von **3** ist die C=N-

Streckschwingung der Guanidinogruppen bei 1603 cm^{-1} zu finden. Die Schwingungsbanden der freien NH-Gruppen treten bei 3436 und 3346 cm^{-1} auf, während die CH-Streckschwingungen der Isopropylgruppen im typischen Bereich bei 2971 , 2933 und 2875 cm^{-1} zu sehen sind.

Ebenso wie für die peralkylierten Liganden **1** und **2** wurden auch von **3** die optischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden UV/Vis-Spektren in Methanol, Acetonitril, Dichlormethan und Diethylether gemessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 3.8a dargestellt. Eine Übersicht der Absorptionsmaxima in allen untersuchten Lösungsmitteln ist in Tabelle 3 gegeben.

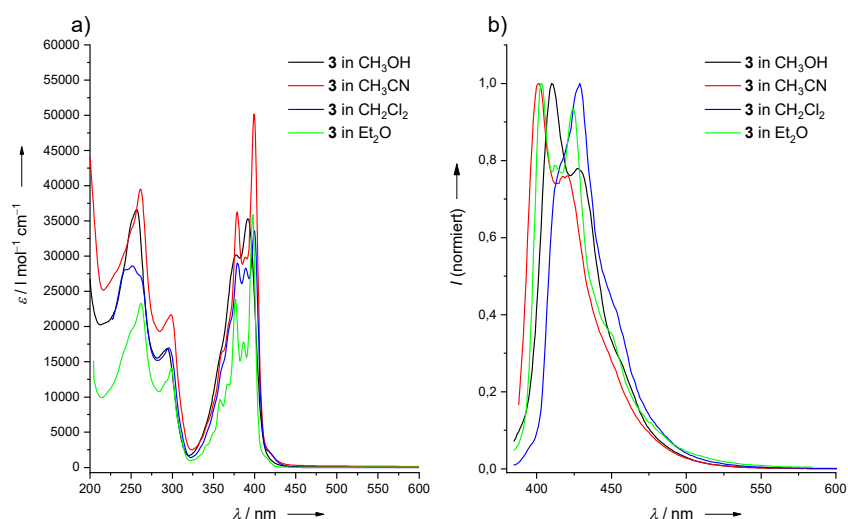


Abbildung 3.8: a) UV/Vis-Spektren von 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (**3**) in verschiedenen Lösungsmitteln. b) Fluoreszenzspektren von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 3: Absorptions- und Emissionsmaxima von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max, abs}}$	$\lambda_{\text{max, em}}$
CH ₃ OH	257, 294, 378, 392	410/430
CH ₃ CN	261, 298, 379, 389, 399	410/428
CH ₂ Cl ₂	252, 296, 379, 389, 400	429
Et ₂ O	262, 299, 358, 368, 377, 386, 399	402/412/424/428

Im Gegensatz zu den UV/Vis-Spektren von **1** und **2** sind in den Spektren von **3** im Bereich von 350 bis 400 nm mehrere voneinander separierte Maxima zu erkennen. Diese liegen in Methanol bei 378 und 392 nm. Da im gerechneten TDDFT-Spektrum (B3LYP/SV(P)), s.

Abbildung 3.9a) in dieser Region jedoch nur bei 363 nm ein einziger elektronischer Übergang zu finden ist, kann die Struktur auf eine Schwingungsprogression zurückgeführt werden. Sowohl die berechneten Übergänge als auch die experimentell beobachteten Übergänge für **3** sind im Vergleich zu **1** rotverschoben. Die am HOMO-LUMO-Übergang beteiligten Orbitale, dessen Energieabstand mit 3.87 eV berechnet wurde, sind in Abbildung 3.9b visualisiert. Weitere intensive Übergänge sind im berechneten Spektrum bei 235 (HOMO-6 → LUMO), 254 (HOMO-1 → LUMO+1) und 280 nm (HOMO → LUMO+1) zu finden, wobei die letzten beiden gut mit den experimentell beobachteten Banden bei 257 und 294 nm übereinstimmen. Die Struktur bzw. Auflösung der experimentell beobachteten Schwingungsprogression ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. So können in Acetonitril und Dichlormethan drei Absorptionsmaxima bei 379, 389 und 399 nm identifiziert werden, wobei die letzte Bande in Dichlormethan bei 400 nm zu finden ist. Dahingegen sind in Diethylether fünf Maxima bei 358, 368, 377, 386 und 399 nm zu erkennen. Die Energieabstände der 0→0 Übergänge bei 399 nm und den höher angeregten Schwingungszuständen bei 386, 377 und 358 nm betragen 844 cm^{-1} (399 nm → 386 nm), 1463 cm^{-1} (399 nm → 377 nm) und 2870 cm^{-1} (399 nm → 358 nm). Damit ist die Energie jeder Schwingungsmode im elektronisch angeregten Zustand ähnlich zu den IR-Schwingungen des elektronischen Grundzustands bei 847, 1463 und 2873 cm^{-1} . Die Banden bei 1463 bzw. 2873 cm^{-1} können CH-Deformationsschwingungen bzw. CH-Streckschwingungen der Isopropylgruppen zugeordnet werden.

Aus den ermittelten Daten kann gefolgert werden, dass es sich bei den Maxima in den UV/Vis-Spektren tatsächlich um Schwingungsprogressionen handelt. Darüber hinaus sind in den gemessenen UV/Vis-Spektren zwei weitere Absorptionsbanden bei höherer Energie vorhanden. Die genaue Lage der beiden Banden variiert je nach Lösungsmittel und kann aus Tabelle 3 entnommen werden.

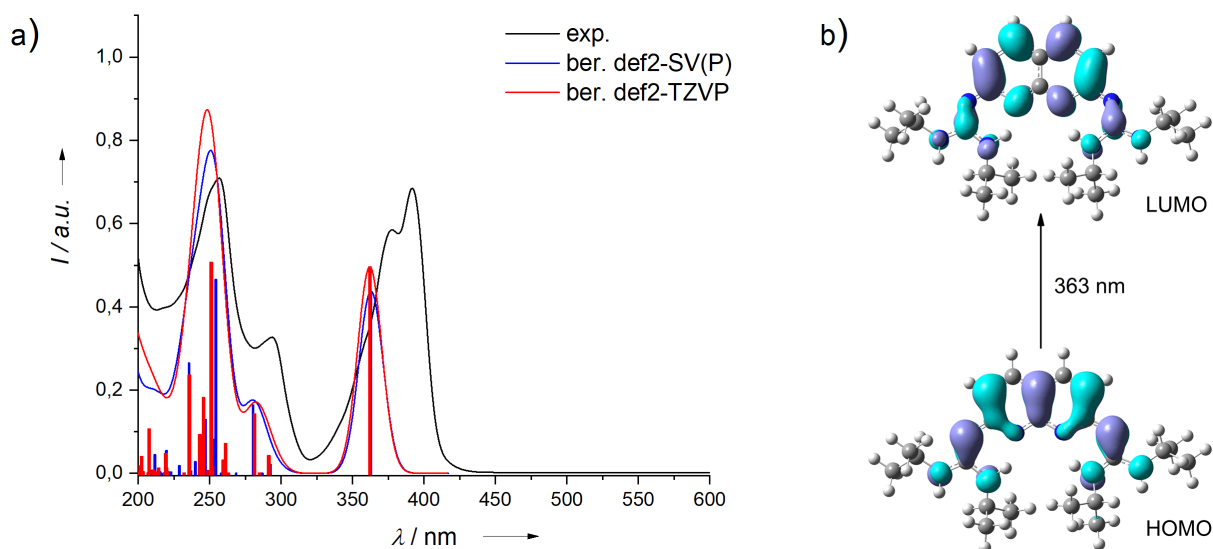


Abbildung 3.9: a) Berechnete TDDFT-Spektren für **3** (B3LYP/SV(P) in blau, B3LYP/TZVP in rot). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Spektrum **3** in CH_3OH gezeigt. b) Visualisierung der am Übergang bei 363 nm beteiligten Orbitale (SV(P), Isowert 0.03).

Zur weiteren Charakterisierung von **3** wurden Fluoreszenzspektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.8b dargestellt. Während in Methanol und Acetonitril zwei Emissionsbanden bei 410 und 430 nm bzw. 410 und 428 nm zu sehen sind, deren Stokes-Verschiebung 1120 cm^{-1} bzw. 672 cm^{-1} beträgt, tritt in Dichlormethan nur eine Bande bei 429 nm auf, welche um 1690 cm^{-1} gegenüber dem Absorptionsmaximum verschoben ist. In Diethylether zeigt die Emission eine Struktur, die ähnlich zur Schwingungsprogression im UV/Vis-Spektrum ist, jedoch sich wie ein Spiegelbild verhält. Es können vier Emissionsmaxima bei 402, 412, 424 und 428 nm beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute für **3** in Methanol beträgt 0.27 und ist damit in der gleichen Größenordnung wie **2**.

Des Weiteren wurden Cyclovoltammogramme von **3** in Acetonitril und Dichlormethan aufgenommen, die extern auf das Redoxsystem Fc/Fc^+ referenziert wurden. Hierbei konnten in Dichlormethan zwei irreversible Oxidationswellen bei +0.38 V und +0.73 V beobachtet werden. Diese liegen damit bei ähnlichen Potentialen wie **1** und folglich bei höheren Potentialen im Vergleich zu **2**. In Acetonitril verschieben sich die irreversible Oxidationsübergänge zu +0.39 V und +0.95 V, wobei letzterer nur sehr schwach ist. Ein Vergleich der Redoxpotentiale von **1**, **2** und **3** ergibt, dass sich das Redoxpotential durch Variation der Guanidinosubstituenten nur wenig beeinflussen lässt. Dies wurde bereits in der Vergangenheit bei CV-Messungen verschiedener GFA beobachtet.^{[13],[35],[91]}

Die röntgenkristallographische Charakterisierung von **3** erwies sich als schwierig. Zwar konnten aus einer Toluol-Lösung Kristalle erhalten werden, die jedoch aufgrund von Fehlorderungen für eine röntgenkristallographische Analyse nicht geeignet waren. Ebenso waren Kristalle, die bei Raumtemperatur aus einer Acetonitril-Lösung erhalten wurden, zu klein für eine Messung. Letztlich konnte der Ligand in seiner zweifach protonierten Form aus Chloroform auskristallisiert werden. Die Struktur von $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

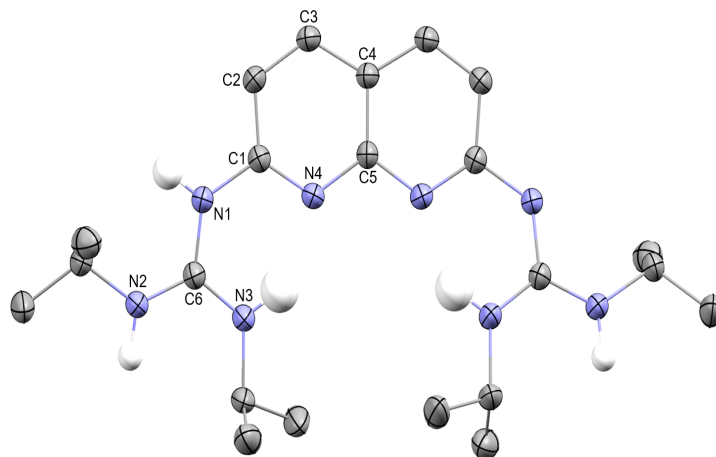


Abbildung 3.10: Kristallstruktur von $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N1-C1 1.406(3), N1-C6 1.366(3), N2-C6 1.333(3), N3-C6 1.328(3), N4-C1 1.317(3), N4-C5 1.365(2), N3 \cdots N4 2.644(3), N3-H \cdots N4 1.837.

Wie aus der Kristallstruktur ersichtlich ist, findet die Protonierung ausschließlich an den beiden Imino-Stickstoffatomen statt. Als Folge der Protonierung verlängern sich die Imino-bindungen der Guanidinogruppe auf 1.366(3) Å, während im Vergleich dazu die nicht-protonierten Iminobindungen in **1** und **2** durchschnittlich 1.314 Å bzw. 1.307 Å lang sind. Die Bindungslängen zwischen dem Guanidinokohlenstoffatom und den Amino-Stickstoffatomen betragen in $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ 1.328(3) Å und 1.333(3) Å und sind damit im Verhältnis zu den entsprechenden Bindungen in **1** bzw. **2**, welche eine durchschnittliche Bindungslänge von 1.371 Å bzw. 1.358 Å aufweisen, aufgrund der Protonierung stark verkürzt. Die Angleichung der C-N-Bindungslängen in der Guanidinogruppe kann als Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der Guanidinogruppe interpretiert werden und wurde auch in Molekülstrukturen anderer protonierter GFA beobachtet.^[35] Die C-C-Bindungslängen (1.360(3) Å bis 1.414(3) Å) im Aromaten unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der neutralen Liganden **1** und **2**. Dagegen führt die Protonierung der Iminobindung zur Abschwächung der elektronenschiebenden Wirkung der Guanidinogruppe. Dies äußert sich in der Verlängerung der Bindung zwischen dem aromatischem Kohlenstoffatom und dem Iminostickstoffatom, welche in $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ 1.406(3) Å beträgt und damit um ca. 2 pm länger als in **1** ist. Dagegen ist

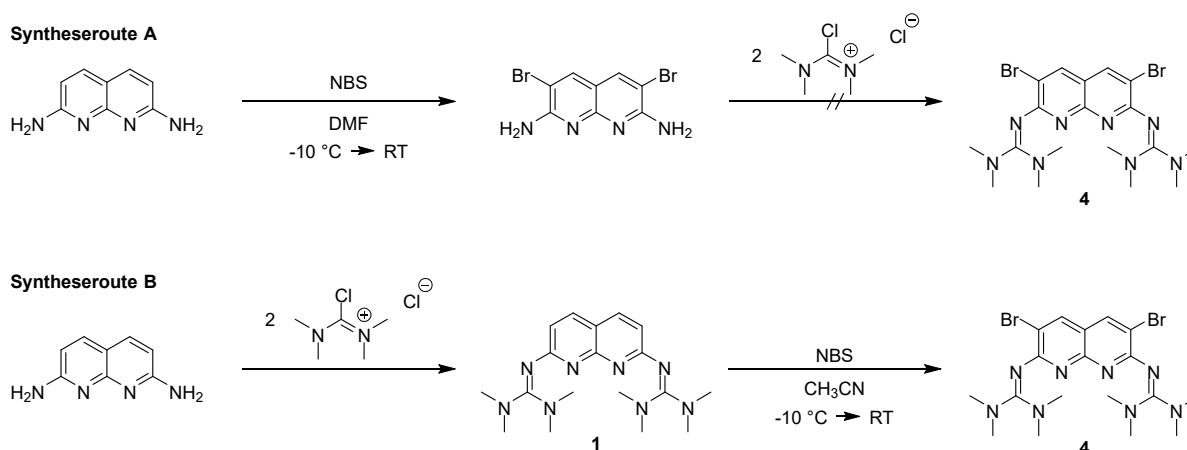
die Bindung zwischen C1 und N4 um etwa 2 pm auf 1.317(3) Å verkürzt, wohingegen die Bindung N4-C5 (1.365(2) Å) nicht durch die Protonierung beeinflusst wird. In der Molekülstruktur von $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ sind die NH-Gruppen der Guanidinogruppen in Richtung der Naphthyridin-Stickstoffatome ausgerichtet, was mit der Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung einhergeht. Diese weisen einen $\text{N4}\cdots\text{H1}(\text{N1})$ Abstand von 1.839 Å auf. Die an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten NH-Gruppen liegen oberhalb bzw. unterhalb der aromatischen Ebene. Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen konnte auch beim Guanidin-Hybridliganden *N,N'*-Diisopropylguanidino-2-chinolin beobachtet werden.^[42] Hier sind die $\text{N}\cdots\text{H}(\text{N})$ Abstände mit 1.912(4) Å etwa 7 pm länger als in **3**. Die kürzeren Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ lassen sich mit dem Abbau der elektronischen Abstoßung zwischen beiden Naphthyridin-Stickstoffatomen begründen. Im Vergleich zu den schwachen Wasserstoffbrücken in **1** und **2** sind diese bei $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ deutlich stärker, was sich durch die um etwa 0.74 Å kürzeren $\text{N}\cdots\text{H}(\text{N})$ Abstände und dem größeren Bindungswinkel (144.80° gegenüber 111.54° in **1**) ausdrückt und auf die größere Polarität der Wasserstoffbrückenbindung zurückgeht. Nach Jeffrey gehören die Wasserstoffbrücken in $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ zu den mäßig starken Wasserstoffbrücken.^[226] Ausgewählte Strukturdaten von $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$ sind in Tabelle 4 aufgeführt. Dort sind auch die berechneten Strukturparameter (B3LYP/SV(P)) für $[\text{H}_2\mathbf{3}]^{2+}$ und den neutralen Liganden **3** zu finden.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{H}_2\mathbf{3}]\text{Cl}_2$. Als Vergleich sind die Bindungslängen aus der DFT-Rechnung (B3LYP/SV(P)) für $[\text{H}_2\mathbf{3}]^{2+}$ und **3** aufgeführt.

	$[\text{H}_2\mathbf{3}]^{2+}$ (exp.)	$[\text{H}_2\mathbf{3}]^{2+}$ (theo.)	3 (theo.)
N1-C1	1.406(3)	1.407	1.368
N1-C6	1.366(3)	1.373	1.317
N2-C6	1.333(3)	1.340	1.360
N3-C6	1.328(3)	1.329	1.376
C1-C2	1.414(3)	1.426	1.439
C2-C3	1.360(3)	1.373	1.371
C3-C4	1.413(3)	1.420	1.421
C4-C5	1.409(4)	1.429	1.432
N4-C5	1.365(2)	1.360	1.357
$\text{N4}\cdots(\text{N3})\text{-H3}$	1.837	1.908	1.829

3.1.4 Synthese von 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin

Die Eigenschaften von guanidinofunktionalisierten Aromaten lassen sich nicht nur durch Variation der Guanidinogruppen beeinflussen, sondern können auch durch Substitution am aromatischen Kern gezielt gesteuert werden. Durch diese Art der Modifikation können insbesondere die elektronischen und optischen Eigenschaften, wie z. B. die Lage der Grenzorbitale oder das Redoxpotential, spezifisch variiert werden und somit Einfluss auf die Reaktivität eines Moleküls genommen werden. In Kapitel 2.1.4 wurden einige Möglichkeiten zur aromatischen Substitution bei guanidinofunktionalisierten Aromaten vorgestellt. Dabei erwies sich die Halogenierung des aromatischen Rückgrats als synthetisch leicht zugänglich. Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit der zweifach bromierte Ligand 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**4**) hergestellt werden. Die Einführung von Brom-Substituenten in 3- und 6-Position sollte sowohl die Reaktivität in Koordinationsverbindungen als auch die optischen Eigenschaften beeinflussen. Prinzipiell sind zwei Wege für die Synthese von **4** denkbar. Diese sind in Schema 3.5 ausgeführt.



Schema 3.5: Mögliche Synthesewege zur Darstellung des Liganden 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin **4**. Syntheseroute A: 1. Bromierung, 2. Guanidinylierung. Syntheseroute B: 1. Guanidinylierung, 2. Bromierung.

Syntheseroute A geht von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin aus, welches im ersten Reaktionsschritt mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert wird. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Umsetzung mit dem aktivierten Harnstoff zu **4**. Alternativ kann **4** auch durch Bromierung von **1** mit NBS hergestellt werden (Syntheseroute B). In dieser Arbeit wurde zunächst Route A ausprobiert, da die Darstellung von 2,7-Diamino-3,6-dibrom-1,8-naphthyridin bereits literaturbekannt ist.^[227] Dazu wurde nach einer Vorschrift von *Leigh et al.* 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin in DMF suspendiert und auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von NBS in DMF zugetropft und danach für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach

Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag ein brauner Feststoff vor, welcher gemäß Anleitung mit Dichlormethan gewaschen wurde. Die Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab, dass noch größere Mengen an Succinimid im Rohprodukt enthalten waren, die sich auch durch wiederholtes Waschen mit Dichlormethan nicht vollständig entfernen ließen. Zur weiteren Aufreinigung wurde versucht, das bei der Reaktion entstehende Succinimid durch Waschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, darunter Acetonitril, Tetrahydrofuran und Chloroform, zu entfernen. Da dies nicht gelang, wurde das Rohprodukt schließlich mit Wasser gewaschen, da Succinimid darin (etwas) löslich ist, wohingegen 2,7-Diamino-3,6-dibrom-1,8-naphthyridin nur eine geringe Löslichkeit in Wasser besitzt. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck, konnte die Reinheit der Verbindung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt werden. Wegen der notwendigen Abweichung in der Durchführung verringerte sich die in der Literatur angegebenen Ausbeute von 94 % auf 52 %. Im zweiten Syntheseschritt wurde 2,7-Diamino-3,6-dibrom-1,8-naphthyridin mit 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid als aktiviertem Harnstoff unter den gleichen Reaktionsbedingungen, die auch bei der Darstellung von **1** angewendet wurden, umgesetzt. Nach basischer Aufarbeitung und Extraktion mit Diethylether lag ein gelboranger Feststoff vor. Im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Gemisch aus dem gewünschten Produkt **4** und dem einfach guanidinylierten 2-Amino-3,6-dibrom-7-tetramethylguanidino-1,8-naphthyridin beobachtet werden, wobei letzteres den Hauptanteil ausmachte. Aus Acetonitril-Lösung wurden Kristalle erhalten, die mittels einer Röntgenstrukturanalyse als 2-Amino-3,6-dibrom-7-tetramethylguanidino-1,8-naphthyridin identifiziert werden konnten.

Um die Bildung des gewünschten Produkts **4** zu fördern und gleichzeitig die Entstehung des einfach guanidinylierten Nebenprodukts zu vermeiden, wurden die Menge an zugegebenem aktivierten Harnstoff auf bis zu 7 Äquivalente erhöht und die Reaktionszeit verlängert. Dies führte jedoch immer noch zu einem Produktgemisch, ebenso wie die Erhöhung der Menge eingesetzter Hilfsbase. Ein möglicher Grund dafür, dass die Reaktion nicht vollständig zum Bisguanidin **4** abläuft, könnte die elektronenziehende Wirkung der Brom-Substituenten am Naphthyridinkern sein. Dadurch verringert sich die Nukleophilie sowohl des Edukts als auch die des einfach guanidinylierten Naphthyridins, wodurch die zweite Aminogruppe nicht mehr guanidinyliert werden kann. Da eine Auftrennung des Produktgemisches nicht möglich war, wurde Syntheseroute A nicht weiterverfolgt.

Stattdessen gelang die Darstellung von **4** durch eine Bromierung von **1** (s. Schema 3.5, Syntheseroute B). Die Bromierung erfolgt dabei selektiv in 3- und 6-Position, da die stark

elektronenschiebenden Guanidinogruppen in 2- und 7-Position diese für eine elektrophile aromatische Substitution zusätzlich aktivieren. Näheres zur elektrophilen aromatischen Substitution bei Naphthyridinen ist in Kapitel 2.2.2 zu finden.

Zur Darstellung von **4** wurde Ligand **1** bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril gelöst und eine Lösung von NBS in Acetonitril portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von gelb nach gelbbraun verfärbte. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel entfernt und der bräunliche Feststoff in Wasser gelöst und mit wenig 25 %iger Natronlauge versetzt. Dies hatte zur Folge, dass bei der anschließenden Extraktion mit Dichlormethan das bei der Reaktion entstandene Succinimid in der wässrigen Phase blieb und das Produkt mit der organischen Phase abgetrennt werden konnte. **4** lag als gelbbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 68 % vor. Die Reinheit des Liganden konnte durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** in CD_3CN sind in Folge der zweifachen Bromierung nur noch zwei Signale zu sehen. Das Signal der Methylprotonen liegt bei 2.75 ppm und ist damit nur geringfügig verschoben in Bezug zu **1**. Die beiden aromatischen Protonen ergeben ein Singulett, das bei 7.89 ppm zu sehen ist und eine Verschiebung um 0.17 ppm ins Tieffeld aufweist, die auf die elektronenziehende Wirkung der Brom-Substituenten zurückzuführen ist. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum tritt das Signal der Methylgruppe bei 40.13 ppm auf. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome C-4a, C-8a und C-2/C-7 sind bei 111.53, 156.12 und 162.12 ppm zu finden. Das Kohlenstoffatom der Guanidinogruppe ergibt ein Signal bei 165.06 ppm, wohingegen die wasserstoffgebundenen Kohlenstoffatome in 4- und 5-Position dem Signal bei 138.63 ppm zu geordnet werden können. Die bromierten Kohlenstoffatome sind zu 115.79 ppm verschoben. Zur weiteren Strukturaufklärung wurde ein HR-ESI⁺-Massenspektrum gemessen. Sowohl durch die Lage des Basispeaks bei $m/z = 515.1032$ als auch anhand des zugehörigen Isotopenmusters, das eindeutig von einer zweifach bromierten Verbindung stammt, konnte die erfolgreiche Synthese von **4** bestätigt werden. Im IR-Spektrum von **4** ist die C=N-Streckschwingung der Guanidinogruppe bei 1540 cm^{-1} zu sehen. Im Vergleich mit **1** entspricht dies einer Verschiebung um 49 cm^{-1} hin zu niedrigerer Energie und kann mit der verhältnismäßig großen Massenzunahme durch die Bromierung erklärt werden, wodurch auch die für die Schwingungsenergie relevante reduzierte Masse zunimmt. Die Banden bei 2943 und 2876 cm^{-1} gehören zu den CH-Streckschwingungen der Methylengruppen.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von **4** wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.11a

gezeigt. Im UV/Vis-Spektrum in Methanol sind drei Banden bei 209, 262 (mit einer Schulter bei 298 nm) und 387 nm zu sehen. Im Verhältnis zu den Banden im UV/Vis-Spektrum von **1** (228, 260 und 378 nm) sind diese leicht verschoben und weisen kleinere molare Extinktionskoeffizienten auf, was auf die Bromierung zurückgeführt werden kann. Im Vergleich dazu ist die Rotverschiebung des HOMO-LUMO-Übergangs in Acetonitril von 373 nm (**1**) zu 396 nm (**4**) deutlich größer. Zusätzlich sind noch zwei weitere Übergänge bei 216 und 267 nm zu finden. In Diethylether liegen diese drei Banden bei 217, 268 und 395 nm. In Dichlormethan kann der Übergang bei höchster Energie nicht beobachtet werden, da dieser außerhalb des Lösungsmittelmessbereichs liegt. Neben den beiden Übergängen bei 268 und 401 nm tritt noch eine zusätzliche Bande bei 305 nm auf.

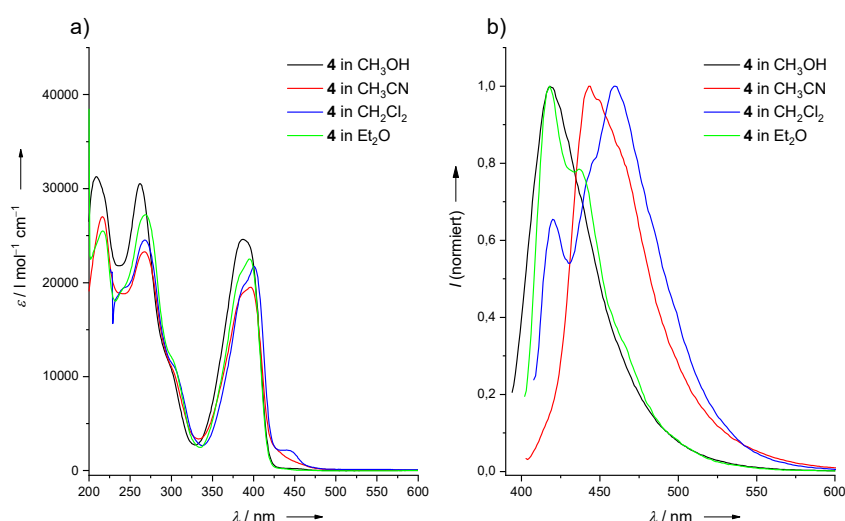


Abbildung 3.11: a) UV/Vis-Spektren von 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**4**) in verschiedenen Lösungsmitteln. b) Fluoreszenzspektren von **4** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Auswirkung der Bromierung des Naphthyridingerüsts auf die elektronischen Übergänge wurde auch quantenchemisch untersucht. Die berechneten TDDFT-Spektren (B3LYP/SV(P) und B3LYP/TZVP) sind in Abbildung 3.12a gezeigt. Darin sind für B3LYP/SV(P) drei intensive Übergänge bei 267, 288 und 363 nm zu sehen, wobei der HOMO-LUMO-Übergang bei 364 nm um 23 nm gegenüber dem experimentell ermittelten Wert verschoben ist. Die am HOMO-LUMO-Übergang beteiligten Orbitale sind in Abbildung 3.12b visualisiert. Das HOMO ist auf das Naphthyridinsystem, die Bromsubstituenten und die Guanidinogruppe verteilt, wohingegen das LUMO ausschließlich an den Naphthyridinringen und der Guanidinogruppe lokalisiert ist. Die berechneten Übergänge sind für B3LYP/TZVP sehr ähnlich. Die intensivsten Übergänge, die hier bei 261, 265, 285 und 363 nm liegen, stimmen mit den experimentellen Übergängen bei 262, 298 und 387 nm qualitativ gut überein.

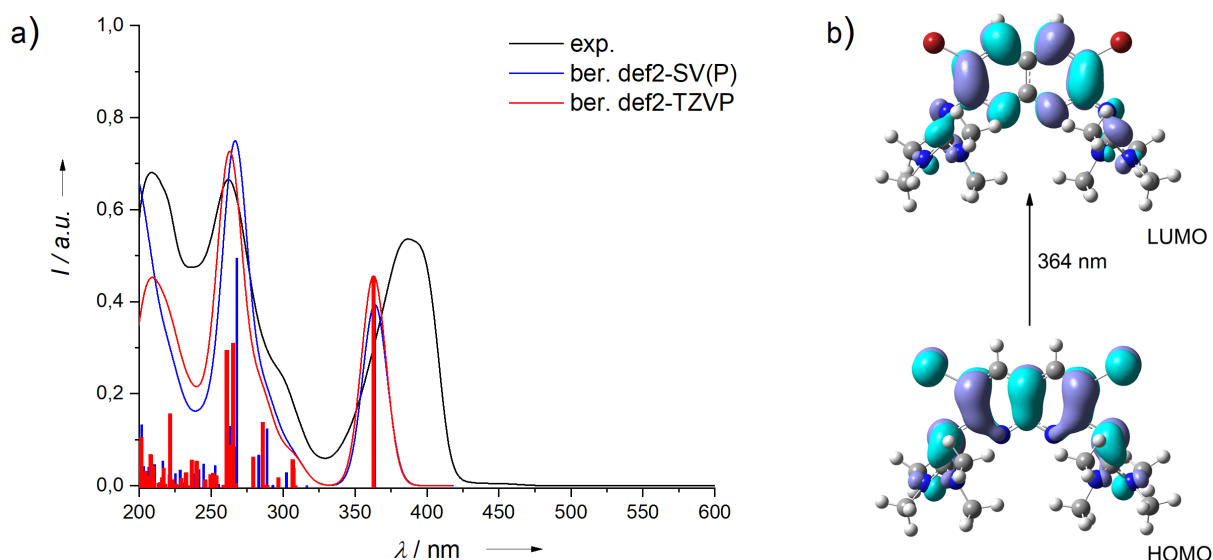


Abbildung 3.12: a) Berechnete TDDFT-Spektren für **4** (B3LYP/SV(P) in blau, B3LYP/TZVP in rot). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Spektrum **4** in CH_3OH gezeigt. b) Visualisierung der am Übergang bei 364 nm beteiligten Orbitale (SV(P), Isowert 0.03).

In Abbildung 3.13 sind die HOMO- und LUMO-Energien der Liganden **1** und **4** relativ zueinander dargestellt. Durch die Bromierung wird das HOMO des Liganden leicht abgesenkt (-5.18 eV). Da gleichzeitig die Absenkung des LUMO viel stärker ist (-1.30 eV), verringert sich der HOMO-LUMO-Abstand zu 3.88 eV, sodass **4** (in der Gasphase) ein besserer Elektronendonator als **1** ist. Dieser Effekt wurde auch beim benzolbasierten GFA beobachtet.^[12]

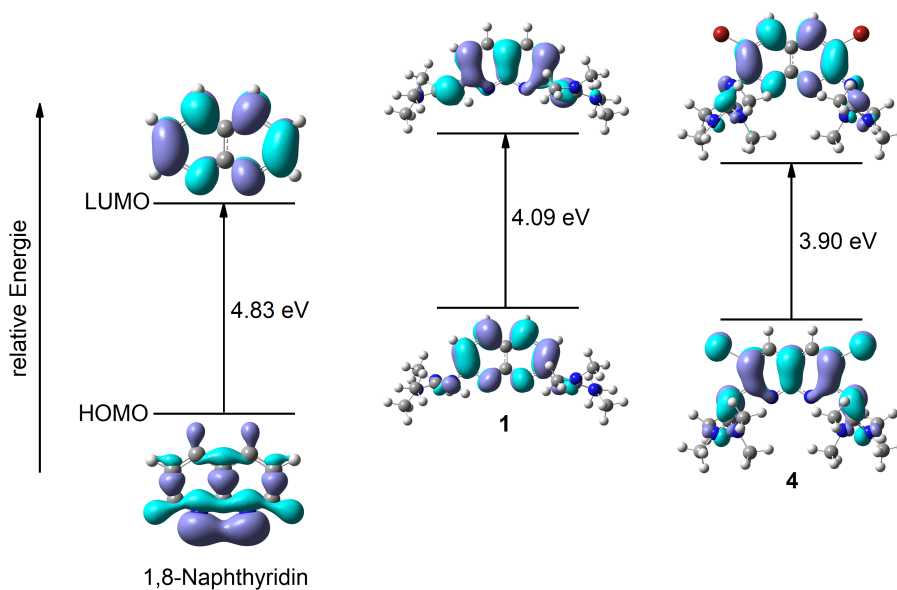


Abbildung 3.13: HOMO-LUMO Energien (B3LYP/SV(P)) von **1** und **4** im Vergleich mit unsubstituiertem 1,8-Naphthyridin.

Die Fluoreszenzspektren (s. Abbildung 3.11b) ergeben je nach verwendetem Lösungsmittel ein unterschiedliches Bild. Während in Methanol das Maximum der Emission bei 418 nm liegt und damit um 1916 cm^{-1} gegenüber der Absorption rotverschoben ist, befindet sich das Emissionsmaximum in Acetonitril bei 444 nm. Die Rotverschiebung ist damit größer als in Methanol, was sich auch in einer größeren Stokes-Verschiebung von 2730 cm^{-1} widerspiegelt. Sie ist auch größer als dies bei **1** der Fall ist (2057 cm^{-1}). In Diethylether sind zwei Emissionsbanden bei 417 und 436 nm zu sehen. Der Stokes-Shift ist mit 1336 cm^{-1} vergleichsweise klein. In Dichlormethan können zwei Emissionsbanden bei 420 und 460 nm beobachtet werden, wobei ein Stokes-Shift von 1128 cm^{-1} vorliegt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **4** beträgt in Methanol 0.15 und in Acetonitril 0.12. In Methanol ist damit die Quantenausbeute für **4** etwas kleiner als für **1**, wohingegen die gemessenen Werte in Acetonitril übereinstimmen. Prinzipiell verringern Schweratome wie Brom wegen ihrer Spin-Bahn-Kopplung die Quantenausbeute, da durch die Kopplung eine strahlungslose Spinumkehr von einem Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand begünstigt wird. Dieser Effekt, der als Intersystem Crossing bezeichnet wird, scheint für **4** vernachlässigbar zu sein.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **4** wurden mittels CV-Messungen bestimmt. Dazu wurden Cyclovoltammogramme in Dichlormethan aufgenommen und extern auf Fc/Fc^+ referenziert. Dabei ist ein nicht-reversibler Oxidationsübergang bei einem Potential von $+0.45\text{ V}$ sowie ein nicht-reversibler Reduktionsübergang bei einem Potential von $+0.34\text{ V}$ zu sehen. Im Vergleich dazu sind bei **1** zwei irreversible Oxidationswellen in der CV-Kurve zu beobachten, die bei $+0.38\text{ V}$ bzw. $+0.67\text{ V}$ liegen. Im Gegensatz zu **4** kann **1** elektrochemisch nicht reduziert werden.

Aus einem Dichlormethan/Hexan Lösungsmittelgemisch konnten bei Raumtemperatur Kristalle von **4** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die zugehörige Struktur ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

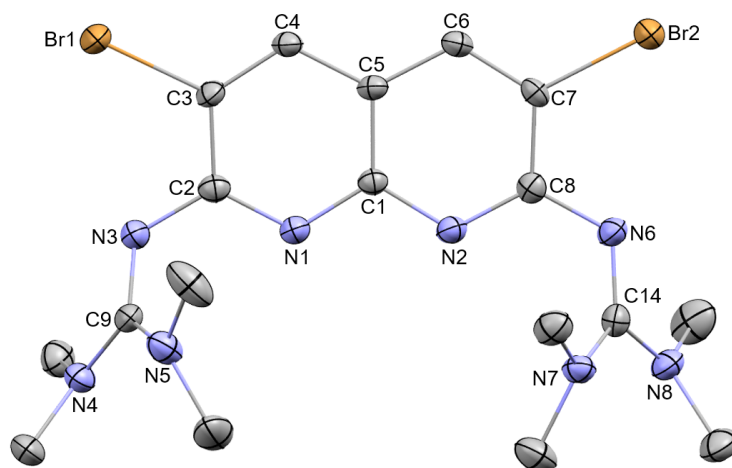


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von **4**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N1-C1 1.354(3), N1-C2 1.340(3), N3-C2 1.360(3), N3-C9 1.322(3), N4-C9 1.343(3), N5-C9 1.377(3), C2-C3 1.430(3), C3-C4 1.351(3), C4-C5 1.413(3), C1-C5 1.417(3).

Die C-C- (1.351(3) bis 1.441(3) Å) und die C-N-Bindungslängen (1.334(3) bis 1.363(3) Å) innerhalb des aromatischen Systems unterscheiden sich kaum von denen im nicht-bromierten Liganden **1**. Lediglich die Bindungen C2-C3 und C7-C8 sind aufgrund der Bromierung von C3 bzw. C7 um 0.6 bzw. 1.4 pm verlängert. Die Bindungsabstände innerhalb der Iminogruppen liegen bei 1.322(3) und 1.328(3) Å, womit sie um etwa 1 pm länger als in **1** sind. Dies lässt sich durch den elektronenziehenden Effekt der Brom-Substituenten im Ring erklären, denn dadurch kann mehr Elektronendichte von den Guanidinogruppen in das Naphthyridin-Ringsystem eingebracht werden, wodurch die Iminobindung leicht geschwächt wird. Gleichzeitig werden die Bindungen zwischen den aromatischen Kohlenstoffatomen und den Imino-Stickstoffatomen gestärkt, was mit einer Verkürzung der Abstände C2-N3 und C8-N6 auf 1.360(3) und 1.371(3) Å verbunden ist. Die C_{guanidino}-N_{amino}-Bindungen sind mit 1.343(3) und 1.377(3) Å bzw. 1.348(3) und 1.364(3) Å unterschiedlich lang, wobei die längere Bindung bei den Dimethylaminogruppen auftritt, die eine Wasserstoffbrücke zu den Naphthyridin-Stickstoffatomen ausbilden, deren (C)H \cdots N-Abstand 2.602 und 2.599 Å beträgt. Damit sind sie im Schnitt um ca. 8 pm länger als in **1**. Gemäß der Einstufung nach Jeffrey gehören sie zu den schwachen Wasserstoffbrücken.^[226]

In Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen von **4** und die entsprechenden berechneten Strukturparameter, die unter Verwendung des B3LYP-Funktional und des SV(P)- bzw. TZVP-Basissatzes erhalten wurden, zu finden. Während B3LYP/SV(P) die Bindungslängen im Allgemeinen um 2-3 pm überschätzt, stimmen die berechneten Werte für B3LYP/TZVP mit den Kristallstrukturdaten gut überein.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen von 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin **4**. Als Vergleich sind die Bindungslängen aus der DFT-Rechnung erhaltenen optimierten Struktur aufgeführt, die unter Verwendung des B3LYP-Funktional und den Basissätzen SV(P) und TZVP berechnet wurden.

	4 (exp.)	4 (theo.) (SV(P))	4 (theo.) (TZVP)
N3-C2 / N6-C8	1.360(3) / 1.371(3)	1.367	1.385 / 1.388
N3-C9 / N6-C14	1.322(3) / 1.328(3)	1.303	1.312 / 1.316
N4-C9 / N8-C14	1.343(3) / 1.348(3)	1.376	1.365
N5-C9 / N7-C14	1.377(3) / 1.364(3)	1.390	1.374 / 1.376
C2-C3	1.430(3)	1.445	1.427
C3-C4	1.351(3)	1.373	1.363
C4-C5	1.413(3)	1.418	1.415
C5-C1	1.417(3)	1.434	1.423
N1-C1 / N2-C1	1.354(3) / 1.340(3)	1.354	1.365
N1⋯(C13)-H13a	2.602	2.582	2.573
N2⋯(C15)-H15c	2.599	2.582	2.466

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Dieses Kapitel befasst sich mit der Koordinationschemie der in dieser Arbeit erstmals hergestellten 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden **1-4**, die im vorangegangenen Kapitel 3.1 vorgestellt und diskutiert wurden. Bei diesem Ligandensystem stehen mit den zwei aromatischen Naphthyridin-Stickstoffatomen sowie den Imin-Stickstoffatomen der beiden Guanidinosubstituenten insgesamt vier Donoratome für eine Koordination zur Verfügung, die hinsichtlich ihrer molekularen Struktur die Bildung von mehrkernigen Komplexen mit kettenartig angeordneten Metallatomen begünstigen sollten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Koordinationsverhalten der guanidinofunktionalisierten Naphthyridin-Liganden gegenüber den späten Übergangsmetallen der Gruppe 11 (Kupfer, Silber und Gold) und 12 (Zink) untersucht, mit dem Ziel mehrkernige Komplexe herzustellen, bei denen die Metallatome als eine Kette angeordnet vorliegen, die durch 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden stabilisiert wird. Die Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

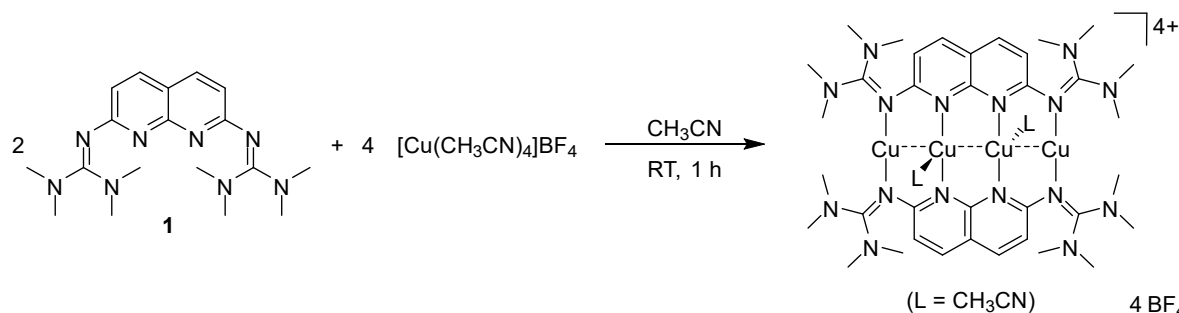
3.2.1 Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

Die Kupferchemie der guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) wurde in der Arbeitsgruppe *Himmel* in der Vergangenheit intensiv untersucht und ist aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen auch gegenwärtig noch Gegenstand der Forschung. Ein Überblick zu den bislang synthetisierten Kupferkomplexen und ihrer Einsatzgebiete wurde in Kapitel 2.1.4 gegeben. Durch die Verwendung der 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden soll nun in dieser Arbeit die Synthese von mehrkernigen Kupferkomplexen erfolgen, bei denen die Kupferzentren als Kette angeordnet sind. Diese sollten sich daher von den bisher hergestellten binuklearen Komplexen grundlegend unterscheiden, da diese aufgrund des großen räumlichen Abstands der Kupferzentren intramolekulare chemische Reaktionen unter Beteiligung beider Kupferzentren nicht eingehen können.

Die Reaktion des Liganden 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**1**) mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in Acetonitril bei Raumtemperatur führte zur Bildung des tetranuklearen

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (s. Schema 3.6) mit einer Ausbeute von 46 %. Die Reinheit des Produkts wurde anhand einer Elementaranalyse bestätigt.



Schema 3.6: Synthese des tetranuklearen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ durch Reaktion des Liganden **1** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$.

Kristalle des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ konnten aus einer Dichlormethan-Lösung isoliert werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Ausgewählte experimentelle sowie berechnete (B3LYP/SV(P)) Strukturparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

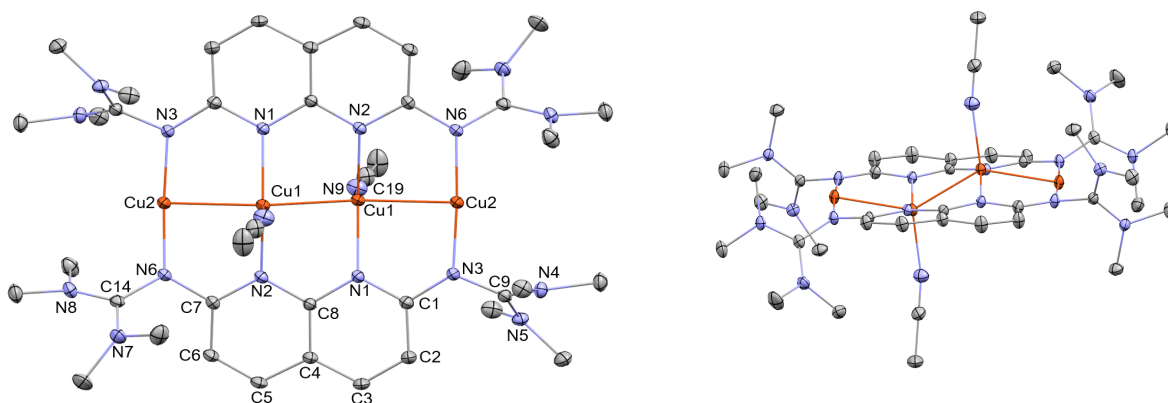


Abbildung 3.15: Kristallstruktur des tetra-kationischen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ aus zwei verschiedenen Perspektiven. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1···Cu1' 2.491(1), Cu1···Cu2 2.486(1), Cu1-N1 1.997(2), Cu1-N2 2.001(2), Cu1-N9 2.028(2), Cu2-N3 1.865(2), Cu2-N6 1.865(2), N1-C1 1.352(2), N2-C7 1.354(2), N3-C1 1.366(2), N3-C9 1.376(2), N4-C9 1.342(2), N5-C9 1.334(2), N6-C7 1.375(2), N6-C14 1.374(2), N7-C14 1.340(2), N8-C14 1.331(2), Cu2···Cu1···Cu1' 140.65(2), N1-Cu1-N2 150.93(6), Cu2···Cu1-N1 86.59(5), Cu2···Cu1-N2 84.31(5), N3-Cu2-N6 175.67(6), Cu1···Cu2-N3 87.42(6), Cu1···Cu2-N6 88.65(6).

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Als Vergleich sind die Bindungslängen aus der DFT-Rechnung (B3LYP/SV(P)) erhaltenen optimierten Struktur aufgeführt.

	Kristallstruktur	DFT-Rechnung
Cu1...Cu1'	2.491(1)	2.557
Cu1...Cu2	2.486(1)	2.592
Cu1-N1 / Cu1-N2	1.997(2) / 2.001(2)	2.084
Cu2-N3 / Cu2-N6	1.865(2) / 1.865(2)	1.919
N3-C9 / N6-C14	1.376(2) / 1.374(2)	1.376
N4-C9 / N7-C14	1.342(2) / 1.340(2)	1.349 / 1.351
N5-C9 / N8-C14	1.334(2) / 1.331(2)	1.349 / 1.351
Cu2...Cu1...Cu1'	140.65(2)	128.22
N1-Cu1-N2	150.93(6)	144.13
N3-Cu2-N6	175.67(6)	170.85

Im Komplex sind vier Kupferatome in Form einer Zick-Zack-Kette angeordnet, die durch zwei Naphthyridinliganden koordiniert wird. Dabei liegen die beiden zentralen Kupferatome 0.33 und 0.40 Å ober- bzw. unterhalb der Aromatenebene, während die beiden äußeren Kupferatome lediglich um 0.09 Å aus der Aromatenebene herausragen. Dies führt zu einem Cu-Cu-Cu Winkel von 140.65(2)°. Eine Wechselwirkung der BF_4^- -Anionen mit den Kupferatomen konnte nicht festgestellt werden. Die Cu...Cu Abstände sind mit 2.491(1) (Cu1-Cu1') und 2.486(1) Å (Cu1-Cu2) relativ kurz. Im Vergleich dazu ist der Cu...Cu Abstand im dinuklearen Komplex $[\text{Cu}_2(\text{napy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (napy = 1,8-Naphthyridin) mit 2.506(2) Å ein wenig länger. In Folge der Metallkoordination verlängern sich wie erwartet die C=N-Bindungen der Iminogruppe von 1.312(2)/1.316(2) Å des freien Liganden **1** auf 1.376(2)/1.374(2) Å in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Dies lässt sich durch σ - und π -Beiträge zur Metall-Ligand-Bindung erklären, wie anhand eines Nickel-Bisguanidin-Modellkomplexes gezeigt werden konnte.^[90] Damit einhergehend verkürzen sich die Bindungen zwischen den Guanidinkohlenstoffatomen und den Amin-Stickstoffatomen auf 1.331(2)-1.342(2) Å. In der Koordinationsverbindung $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ binden die beiden äußeren Kupferatome ausschließlich an die Imin-Stickstoffatome der Guanidinogruppe, wobei der Cu-N Abstand 1.865(2) Å beträgt. Dagegen werden die beiden zentralen Kupferatome Cu1 und Cu1' durch die aromatischen Naphthyridin-Stickstoffatome koordiniert. Die zugehörigen Cu-N Abstände (1.997(2) und 2.001(2) Å) sind deutlich länger als die Cu-N Abstände der terminalen Kupferatome, was darauf schließen lässt, dass die Bindungen zu den Imin-Stickstoffatomen

aufgrund des Elektronenreichtums der Guanidinogruppe stärker sind als diejenigen zu den Naphthyridin-Stickstoffatomen. Im aromatischen Ring sind die C-N-Bindungen (1.352(2)-1.372(2) Å) als Folge der Komplexierung der Stickstoffatome leicht verlängert, während die C-C-Bindungen nicht beeinflusst werden. Die zentralen Kupferatome Cu1 und Cu1' werden außer durch die Naphthyridin-Stickstoffatome des Liganden **1** zusätzlich von je einem Molekül Acetonitril koordiniert, wobei der Winkel Cu1-N9-C19 mit 167.22° von einer linearen Koordination abweicht. Der zugehörige Cu-N Abstand liegt bei 2.028(2) Å. Da der C-N Abstand innerhalb des Acetonitrilmoleküls sowie der C-C Abstand im Vergleich zu einem freien Acetonitrilmolekül nur geringfügig verkürzt sind, ist davon auszugehen, dass keine starken Wechselwirkungen mit der Koordination verbunden sind. Tatsächlich können die beiden Acetonitrilliganden durch Anlegen von Vakuum über mehrere Stunden entfernt werden. Dies konnte durch das Verschwinden der C≡N-Schwingungsbande von CH₃CN im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Isolation eines kristallinen Reinstoffes der Form [Cu₄(**1**)₂](BF₄)₄, bei dem keine Acetonitrilmoleküle an die Kupferkette gebunden sind, gelang nicht. Jedoch konnte der Komplex als Teil einer Kristallstruktur nachgewiesen werden. Näheres dazu ist der Diskussion im Kapitel 3.2.2.1 *Untersuchung des Coligandenaustauschs* zu entnehmen.

Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/SV(P)) ergaben, dass zur Abspaltung der beiden Acetonitrilmoleküle eine Energie von ca. 190 kJ/mol aufgebracht werden muss. Die Bindungsenergie des ersten Acetonitrilliganden beträgt dabei 89 kJ/mol (0.92 eV), während zur Entfernung des zweiten Acetonitrilliganden 101 kJ/mol (1.04 eV) notwendig sind. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die Acetonitrilliganden experimentell vergleichsweise leicht entfernen lassen, erscheint der berechnete Wert für die Dissoziationsenergie relativ hoch. Dies lässt sich jedoch dadurch erklären, dass sich die Rechnungen auf den Komplex in der Gasphase beziehen und dabei intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Komplexmolekülen sowie Packungseffekte im Festkörper nicht berücksichtigt werden, die eine Dissoziation erleichtern können.

Darüber hinaus wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht, ob eine Dissoziation der Acetonitrilliganden in Lösung vorliegt. Da eine ausreichende Löslichkeit des Komplexes [Cu₄(**1**)₂](BF₄)₄·2 CH₃CN angesichts seiner hohen Ladung nur in den beiden Lösungsmitteln DMSO-d₆ und CD₃CN gegeben ist, erfolgten die NMR-Experimente darin.

Im ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-d₆ (s. Abbildung 3.16) sind vier Signale zu erkennen. Die Signale bei 3.00, 6.76 und 8.26 ppm stammen von den Methylengruppen und den aromatischen Protonen des komplexierten Liganden und sind verglichen mit **1** ins Tieffeld

3 Ergebnisse und Diskussion

verschoben. Das Signal bei 2.07 ppm gehört zu CH_3CN , wobei die chemische Verschiebung mit der von freiem CH_3CN übereinstimmt, sodass angenommen werden kann, dass die Acetonitrilmoleküle in Lösung dissoziiert vorliegen.^[228] Diese Annahme wird durch einen Vergleich mit dem literaturbekannten Komplex $[\text{Cu}_2(\text{BBAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{OTf})_2$ (mit $\text{BBAN} = 2,7$ -Bis((dibenzylamino)methyl)-1,8-naphthyridin) gestützt, bei dem die Koordination von Acetonitrilliganden durch Kupfer(I)-Zentren zu einer geringen Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum führt.^[159]

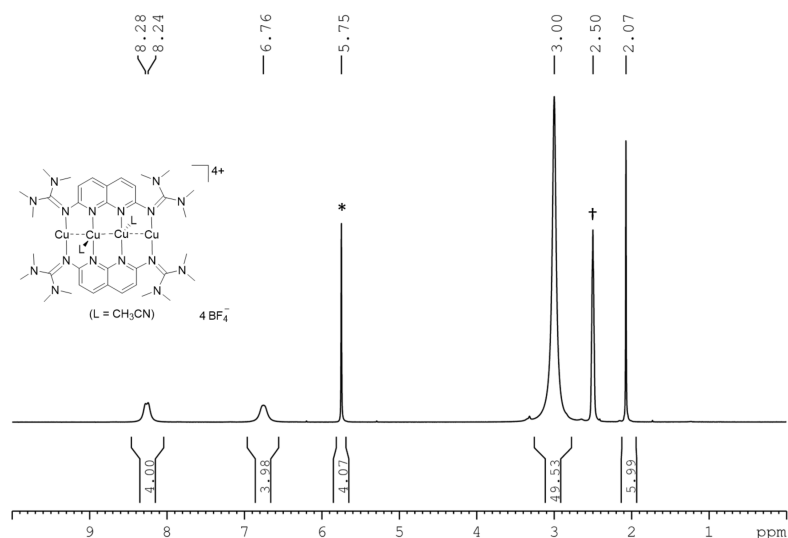


Abbildung 3.16: ^1H -NMR-Spektrum (199.87 MHz) von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in DMSO-d_6 (+). Das mit * markierte Signal stammt von Dichlormethan, welches als Lösungsmittelmolekül im Kristall vorliegt.

Um die Dissoziation der Acetonitrilliganden im Komplex weitergehend zu untersuchen, wurden temperaturabhängige NMR-Spektren in CD_3CN aufgenommen. In Abbildung 3.17 (oben) ist das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CD_3CN bei Raumtemperatur gezeigt. Darin sind vier Signale im Verhältnis 6:48:4:4 zu erkennen, die den Protonen der Acetonitrilmoleküle (1.96 ppm), der Methylgruppen (2.99 ppm) sowie den aromatischen Protonen H3/H6 (6.55 ppm) und H4/H5 (8.03 ppm) zugeordnet werden können. Im Vergleich zum nicht-komplexierten Liganden $\mathbf{1}$ sind die Signale der Methylgruppe sowie der Protonen H4/H5 deutlich ins Tieffeld verschoben, wohingegen die Protonen H3/H6 eine leichte Hochfeld-Verschiebung erfahren. Wie bereits im ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 beobachtet, sind die Signale der Acetonitril-Protonen in Bezug auf ihre chemische Verschiebung identisch zu freiem Acetonitril in CD_3CN , sodass eine Dissoziation in Lösung möglich ist.^[228]

Zusätzlich wurden Spektren bei -35°C aufgenommen, um zu untersuchen, ob eine Koordination der Acetonitrilmoleküle bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Im zugehörigen

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Spektrum in Abbildung 3.17 (unten) tritt ein neues Signal bei 1.99 ppm auf, das für eine teilweise Koordination von Acetonitril an die Kupferzentren des Komplexes bei dieser Temperatur spricht. Diese Annahme wird durch zwei neue Signale für die aromatischen Protonen bei 6.55 und 8.01 ppm gestützt, die eine starke Überlappung mit den Signalen des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4$ aufweisen.

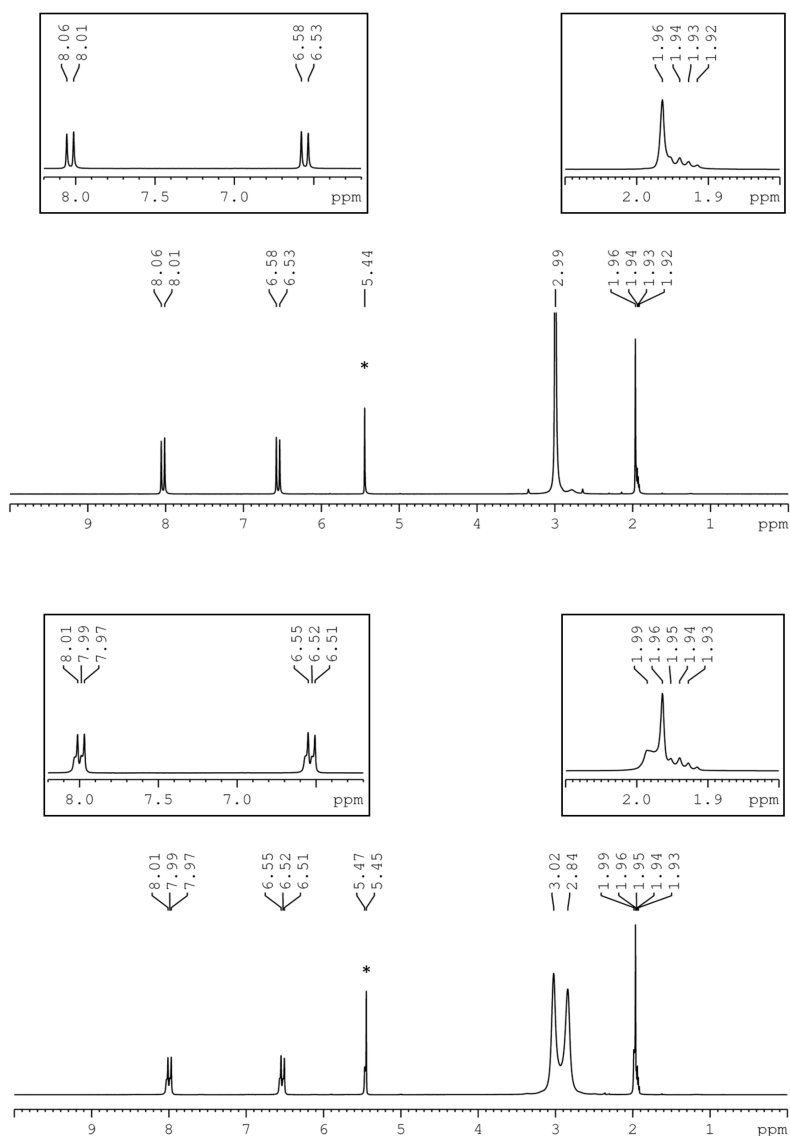


Abbildung 3.17: ^1H -NMR-Spektren (199.87 MHz) von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CD_3CN bei Raumtemperatur (oben) und $-35\text{ }^\circ\text{C}$ (unten). Das mit * markierte Signal stammt von Dichlormethan, welches als Lösungsmittelmolekül im Kristall vorliegt.

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum in CD_3CN gemessen. Als Folge der Kupferkoordination verschiebt sich wie erwartet das Signal des Guanidinkohlenstoffatoms ins Tieffeld zu 165.52 ppm. Auch die Kohlenstoffatome C-8a,

C2/C7 und C4/C5 weisen eine um wenige ppm größere chemische Verschiebung auf. Die restlichen Signale sind von der Kupferkoordination nicht beeinflusst. Im IR-Spektrum tritt die C=N-Guanidinschwingung bei 1607 cm^{-1} auf. Die Verbindung konnte mittels FAB⁺-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Dabei konnte bei $m/z = 1226.8$ das Ion $[\{\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2\}(\text{BF}_4)_3]^+$ detektiert werden.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften des Komplexes wurde ein UV/Vis-Spektrum in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.18a). Im Spektrum sind drei Banden bei 208 (mit zwei Schultern bei 223 und 267 nm), 384 und 399 nm zu sehen, die im Vergleich zum freien Liganden rotverschoben sind. Die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten sind für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ in etwa doppelt so groß wie die des freien Liganden, was mit der Tatsache übereinstimmt, dass zwei Liganden im Molekül vorhanden sind.

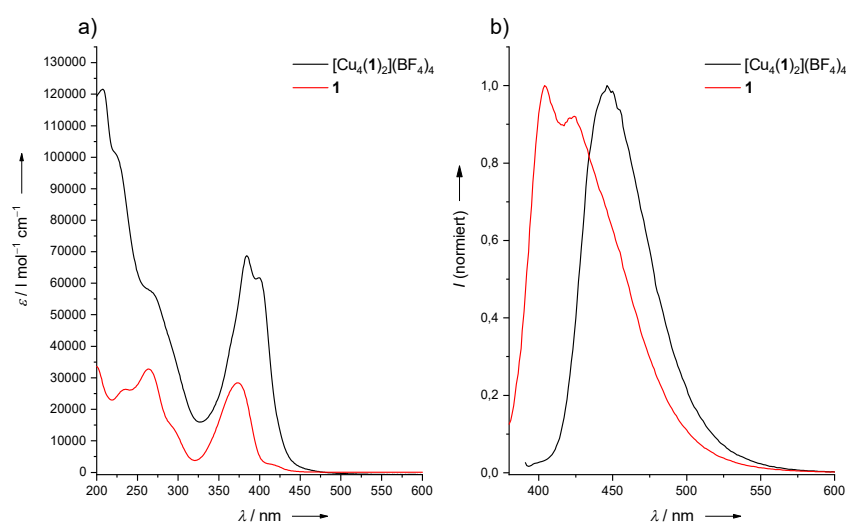


Abbildung 3.18: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN (schwarz). Zum Vergleich ist das Spektrum von $\mathbf{1}$ (rot) dargestellt. b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN (schwarz). Zum Vergleich ist das Spektrum von $\mathbf{1}$ (rot) dargestellt.

Um nähere Informationen über die elektronische Struktur und die elektronischen Übergänge zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen (B3LYP/SV(P)) für den Modellkomplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ durchgeführt. Die berechnete Minimumstruktur ist in Abbildung 3.19 (links) dargestellt.

Im Gegensatz zur Struktur des Festkörpers liegen die Kupferatome in der berechneten Struktur in der Naphthyridinebene und nehmen eine annähernd lineare Anordnung ein, was sich in einem Cu-Cu-Cu Winkel von 170.7° widerspiegelt. Die Cu...Cu Abstände, die in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ 2.426 bzw. 2.449 Å betragen, stimmen mit den experimentell ermittelten Abständen gut überein. Gleiches gilt für die C=N-Iminbindungen. Um den Einfluss der Acetonitrilliganden auf die Molekülstruktur zu untersuchen, wurden quantenchemische

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Rechnungen für den Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ durchgeführt. Die zugehörige Minimumstruktur ist in Abbildung 3.19 (rechts) dargestellt. In dieser sind die Kupferatome als Zick-Zack-Kette angeordnet, wobei die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstände mit 2.557 und 2.592 Å etwas länger als im Festkörper sind. Der Winkel innerhalb der Metallkette ist mit 128.2° kleiner als der experimentell ermittelte Wert von $140.65(2)^\circ$.

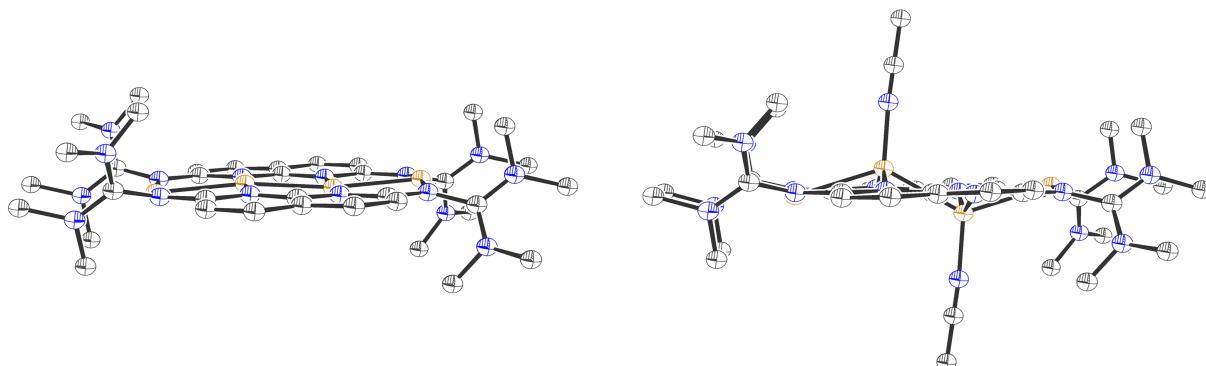


Abbildung 3.19: Berechnete Minimumstrukturen (B3LYP/SV(P)) von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ (links) und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ (rechts).

Für die beiden Komplexe $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ wurden TDDFT-Spektren berechnet (s. Abbildung 3.20).

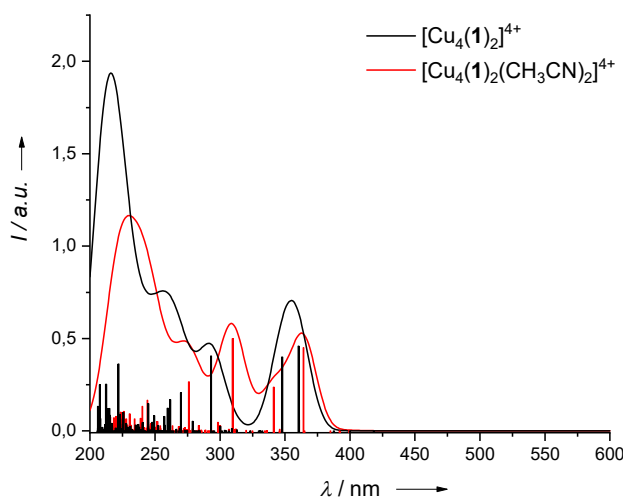


Abbildung 3.20: Berechnete TDDFT-Spektren für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ (B3LYP/SV(P)). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert.

Im Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ sind zwei Übergänge bei 348 und 361 nm vorhanden. Diese stimmen mit den experimentell beobachteten Übergängen bei 384 und 399 nm gut überein. Es handelt sich dabei um den HOMO–2 nach LUMO Übergang (348 nm) sowie den HOMO nach LUMO+1 Übergang (361 nm). Die an den Übergängen beteiligten Orbitale sind in Abbildung 3.21 visualisiert. HOMO und HOMO–2 werden durch Kombination der HOMO Orbitale des Liganden **1** erhalten. Analog dazu stellen LUMO und LUMO+1 Kombinationen

des LUMO von **1** dar. Somit sind beide Übergänge im Grunde HOMO→LUMO Übergänge an den Liganden, die durch die Metallkoordination nur kleine Änderungen erfahren. Im Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ tritt bei 293 nm ein weiterer Übergang mit nennenswerter Intensität auf, der dem Übergang von HOMO-1 nach LUMO+5 entspricht.

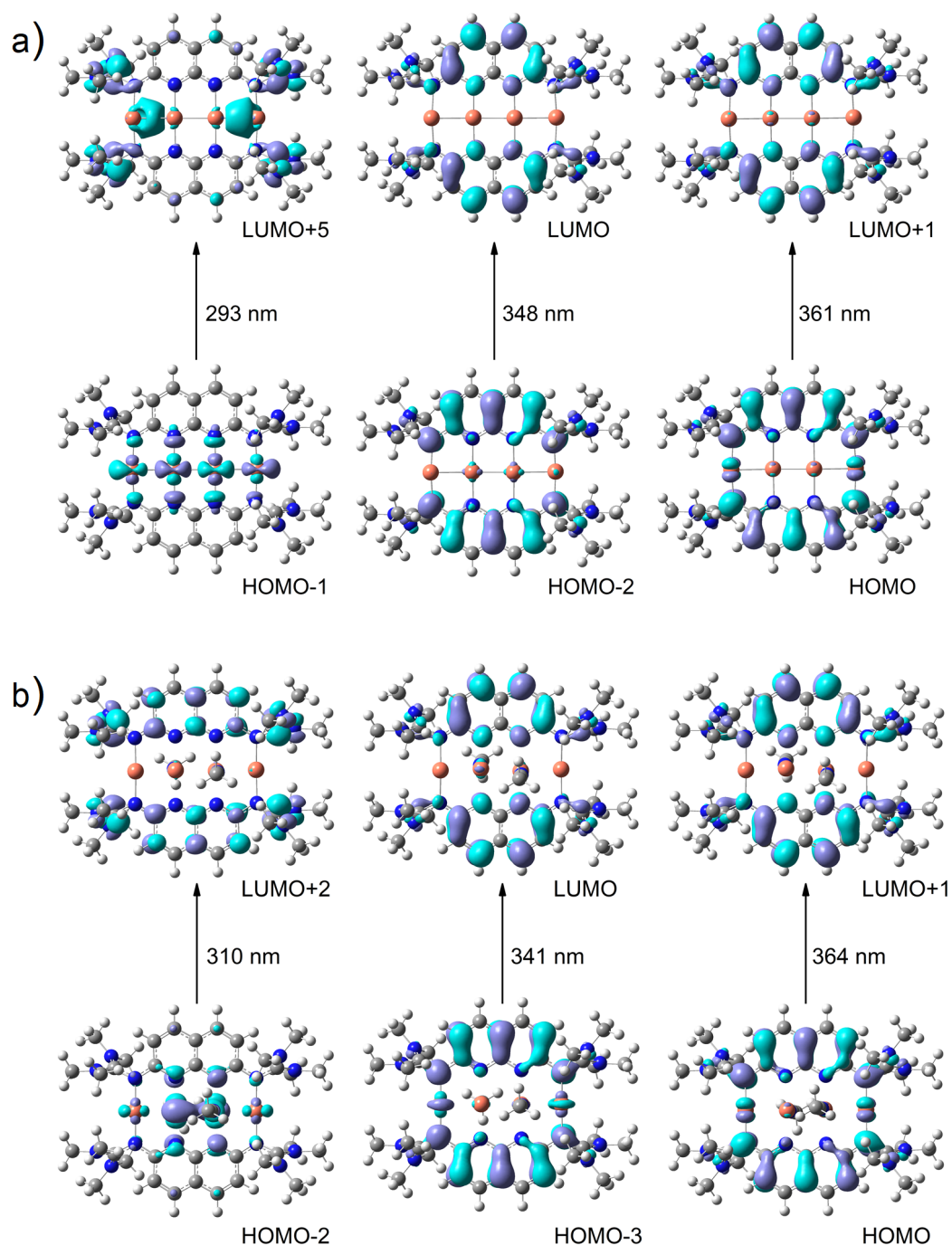


Abbildung 3.21: a) Visualisierung der an den Übergängen von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ beteiligten Orbitale (B3LYP/SV(P), Isowert 0.03). b) Visualisierung der an den Übergängen von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ beteiligten Orbitale (B3LYP/SV(P), Isowert 0.03).

Dabei tragen zu HOMO–1 hauptsächlich die 3d-Orbitale aller vier Kupferatome und die koordinierenden Stickstoffatome bei, während das LUMO+5 an den äußeren beiden Kupferatomen sowie den Guanidinogruppen lokalisiert ist. Folglich findet bei diesem Übergang eine Ladungsreorganisation innerhalb der Kupferkette und gleichzeitig ein Übergang von den Kupferatomen auf die Guanidinogruppen statt (Metall-Ligand Charge-Transfer, MLCT). Der Übergang kann der Bande bei 264 nm im experimentellen Spektrum zugeordnet werden. Für mögliche Anwendungen im Bereich der Photoredoxkatalyse ist diese Bande von großer Wichtigkeit, da durch den MLCT Elektronen vom Komplex auf ein Substrat übertragen werden könnten und damit für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Die Koordination von zwei Acetonitrilmolekülen in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ führt zu einer Verschiebung der Charge Transfer Bande von 293 nm nach 310 nm im berechneten TDDFT-Spektrum, wobei an den beiden zentralen Kupferatomen ein Großteil des Molekülorbitals lokalisiert ist. Im Unterschied dazu verteilt sich das Molekülorbital in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ auf alle Metallzentren näherungsweise gleichmäßig. Die ligandenbasierten HOMO→LUMO Übergänge in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ verschieben sich von 348 nach 341 nm sowie von 361 nach 364 nm. Dies stimmt mit den experimentellen UV/Vis-Spektren überein, die bei niedrigen Temperaturen ebenfalls nur kleine Änderungen in Folge der Koordination von Acetonitril aufweisen (s. Abbildung 3.22). Daraus kann geschlossen werden, dass die Acetonitrilkoordination nur einen sehr kleinen Einfluss auf die elektronischen Übergänge hat.

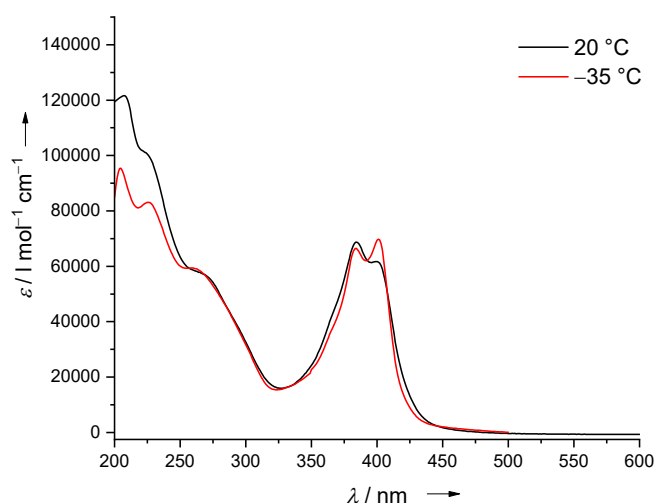


Abbildung 3.22: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN bei 20 °C und –35 °C.

Des Weiteren wurde von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ein Fluoreszenzspektrum in Acetonitril gemessen (s. Abbildung 3.18b). Das Emissionsmaximum, das bei 446 nm liegt, ist verglichen mit dem freien Liganden ($\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$) um 2331 cm^{-1} rotverschoben. Bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute zeigte sich, dass die Fluoreszenz in Methanol

($\Phi = 0.01$) nahezu vollständig gelöscht wird. Eine mögliche Erklärung für dafür ist, dass die Methanolmoleküle mit dem elektronisch angeregten Zustand des Komplexes wechselwirken, woraufhin eine strahlungslose Relaxation in den elektronischen Grundzustand begünstigt wird, d. h. eine dynamische Fluoreszenzlöschung auftritt. In Acetonitril ist die Fluoreszenzquantenausbeute mit $\Phi = 0.15$ sogar etwas größer als die des freien Liganden ($\Phi = 0.11$).

Zur experimentellen Bestimmung der Redox Eigenschaften von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ wurden Cyclovoltammogramme in Acetonitril gemessen (s. Abbildung 3.23). Da die quantenchemischen Rechnungen ergaben, dass das HOMO und das LUMO des Komplexes an den Liganden lokalisiert sind und nicht an den Metallatomen, scheint eine Oxidation der Kupferatome wenig wahrscheinlich. Tatsächlich kann bis zu einer Potentialdifferenz von ca. 1 V keine Oxidationswelle beobachtet werden. Eine Umkehr der angelegten Spannung führt zu irreversiblen Reduktionswellen bei -0.69 V und -1.07 V vs. Fc/Fc^+ , die durch die Zersetzung des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ hervorgerufen werden. Durch eine erneute Spannungsumkehr können intensive Oxidationswellen bei -0.71 V , -0.54 V und 0.33 V detektiert werden, die ebenfalls nicht reversibel sind. Diese neu auftretenden Oxidationsübergänge gehen vermutlich auf eine Oxidation der zuvor durch Reduktion gebildeten Spezies zurück, jedoch kann anhand der Irreversibilität der Signale daraus geschlossen werden, dass der Ausgangskomplex nicht erneut gebildet wird. Die Möglichkeit der chemische Oxidation von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ wird im Kapitel 3.2.2.2 *Oxidationsversuche* untersucht und diskutiert.

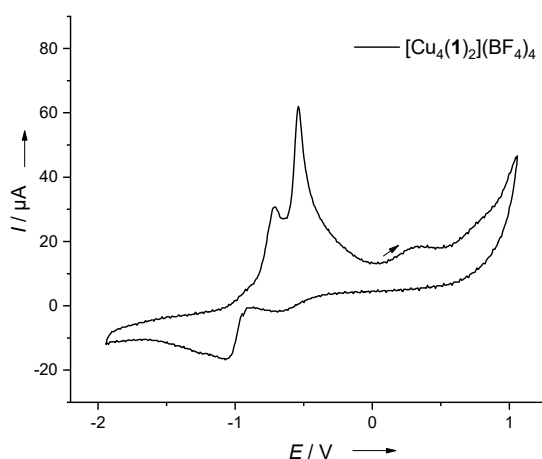


Abbildung 3.23: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CH_3CN , aufgenommen mit einer Ag/AgCl -Referenzelektrode, mit $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s . Die Messwerte wurden extern gegen Fc/Fc^+ referenziert.

3.2.2 Reaktivität von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

3.2.2.1 Untersuchung des Coligandenaustauschs

Im vorherigen Kapitel wurde der Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ synthetisiert und anschließend mit Hilfe zahlreicher Analysemethoden charakterisiert. Anhand von NMR- und UV/Vis-Messungen kann angenommen werden, dass die im kristallinen Zustand an die zentralen Kupferatome gebundenen Acetonitrilmoleküle bei Raumtemperatur in Lösung dissoziiert sind, wohingegen bei tiefen Temperaturen eine teilweise Koordination von Acetonitril stattfindet. Die An- bzw. Abwesenheit von Acetonitrilliganden wirkt sich auch direkt auf die Anordnung der Kupferatome aus, die dementsprechend zick-zack-förmig oder linear ist. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob die Koordination von stärkeren Lewis-Basen an die Kupferkette zu Änderungen der Struktur führt, die ihrerseits die elektronische Struktur und die optischen Eigenschaften beeinflusst.

Dazu wurde $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit der neutralen Lewis-Base Pyridin sowie dessen Derivate 2-Nitropyridin und 4-(Dimethylamino)pyridin in Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Stellvertretend für die durchgeführten Reaktionen sind in Abbildung 3.24 die ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit zwei Äquivalenten Pyridin bei 25 °C und bei –35 °C gezeigt.

Bei 25 °C sind die Signale des Liganden mit 0.03-0.04 ppm äußerst schwach Tieffeld verschoben. Aus diesen sehr kleinen und daher nicht signifikanten Verschiebungen kann kein eindeutiger Rückschluss auf eine Pyridinkoordination und damit auf den Ligandenaustausch am Komplex erfolgen. Beim Abkühlen der Probe auf –35 °C zeigte sich eine zusätzliche, wiederum sehr geringe Tieffeldverschiebung (0.02-0.03 ppm) der aromatischen Ligandprotonen. Da gleichzeitig das Signal Protonen des Acetonitrils bei 1.96 ppm eine Schulter bei kleineren Feldstärken aufweist, die auf eine Acetonitrilkoordination hindeutet, kann keine eindeutige Aussage in Bezug auf eine Koordination des Pyridins getroffen werden. Versuche, Kristalle eines entsprechenden Komplexes mit Pyridin-Coliganden zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Auch mit den beiden Pyridinderivaten 2-Nitropyridin und 4-(Dimethylamino)pyridin konnten durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie keine eindeutigen Hinweise auf einen Ligandenaustausch gefunden werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

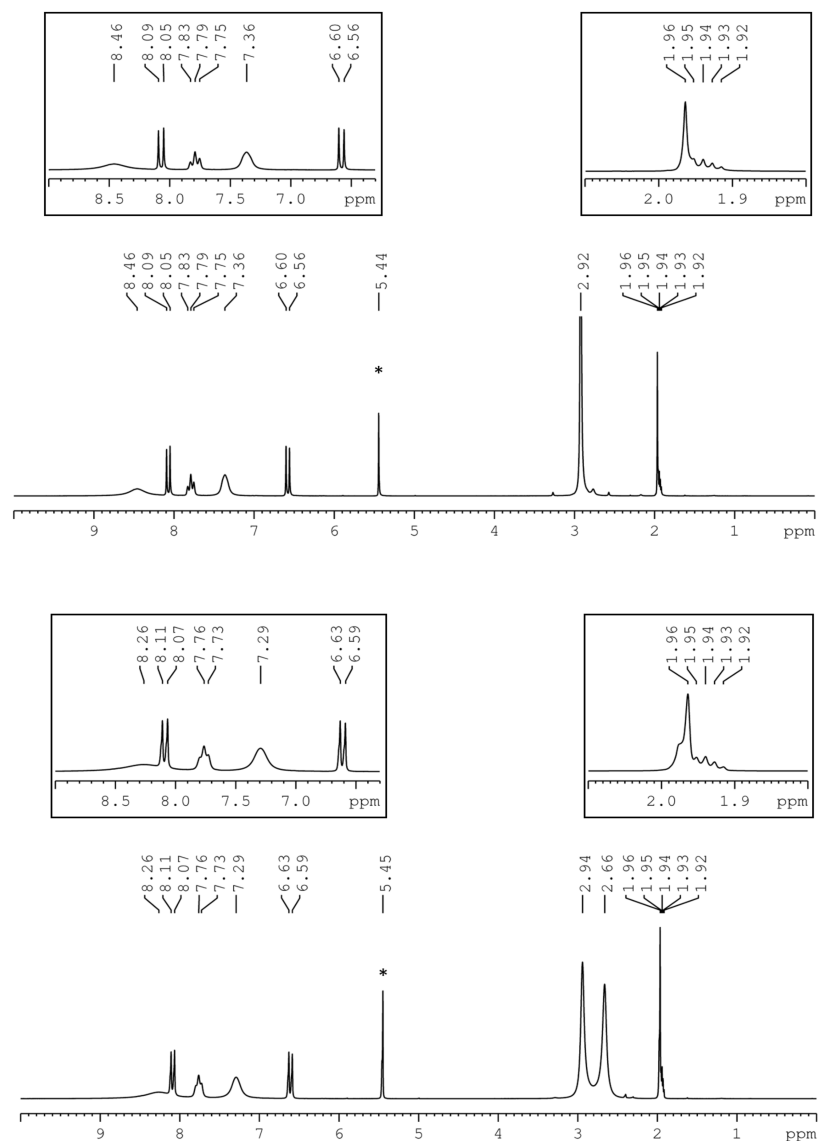


Abbildung 3.24: ¹H-NMR-Spektren (199.87 MHz) von [Cu₄(1)₂](BF₄)₄·2 CH₃CN in CD₃CN in Anwesenheit von zwei Äquivalenten Pyridin bei 25 °C (oben) und -35 °C (unten). Das mit * markierte Signal stammt von Dichlormethan, welches als Lösungsmittelmolekül im Kristall vorliegt.

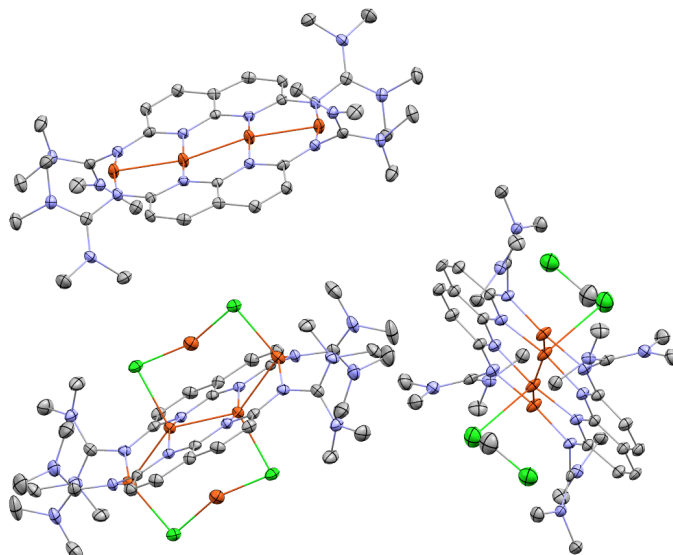
In einem weiteren Experiment wurde der Komplex [Cu₄(1)₂](BF₄)₄·2 CH₃CN in Benzotrifluid bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Heizen im Vakuum entfernt. Als Produkt wurde ein gelber Feststoff erhalten, der sich teilweise in Dichlormethan löste. Der unlösliche Rückstand konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie als Edukt identifiziert werden, wobei im ¹H-NMR-Spektrum noch Spuren von Benzotrifluid vorhanden waren. Aus der Dichlormethan-Lösung wurden gelbe Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.25 dargestellt. In der Elementarzelle liegen drei verschiedene Kupferkomplexe im Verhältnis 1:1:1 vor (s. Abbildung 3.25a):

$[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Eine Trennung dieses Gemischs auf chemischem oder physikalischem Weg gelang nicht. Nichtsdestotrotz soll im Folgenden auf die strukturellen Besonderheiten der drei Komplexe eingegangen werden.

Im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4$ (s. Abbildung 3.25b) binden außer den zwei Naphthyridin-Liganden keine weiteren Moleküle an die Kupferatome, sodass diese mit einem Winkel Cu2-Cu1-Cu1 von $168.69(4)^\circ$ näherungsweise als lineare Kette angeordnet sind. Die Cu...Cu Abstände, die $2.416(1)$ (Cu1-Cu1') und $2.426(1)$ Å (Cu1-Cu2) betragen, stimmen mit den berechneten im Modellkomplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ (2.426 und 2.449 Å) gut überein. Die Cu-N Bindungen sind für die beiden terminalen Kupferatome mit durchschnittlich $1.868(3)$ Å kürzer als die Bindungen zwischen den Naphthyridin-Stickstoffdonoren und den zentralen Kupferatomen, die bei $1.919(3)$ Å liegen. Dies wurde in gleicherweise für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ beobachtet (s. Abbildung 3.26a). Durch die Komplexierung des Kupfers verlängern sich die Iminbindungen zu $1.367(5)$ und $1.377(5)$ Å, wohingegen sich die Bindungslängen zwischen den Aminostickstoffatomen und dem Guanidinokohlenstoffatom auf $1.326(5)$ - $1.341(5)$ Å verkürzen. Die Cu...Cu Abstände sind für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit $2.408(2)$ (Cu21-Cu21') und $2.419(2)$ Å (Cu21-Cu22) vergleichsweise kurz.

Die Entstehung des hexanuklearen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ lässt sich dadurch erklären, dass sich ein Teil der Ausgangsverbindung $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in Dichlormethan zersetzt, wobei die Kupferatome partiell zu CuCl_2^- -Anionen reagieren, die dann an die Kupferkette des Ausgangskomplexes koordinieren. Für die Zersetzung von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in Dichlormethan scheint die Anwesenheit von Benzonnitril, das als schwer entfernbares Lösungsmittel (Siedepunkt: 191°C) noch in Spuren vorhanden war, eine entscheidende Rolle zu spielen, da in reiner Dichlormethanlösung eine Zersetzung nicht beobachtet wurde. Hier wurden stets Kristalle von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ erhalten.

a)



b)

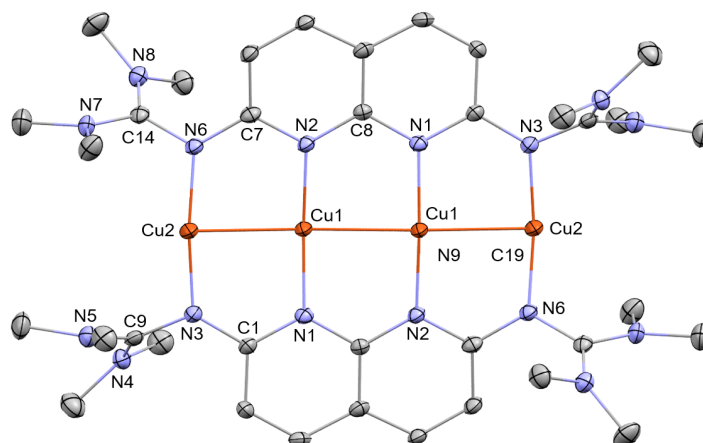


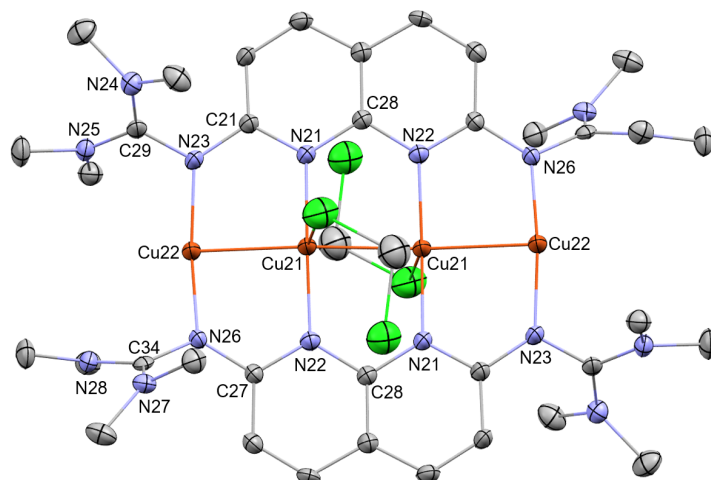
Abbildung 3.25: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind BF_4^- -Anionen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °):

a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur, welche die drei Komplexe $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$ enthält.

b) Struktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4$: Cu1...Cu1' 2.416(1), Cu1...Cu2 2.426(1), Cu1-N1 1.921(3), Cu1-N2 1.917(3), Cu2-N3 1.869(3), Cu2-N6 1.866(3), N1-C1 1.351(5), N1-C8 1.375(5), N2-C7 1.355(5), N2-C8 1.372(5), N3-C1 1.368(5), N3-C9 1.377(5), N4-C9 1.326(5), N5-C9 1.341(5), N6-C7 1.374(5), N6-C14 1.367(5), N7-C14 1.340(5), N8-C14 1.331(5), Cu1'...Cu1...Cu2 168.69(4), N1'-Cu1-N2 173.4(2), N6-Cu2-N3' 170.5(2).

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

a)



b)

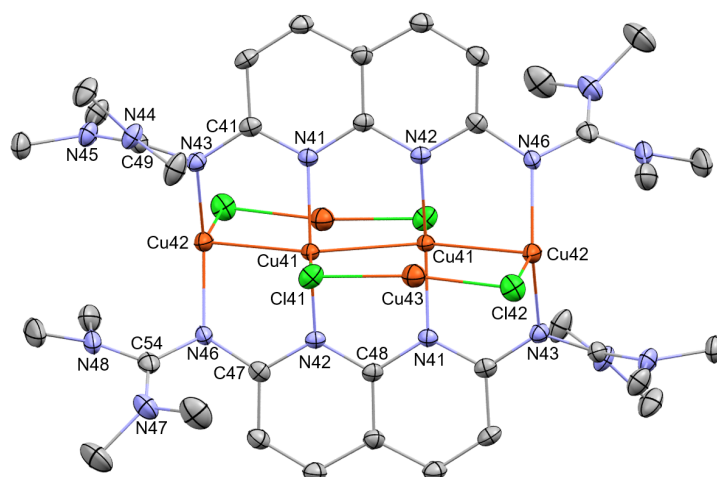


Abbildung 3.26: Kristallstrukturen von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind BF_4^- -Anionen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °):

a) Struktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2](\text{BF}_4)_4$: Cu21...Cu21' 2.409(2), Cu21...Cu22 2.419(1), Cu21-N21' 1.937(3), Cu21-N22 1.931(3), Cu22-N23' 1.867(3), Cu22-N26 1.868(3), N21-C21' 1.356(5), N21-C28 1.372(5), N22-C27 1.350(5), N22-C28 1.376(5), N23-C21 1.363(5), N23-C29 1.373(5), N24-C29 1.330(5), N25-C29 1.333(5), N26-C27 1.367(5), N26-C34 1.370(5), N27-C34 1.333(5), N28-C34 1.334(5), Cu21'...Cu21...Cu22 165.13(4), N21'-Cu21-N22 171.8(2), N26-Cu22-N23' 169.6(2).

b) Struktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$: Cu41...Cu41' 2.452(1), Cu41...Cu42 2.486(1), Cu41...Cu43 2.936(1), Cu41-Cl41' 2.473(1), Cu42-Cl42 2.406(1), Cu43-Cl41 2.130(1), Cu43-Cl42 2.132(1), Cu41-N41 1.955(3), Cu41-N42 1.958(3), Cu42-N43 1.949(3), Cu42-N46 1.949(3), N41-C41 1.350(5), N41-C48 1.369(5), N42-C47 1.346(5), N42-C48' 1.369(5), N43-C41 1.363(5), N43-C49 1.369(5), N44-C49 1.337(5), N45-C49 1.335(5), N46-C47 1.373(5), N46-C54 1.341(5), N47-C54 1.342(6), N48-C54 1.355(6), Cu41'...Cu41...Cu42 139.44(3), Cu43-Cl41-Cu41' 87.58(4), Cu43-Cl42-Cu42 83.51(4), Cl41-Cu43-Cl42 161.04(5), N41-Cu41-N42 161.4(2), N46-Cu42-N43 140.3(2).

In der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (s. Abbildung 3.26b) liegen alle Kupferatome in der Oxidationsstufe +1 vor. Im Komplex sind die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstände innerhalb der Cu_4 -Kette mit 2.452(1) (Cu41-Cu41') und 2.486(1) Å (Cu41-Cu42) länger als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4$ (2.416(1) und 2.426(1) Å). Die Ursache dafür ist, dass durch die Koordination der CuCl_2^- Anionen die Kupferatome aus der Ligandenebene ausgelenkt sind, wodurch sich der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstand verlängert. Dies wurde auch bei der Koordination von Acetonitril im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ beobachtet, jedoch sind im hexanuklearen Kupferkomplex die terminalen Kupferatome mit 0.75 Å stärker ausgelenkt als die zentralen Kupferatome, die sich 0.32 Å ober- bzw. unterhalb der Ligandenebene befinden. Als Folge davon sind die Cu-Cl Abstände der CuCl_2^- -Anionen zur Cu_4 -Kette mit 2.406(1) und 2.473(1) Å unterschiedlich lang. Daraus lässt sich schließen, dass die CuCl_2^- -Anionen nur schwach an die Cu_4 -Kette gebunden sind.

Die gezielte Herstellung des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ wird im Kapitel 3.2.2.3 *Reaktion mit Kupfer(II)-halogeniden* besprochen. Dort wird auch auf die Eigenschaften dieser Verbindung eingegangen.

3.2.2.2 Oxidationsversuche

Nachdem CV-Messungen ergaben, dass der Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ elektrochemisch nicht reversibel oxidiert bzw. reduziert werden kann, wurde nun untersucht, ob sich der Komplex auf chemischem Wege oxidieren bzw. reduzieren lässt, um Informationen über mögliche stattfindende redoxinduzierte Zersetzungswegen zu erhalten. Dabei ist insbesondere die einfache Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{5+}$ von Interesse, da eine Oxidation am Kupfer zu einem gemischtvalenten $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ Komplex führen würde. In einem solchen Komplex könnte die Ladung entweder an einem bestimmten Kupferatom lokalisiert sein oder – was wahrscheinlicher ist – über alle Metallatome der Kette teilweise delokalisiert sein, was bisher häufiger beobachtet wurde. Die Kupferkette würde in diesem Fall als eine Art leitfähiger molekularer Draht vorliegen, dessen chemische und physikalische Eigenschaften näher zu untersuchen wären.

Um den Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ zu oxidieren, wurde dieser mit Ferroceniumtetrafluoroborat bei Raumtemperatur in Acetonitril für 4 h gerührt. Bei der Reaktionskontrolle war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Reaktion zu sehen. Auch ein Erhitzen unter Rückfluss für 3.5 h führte nicht zu einer Reaktion. Beim Versuch $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit *p*-Benzochinon zu

oxidieren, zeigte sich, dass dieses Reagenz ebenfalls ein zu geringes Redoxpotential aufweist. Daher wurden stärkere Oxidationsmittel wie AgBF_4 und NOBF_4 getestet. Hierbei konnten bereits während dem Rühren der Lösungen Farbänderungen beobachtet werden, was auf eine stattfindende Reaktion schließen lässt. Jedoch konnte in beiden Fällen nur eine Zersetzung des Komplexes festgestellt werden, wobei eine genauere Identifizierung der entstandenen Produkte nicht möglich war.

Darüber hinaus wurde eine Lösung des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in CD_3CN reinem molekularem Sauerstoff ausgesetzt. Überraschenderweise konnte keine Reaktion beobachtet werden. Dies ist insofern ungewöhnlich, da Cu(I) in Gegenwart von reinem Sauerstoff normalerweise rasch zu Cu(II) oxidiert wird, welches häufig als Kupfer(II)oxid einen schwarzen Niederschlag bildet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Aktivierungsbarriere für diese Reaktion sehr hoch ist und bei Raumtemperatur nicht überwunden werden kann. Daher wurde die Reaktionslösung mit UV-Licht im Wellenlängenbereich von 250-385 nm bestrahlt, sodass die Absorptionsbande bei 264 nm angeregt wird, die dem MLCT entspricht. Unter diesen Bedingungen konnte ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden. Auch die Verwendung von $\text{Co}(\text{salmdpt})$ (mit $\text{salmdpt}^{2-} = \text{Bis}[3\text{-salicylideneimino)propyl]methylamin-Dianion}$) als Sauerstoffaktivator und -überträgerreagenz und gleichzeitiger Bestrahlung kam es zu keiner Reaktion. Somit zeigt der Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ eine außergewöhnliche Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff.

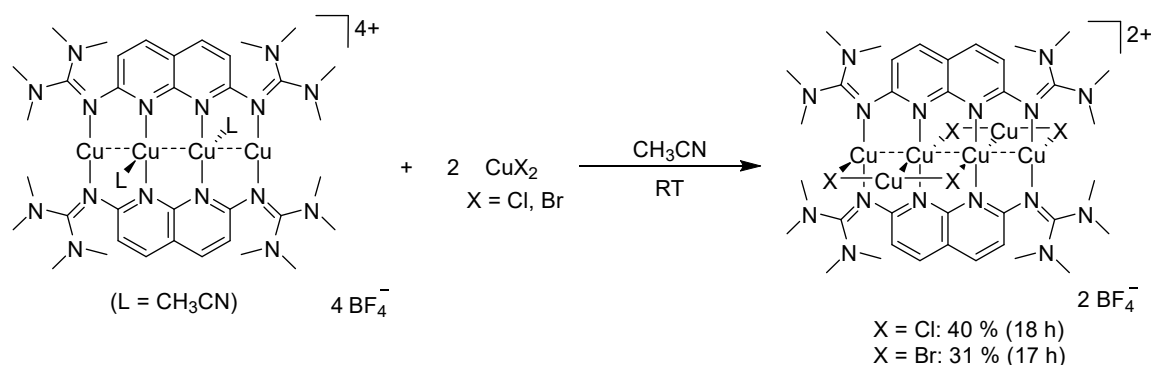
3.2.2.3 Reaktion mit Kupfer(II)-halogeniden

Nachdem beim Versuch die Acetonitril-Liganden des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ gegen Benzonitril-Liganden auszutauschen der hexanukleare Kupferkomplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ als Teil eines Produktgemisches erhalten wurde (s. Kapitel 3.2.2.1 *Untersuchung des Coligandenaustauschs*), sollte dieser Komplex nun gezielt hergestellt werden, um eine Charakterisierung zu ermöglichen.

Zur Herstellung des diamagnetischen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ wurde $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit CuCl_2 in Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 3.7). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt durch Extraktion mit Dichlormethan erhalten. Die Ausbeute des gelben Feststoffs betrug 40 %. In analoger Weise gelang die Darstellung des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ durch Reaktion mit CuBr_2 in einer Ausbeute von 31 % (s. Schema 3.7). Anhand von Elementaranalysen konnte die Reinheit beider Verbindungen bestätigt werden. Die Bildung der Komplexe kann dadurch erklärt

3 Ergebnisse und Diskussion

werden, dass CuCl_2 bzw. CuBr_2 zu Cu(I) reduziert werden und gleichzeitig im eingesetzten Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ eine Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) stattfindet, die zu dessen Zersetzung führt. Dies erklärt auch die moderaten Ausbeuten für beide Synthesen. Alternativ wurde versucht den Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ durch Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit zwei Äquivalenten CuCl und KCl darzustellen. Jedoch konnte hierbei keine Reaktion beobachtet werden.



Schema 3.7: Synthese der hexanuklearen Kupferkomplexe $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$.

Für die beide Komplexe $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ konnten Kristalle aus einer Dichlormethan-Lösung gezüchtet werden. Jedoch war die Qualität der Kristalle nur für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ ausreichend um eine Struktur mit zufriedenstellenden Übereinstimmungsfaktoren zu erhalten. Daher wird in der folgenden Diskussion nur auf die Struktur des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ eingegangen. In Abbildung 3.27 ist die Molekülstruktur des dikationischen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$ visualisiert.

Ähnlich wie in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$ vier Kupferatome von zwei guanidinofunktionalisierten Naphthyridinen koordiniert. Zusätzlich sind je ein terminales und ein zentrales, nicht direkt benachbartes Kupferatom über ein CuCl_2^- -Anion verbrückt, sodass die vier durch die Liganden komplexierten Kupferatome eine Zick-Zack-Kette bilden. Im Unterschied zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind die terminalen Kupferatome mit 0.43 Å stärker aus der Ligandenebene ausgelenkt als die zentralen Kupferatome, deren Abstand zur Naphthyridinebene 0.23 Å beträgt. Dies hat zur Folge, dass die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstände mit 2.4647(7) Å ($\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}'$) und 2.4686 Å ($\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$) etwas kürzer als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind, jedoch ändert sich der Cu2-Cu1-Cu1 Winkel innerhalb der Cu_4 -Kette mit $140.46(3)^\circ$ nicht. Die Cu-Cl Abstände der verbrückenden Einheit, die einen Cl1-Cu3-Cl2 Winkel von $167.31(4)^\circ$ aufweist, sind mit 2.1167(8) Å und 2.1148(8) Å in einem Bereich, der typisch für Bindungslängen in CuCl_2^- -Anionen ist. So konnte im Komplex $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2(\text{tdipgb})](\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)_2$ ($\text{tdipgb} = 1,2,4,5\text{-Tetrakis}(N,N'\text{-diisopropylguanidino})\text{benzol}$) ein

Cu-Cl Abstand von 2.110(1) Å innerhalb der CuCl_2^- -Einheit gefunden werden.^[41] Der Cu-Cl Abstand im neutralen CuCl_2 ist aufgrund der fehlenden destabilisierenden Ladung etwas kürzer und liegt in der Gasphase bei 2.036(3) Å.^[229] Daher handelt es sich bei den verbrückenden Einheiten in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$ mit Sicherheit um das Cuprat-Anion CuCl_2^- und nicht um neutrales CuCl_2 , sodass ein diamagnetischer Komplex mit sechs Kupferatomen vorliegt, welche alle die Oxidationsstufe +1 besitzen. Die Cu-Cl Abstände zwischen den zentralen Kupferatomen der Kette und den Chloratomen des Cuprat-Anions sind mit 2.509(1) Å wesentlich kleiner als der entsprechende Abstand der terminalen Kupferatome, der 2.644(8) Å beträgt. Da beide Atomdistanzen wesentlich größer sind als der Cu-Cl van-der-Waals-Abstand (2.37 Å), kann die Koordination der CuCl_2^- -Anionen als schwach angesehen werden. Das Kupferatom des Anions ist mit 3.17 Å sehr weit vom nächstgelegenen Kupferatom der Cu_4 -Kette entfernt, sodass keine Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen vorhanden ist. Aufgrund der geringeren Auslenkung der zentralen Kupferatome aus der Ligandenebene sind die Cu-N Abstände für die naphthyridingebundenen Kupferatome mit 1.966(2)/1.971(2) Å kleiner als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Cu}_{\text{zentral-N}}$ Abstand 2.001(2) Å). Dagegen sind die Cu-N Abstände der imingebundenen Kupferatome mit 1.909(2)/1.912(2) Å in Folge der stärkeren Auslenkung größer als im tetranuklearen Komplex (1.865(2) Å). Auf die Bindungslängen innerhalb der Guanidinogruppen hat die Koordination der CuCl_2^- -Anionen keinen Einfluss und stimmen deshalb mit jenen des tetranuklearen Komplexes überein. Auch im Naphthyridinsystem ändern sich die Bindungslängen nicht. Vergleicht man die Struktur aus Abbildung 3.27 mit der zuvor erhaltenen Struktur des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (s. Kapitel 3.2.2.1 *Untersuchung des Coligandenaustauschs*), so stellt man fest, dass diese sich hinsichtlich der Bindungsparameter zum Teil voneinander unterscheiden. Dies lässt sich damit erklären, in einem Fall der Komplex Teil einer Kristallstruktur ist, welche mehrere Koordinationsverbindungen enthält, während im anderen Fall ausschließlich ein Komplex vorhanden ist. Dies kann zu unterschiedlichen Packungseffekten und damit zu leicht veränderten Geometrien führen.

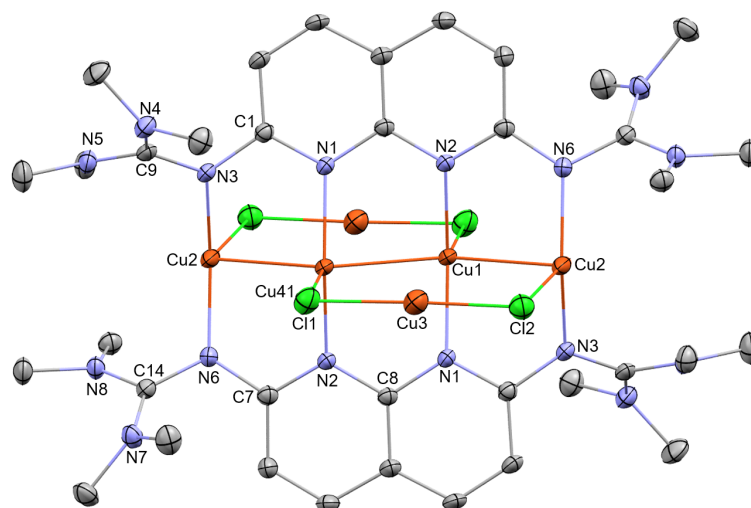


Abbildung 3.27: Molekülstruktur des hexanuklearen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2]^{2+}$ im Salz $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind BF_4^- -Anionen und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1...Cu1' 2.465(1), Cu1...Cu2 2.469(1), Cu1...Cu3 3.095(1), Cu1-C11' 2.509(1), Cu2-Cl2 2.644(1), Cu3-Cl1 2.117(1), Cu3-Cl2 2.115(1), Cu1-N1 1.966(2), Cu1-N2 1.971(2), Cu2-N3 1.912(2), Cu2-N6 1.909(2), N1-C1 1.350(3), N1-C8 1.377(3), N2-C7 1.358(3), N2-C8' 1.372(3), N3-C1 1.378(3), N3-C9 1.363(3), N4-C9 1.343(4), N5-C9 1.336(3), N6-C7 1.372(3), N6-C14 1.372(3), N7-C14 1.334(3), N8-C14 1.346(3), Cu1'...Cu1...Cu2 140.46(3), Cu1-Cl1'-Cu3' 83.53(3), Cu2-Cl2-Cu3 93.37(3), Cl1-Cu3-Cl2 167.31(4), N1-Cu1-N2 158.67(9), N3-Cu2-N6 152.7(1).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Komplexe $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN treten drei Signale bei 3.05, 7.12 und 8.29 ppm ($[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$) sowie bei 3.05, 7.12 und 8.27 ppm ($[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$) auf, die im Vergleich zum Ausgangskomplex tieffeldverschoben sind. In Anbetracht ihrer vergleichbaren chemischen Verschiebungen kann davon ausgegangen werden, dass die Art der verbrückenden CuX_2^- -Einheiten kaum Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Komplexe hat. Da beide Komplexe eine sehr geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweisen, konnten keine $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden. Im HR-ESI $^+$ -Massenspektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ tritt eine sehr starke Fragmentierung auf. Zur Identifizierung des Komplexes können die Ionen $[\text{Cu}(\mathbf{1})+\text{CuCl}]^+$ und $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})+\text{CuCl}]^+$ bei $m/z = 517.0712$ und 616.9678 herangezogen werden. Auch für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ wurde ein HR-ESI $^+$ -Massenspektrum aufgenommen. In diesem konnte das Signal bei $m/z = 1063.1113$ als Fragment $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)]^+$ identifiziert werden. In den IR-Spektren der beiden Verbindungen verschiebt sich die C=N-Guanidinschwingung als Folge der Koordination der CuX_2^- -Einheiten von 1609 cm^{-1} zu 1595 cm^{-1} für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ bzw. 1592 cm^{-1} für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$.

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der beiden Komplexe wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.28). $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ zeigt drei Banden bei 209, 380 und 399 nm, die eine nahezu identische Lage der Banden wie im Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ aufweisen. Da die Absorptionsmaxima von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ bei 207, 384 und 401 nm sich ebenfalls nur geringfügig von denen des Ausgangskomplexes unterscheiden, ist davon auszugehen, dass die CuX_2^- -Anionen keinen Einfluss auf die Art der elektronischen Übergänge im Bereich 350-400 nm haben. D. h. die Übergänge bei 380 und 399 nm (384 und 401 nm für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$) sind wie im Ausgangskomplex reine HOMO→LUMO Übergänge an den beiden Liganden, wobei die Orbitale der Metallatome in der Cu_4 -Kette nicht nennenswert beteiligt sind. Im Emissionsspektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ ist das Maximum mit 456 nm rotverschoben bezüglich $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ($\lambda = 446 \text{ nm}$), während das Emissionsmaximum für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ mit 444 nm kaum beeinflusst wird.

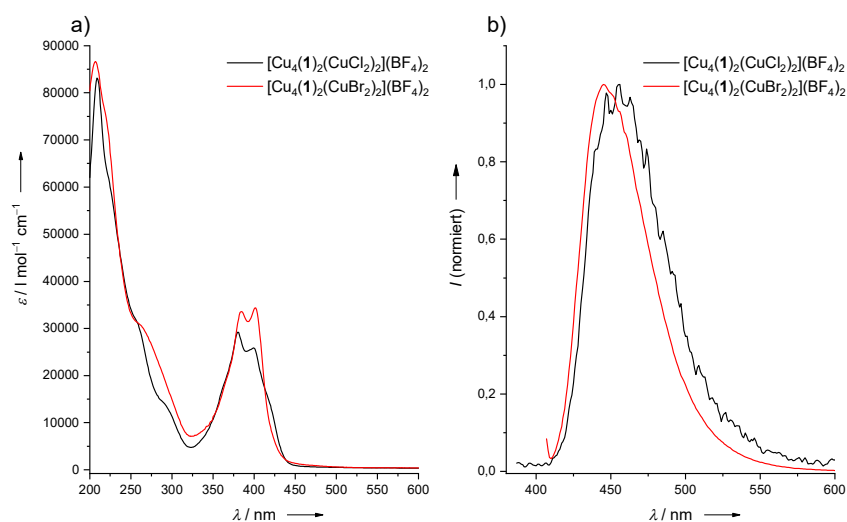


Abbildung 3.28: a) UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (rot) in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektren von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (rot) in CH_3CN .

In den aufgenommenen Cyclovoltammogrammen (s. Abbildung 3.29) in Acetonitril sind jeweils zwei Oxidationswellen und eine Reduktionswelle zu sehen, die allesamt irreversibel sind. Für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ weisen die Oxidationsübergänge eine Potentialdifferenz von -0.55 V und 0.20 V und der Reduktionsübergang von -1.35 V auf. Zusätzlich ist ein zweiter schwacher Reduktionsübergang bei -0.60 V vorhanden. Im Vergleich dazu findet die Oxidation von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ bei -0.61 V und 0.23 V statt, während eine Reduktion bei -1.15 V auftritt.

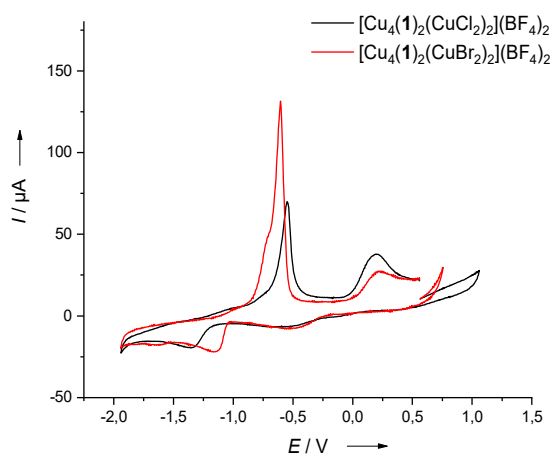
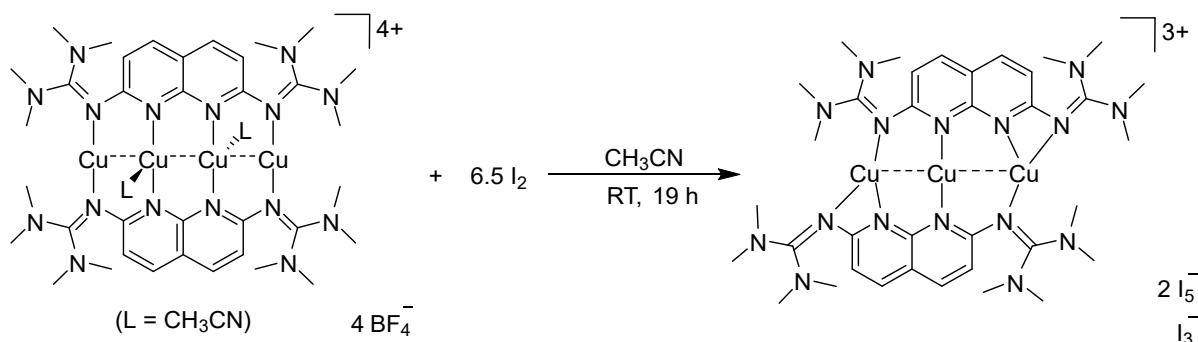


Abbildung 3.29: Cyclovoltammogramme von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (schwarz) und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (rot) in CH_3CN , aufgenommen mit einer Ag/AgCl -Referenzelektrode, mit $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s . Die Messwerte wurden extern gegen Fc/Fc^+ referenziert.

3.2.2.4 Umsetzung mit Iod und Cobaltocen

Die Umsetzung von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit elementarem Iod bei Raumtemperatur in Acetonitril führt nicht zu einer Oxidation des Komplexes, sondern zur Bildung des trinuklearen Komplexes $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ (s. Schema 3.8). Die Entstehung des Komplexes lässt sich dadurch erklären, dass I_2 zu den Polyanionen I_3^- und I_5^- reduziert wird. Gleichzeitig findet in einem Teil des Ausgangskomplexes eine Oxidation des Kupfers von Cu^{I} zu Cu^{II} statt, welche eine Zersetzung des Komplexes hervorruft. Dies ist mit einer Verringerung der Anzahl der Kupferatome von vier auf drei im neu gebildeten Komplex verbunden. Aus der Zersetzung des Komplexes während der Reaktion ergibt sich eine moderate Ausbeute von 35 %. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels Elementaranalyse bestimmt.



Schema 3.8: Bildung des trinuklearen Komplexes $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$.

Die Koordinationsverbindung konnte aus einer Acetonitrillösung kristallisiert werden. Die mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

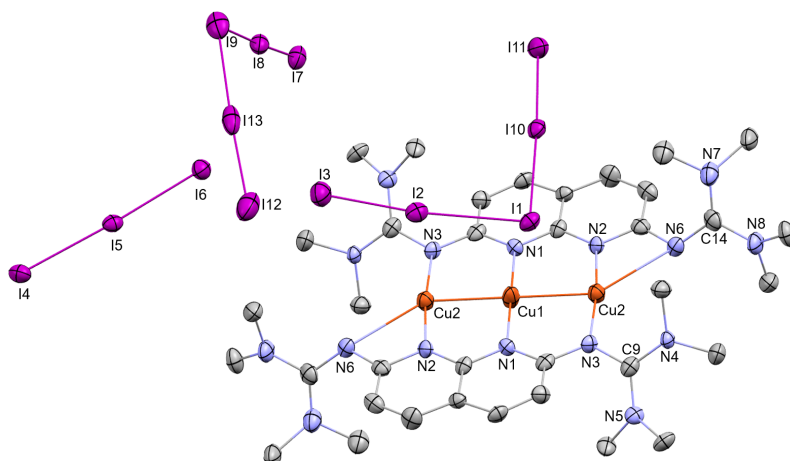


Abbildung 3.30: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1···Cu2 2.465(1), Cu1-N1 1.935(6), Cu2-N2 1.915(6), Cu2-N3 1.909(6), Cu2-N6 2.655(6), N6-C14 1.328(9), N3-C9 1.360(9), I8-I9 3.099(1), I9-I13 3.107(1), I7-I8 2.798(1), I12-I13 2.810(1), Cu2···Cu1···Cu2 180.00(1), I8-I9-I13 107.47(3).

In $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ sind die drei Kupferatome von zwei Ligandeneinheiten koordiniert. Die Liganden sind dabei relativ zueinander verschoben. Das zentrale Kupferatom bindet an zwei Naphthyridin-Stickstoffatome, während die terminalen Kupferatome an ein Naphthyridin-Stickstoffatom und ein Imino-Stickstoffatom koordiniert sind. Die terminalen Kupferatome werden von einem zweiten Imino-Stickstoffatom, das benachbart zum koordinierenden Naphthyridin-Stickstoffatom ist, schwach koordiniert. Die unterschiedliche Stärke der koordinativen Bindungen der Kupferatome durch die Iminogruppen drücken sich auch in den C=N-Bindungslängen aus. Während die Iminobindung N6-C14 mit 1.328(9) Å im Bereich einer Iminbindung liegt, welche nicht an einer Komplexierung beteiligt ist, und so die sehr schwache Wechselwirkung zwischen der Guanidinogruppe und dem terminalen Kupferatom belegt, ist die Bindung N3-C9 mit 1.360(9) Å in Folge der Metallkoordination verlängert. Die Cu···Cu Abstände in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ sind mit 2.465(1) Å etwas kürzer als im tetranuklearen Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (2.486(1) bzw. 2.491(1) Å). Der Grund dafür ist, dass die Kupferatome im trinuklearen Komplex einen Cu2-Cu1-Cu2 Winkel von 180.00° aufweisen und somit linear angeordnet sind, wohingegen im tetranuklearen Komplex die Kupferatome eine Zick-Zack-Kette mit einem Winkel von 140.65(2)° bilden. Die Cu-N Bindungslängen für das zentrale Kupferatom betragen 1.935(6) Å. Demgegenüber sind die Cu-N Abstände der terminalen Kupferatome mit 1.915(6) (Cu2-N2) und 1.909(6) Å (Cu2-N3) etwas kürzer. Der

Cu-N Abstand Cu2-N6 ist mit 2.655(6) Å relativ lang, sodass von einer sehr schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden kann.

Das Triiodid-Anion hat mit 2.914(1) und 2.958(1) Å vergleichbare Iod-Iod Bindungslängen und ist mit einem I7-I8-I9 Winkel von 176.66(3)° näherungsweise linear. Dagegen kann das Pentaiodid-Anion als I⁻·2I₂ beschrieben werden. Das zentrale Iodatom I9 ist nur schwach an die benachbarten Iodmoleküle gebunden, was durch die langen Iod-Iod Abstände von 3.099(1) (I8-I9) und 3.107(1) Å (I9-I13) zum Ausdruck kommt. Demgegenüber sind die Iod-Iod Bindungen in den I₂ Molekülen mit 2.798(1) (I7-I8) und 2.810(1) (I12-I13) Å erheblich kürzer. Der Winkel I8-I9-I13 weicht mit 107.47(3)° erheblich von der Linearität ab, sodass die Geometrie besser als V-förmig beschrieben wird. Im Kristall ist jedes zweite terminale Kupferatom von einem Pentaiodid Anion koordiniert. Der zugehörige Cu-I Abstand beträgt 3.175 Å (Cu1-I1).

Zur Charakterisierung von [Cu₃(**1**)₂](I₅)₂(I₃) wurde ein ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN aufgenommen. Die Signale des Liganden weisen eine chemische Verschiebung von 3.04, 7.12 und 8.28 ppm auf. Verglichen mit dem freien Liganden **1** sind die Signale in Folge der Kupferkomplexierung tieffeldverschoben. Gegenüber dem tetranuklearen Komplex [Cu₄(**1**)₂](BF₄)₄·2 CH₃CN äußert sich die Verkleinerung der Kupferkette durch eine geringere Verschiebung ins Tieffeld. Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht gemessen werden. Des Weiteren wurde ein HR-ESI⁺-Massenspektrum aufgenommen. Da eine starke Fragmentierung auftritt, können keine für den Komplex spezifischen Signale identifiziert werden. Trotzdem lassen sich die Signale bei *m/z* = 547.08483 und 736.91895 den Ionen [Cu(**1**)+I+H]⁺ und [Cu(**1**)+2I+H]⁺ zuordnen. Im IR-Spektrum tritt die C=N-Guanidinvalenzschwingung bei 1595 cm⁻¹ auf.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.31). Im Absorptionsspektrum sind Banden bei 231, 290, 348, 370, 387 und 412 nm zu sehen. Die Banden bei 231, 387 und 412 nm stammen vom untersuchten Komplex und können Übergängen an den Liganden zugeordnet werden. Dagegen gehen die Banden bei 290, 347 und 370 nm auf I₃⁻ und I₂ zurück.^[230] Infolgedessen ist davon auszugehen, dass das Pentaiodid-Anion nur im Festkörper stabil ist und in Lösung zu I₂ und I₃⁻ zerfällt. Das Emissionsmaximum von [Cu₃(**1**)₂](I₅)₂(I₃) ist zu 450 nm rotverschoben. Dies entspricht einer Stokes-Verschiebung von 2050 cm⁻¹.

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

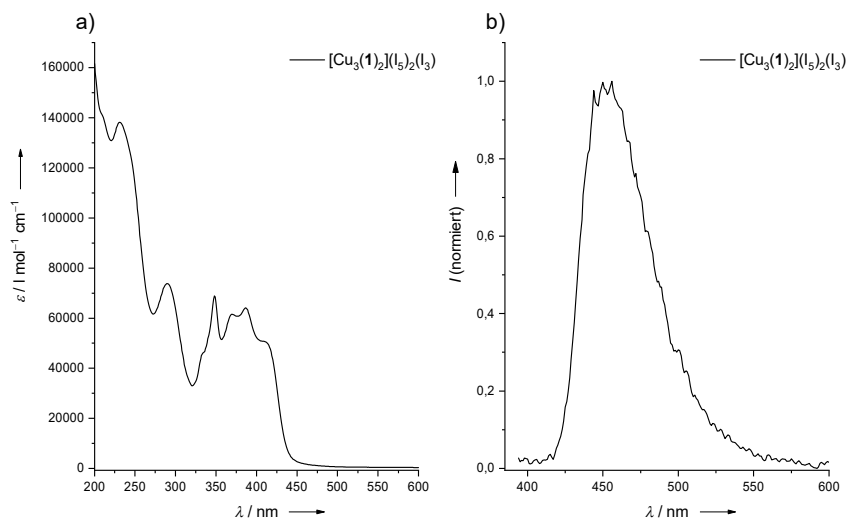
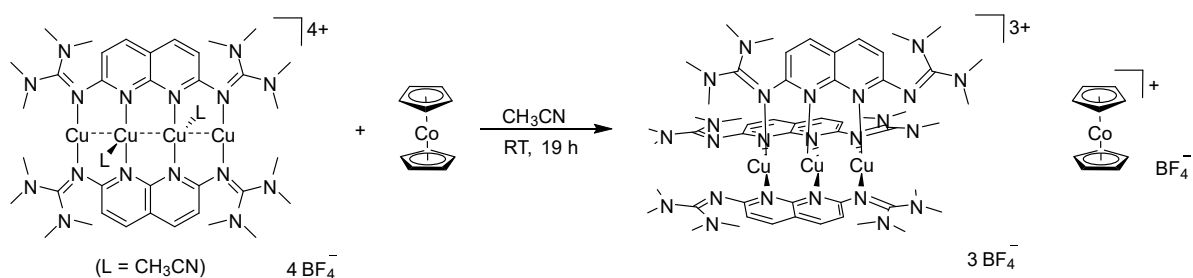


Abbildung 3.31: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{l}_5)_2(\text{l}_3)$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{l}_5)_2(\text{l}_3)$ in CH_3CN .

Da im Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in Acetonitril auch Reduktionsübergänge bei $-0,69 \text{ V}$ und $-1,07 \text{ V}$ zu sehen sind, wurde untersucht, ob der Komplex chemisch reduziert werden kann. Dazu wurde $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit Cobaltocen bei Raumtemperatur in Acetonitril gerührt (s. Schema 3.9). Anstelle eines reduzierten Komplexes wurde der trinukleare Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ erhalten (Ausbeute: 57 %). Im Verlauf der Reaktion wird Cobaltocen zu Cobaltocenium oxidiert. Im Gegenzug wird ein Teil des Kupfers zu elementarem Kupfer reduziert, welches als schwarzer Niederschlag bei der Reaktion ausfällt und zu einer Verkürzung der Kupferkette führt.



Schema 3.9: Bildung des trinuklearen Komplexes $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$.

Aus einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und Diethylether wurde das Produkt als $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$ in kristalliner Form erhalten. In Abbildung 3.32 ist das Trikation $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3]^{3+}$ gezeigt.

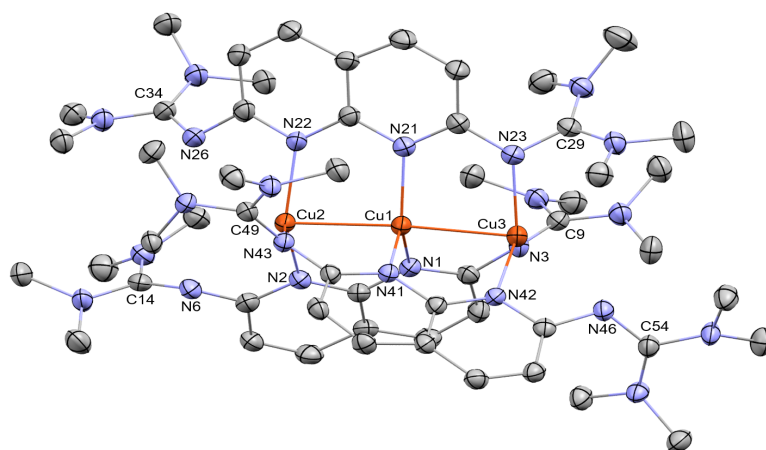


Abbildung 3.32: Kristallstruktur des Trikations $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3]^{3+}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind BF_4^- -Anionen, Cobaltocenium-Kationen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ 2.461(1), $\text{Cu1}\cdots\text{Cu3}$ 2.468(1), Cu1-N1 1.969(3), Cu1-N21 1.973(3), Cu1-N41 2.051(3), Cu2-N2 1.956(3), Cu2-N22 2.009(3), Cu2-N43 2.116(3), Cu3-N3 2.034(3), Cu3-N23 2.044(3), Cu3-N42 1.992(3), N6-C14 1.333(4), N43-C49 1.338(4), N43-C49 1.321(4), $\text{Cu2}\cdots\text{Cu1}\cdots\text{Cu3}$ 175.57(2).

Im Trikation $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3]^{3+}$ koordinieren drei Liganden in einer propellerartigen Anordnung an eine Cu_3 -Kette, die mit einem Cu2-Cu1-Cu3 Winkel von $175.57(2)^\circ$ näherungsweise linear ist. Die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstände betragen 2.461(1) und 2.468(1) Å und stimmen mit denen in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ überein. Die terminalen Kupferatome in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$ unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Koordination durch die Liganden. Während das Atom Cu3 an zwei Imin-Stickstoffatome und ein Naphthyridin-Stickstoffatom bindet, ist es für das andere terminale Kupferatom Cu2 genau umgekehrt. Dieses koordiniert an zwei Naphthyridin-Stickstoffatome und an ein Imin-Stickstoffatom. Eine Bindung zur weiteren vorhandenen Guanidinogruppe wie es bei $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ der Fall ist, tritt nicht auf. Das zentrale Kupferatom koordiniert ausschließlich an je ein Naphthyridin Stickstoffatom der drei Liganden. Die Cu-N Abstände liegen für das zentrale Kupferatom Cu1 im Bereich von 1.969(3)-2.051(3) Å. Im Vergleich zu $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ sind die Bindungen etwas länger, was der Anwesenheit eines dritten Liganden zugeschrieben werden kann. Die positive Ladung des Kupfers kann nun auf drei statt zwei Liganden verteilt werden, sodass die Anziehung zwischen Metall und Ligand insgesamt etwas schwächer ist. Die Cu-N Abstände von Cu3 zu den beiden Imino-Stickstoffatomen N3 und N23 sind mit 2.034(3) und 2.044(3) Å aufgrund der propellerartigen Anordnung erheblich länger als in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$. Der Abstand Cu3-N42 ist Vergleich dazu mit 1.992(3) Å etwas kürzer. Dies ist insofern besonders, da die Kupfer-Imin-Bindung normalerweise stärker als die Kupfer-Naphthyridin-Bindung ist. Der Grund für die Abweichung in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3]^{3+}$ liegt darin, dass die Liganden nicht mehr in einer Ebene liegen

sondern eine verzerrte trigonale Anordnung um die Kupferatome annehmen, wodurch sich aufgrund der unterschiedlichen Geometrie unterschiedliche Bindungslängen und -winkel ergeben. Das Ausmaß der Verzerrung lässt sich am besten an den N-Cu-N Winkeln ablesen. Der trigonal planare Winkel von 120° wird noch am ehesten durch die Ligandenanordnung am Cu3 erreicht (111.6° , 122.6° und 123.4°). Dagegen weichen die N-Cu-N Winkel für die beiden anderen Kupferatome (Cu1: 110.8° , 114.7° und 134.4° ; Cu2: 95.1° , 121.4° und 140.0°) sehr viel stärker von dem idealen 120° Winkel ab. Die Verzerrung führt auch dazu, dass die Cu-N Abstände Cu2-N2 und Cu2-N22 mit $1.956(3)$ und $2.009(3)$ Å voneinander abweichen, obwohl es sich jeweils um eine Kupfer-Naphthyridin-Bindung handelt. Die Bindung dieses Kupferatoms zur Iminogruppe ist mit $2.116(3)$ Å außergewöhnlich lang. Da die zugehörige C=N-Iminobindungslänge N43-C49 mit $1.338(4)$ Å im Bereich einer nicht-komplexierenden Iminbindung ist, kann die Koordination zwischen der Iminogruppe und dem Kupferatom Cu2 als schwach angesehen werden. Zum Vergleich dazu weisen die freien Iminbindungen im Komplex Abstände von $1.321(4)$ (N46-C54) und $1.333(4)$ Å (N6-C14) auf.

Die Zusammensetzung des Komplexes wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Die gemessenen Werte liegen für Kohlenstoff um 1.6 % unter dem berechneten Wert für $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Menge des kokristallisierten Cobaltoceniumtetrafluoroborats, welches sich bei der Reaktion bildet, nicht im konstanten Verhältnis 1:1 vorliegt. Daher wurde versucht, das Produkt mit Diethylether zu extrahieren, was ohne Erfolg blieb, da sich auch kleine Mengen an $[\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$ darin lösten. Auch durch Waschen des Produkts mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln konnte die Verunreinigung nicht vollständig entfernt werden, da die Löslichkeitseigenschaften des Komplexes und $[\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$ zu ähnlich sind. Daher wurde zur weiteren Charakterisierung der Verbindung ein variierender Anteil von $[\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$ in Kauf genommen.

Der Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)$ wurde mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN sind die Ligandensignale zu 2.76, 6.43 und 7.89 ppm verschoben. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung sowohl für die Methylgruppen als auch für die aromatischen Protonen in 4-/5-Position gegenüber **1**. Dagegen sind die Protonen in 3-/6-Position des Naphthyridins hochfeldverschoben, was durch die höhere Elektronendichte an diesen Stellen erklärt werden kann. Zum einen ist die Elektronendichte im Liganden aufgrund des zusätzlichen Liganden an der Kupferkette höher als in den Komplexen mit zwei Naphthyridinen, da die Ladung der Metallkationen von drei statt zwei Liganden stabilisiert wird. Zum anderen ist in jedem Liganden eine Guanidinogruppe vorhanden, die nicht an einer Koordination beteiligt ist, und damit dazu in der Lage ist, einen

größeren Anteil ihrer Elektronendichte in das Naphthyridinsystem abzugeben und somit dort die Elektronendichte an den direkt benachbarten Positionen erhöht. Ein Vergleich mit $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ ergibt, dass die Signale für beide Komplexe jeweils stärker tieffeldverschoben sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ in CD_3CN verschiebt sich das Signal des Guanidinokohlenstoffatoms als Folge der Komplexbildung des Kupfers zu 164.81 ppm ins Tieffeld. Die restlichen Kohlenstoffatome werden hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebung wenig beeinflusst.

Zur weiteren Analyse des Komplexes wurde ein HR-ESI⁺-Massenspektrum gemessen. Dabei wurde eine starke Fragmentierung beobachtet. Nichtsdestotrotz konnten die Signale bei $m/z = 1077.27937$ und 925.34915 den Ionen $[\{\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\}(\text{BF}_4)_2]^+$ und $[\{\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2\}(\text{BF}_4)]^+$ zugeordnet werden, wobei das erste Signal dem trikationischen Komplex mit zwei BF_4^- -Anionen entspricht.

Zusätzlich wurden Absorptions- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.33). Im UV/Vis-Spektrum sind drei Banden bei 224, 262 und 384 nm zu sehen. Der Vergleich mit dem Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ lässt darauf schließen, dass es sich bei den Übergängen um ligandenbasierte Übergänge handelt. Die Lage der Banden ist im Vergleich zum freien Liganden $\mathbf{1}$ zu niedrigeren Energien verschoben, was durch die Komplexbildung des Kupfers zustande kommt. Das Emissionsmaximum ist in Folge der Metallkoordination ebenfalls rotverschoben und liegt bei 456 nm.

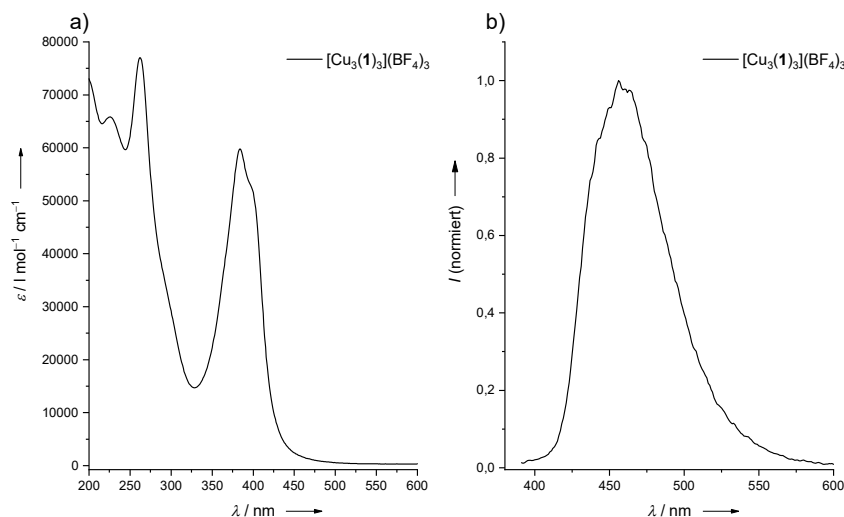


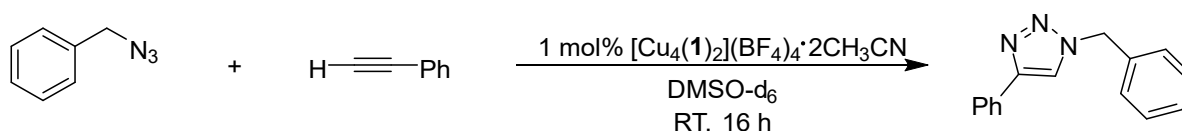
Abbildung 3.33: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ in CH_3CN .

3.2.2.5 Katalyse

Im Kapitel 3.2.2.1 *Untersuchung des Coligandenaustauschs* wurde bereits die Reaktivität des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ in Bezug auf die Koordination von Lewis-Basen an die Kupferatome untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die koordinativen Wechselwirkungen zwischen Lewis-Basen und den Kupferatomen im Komplex schwach ist, obwohl die Koordinationszahl am Kupfer klein ist und die Koordination zusätzlicher Liganden zu einer Stabilisierung führen sollte.

In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob der Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ eine ausreichend große Reaktivität besitzt, um als Katalysator in der organischen Synthese eingesetzt werden zu können („proof-of-principle“). Dazu wurde aus den zahlreichen in der Literatur etablierten kupferkatalysierten Reaktionen, darunter z. B. die Ullmann-Reaktion^[231] und die Sonogashira Kreuzkupplung^[232], die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC)^[233] als zu untersuchende Reaktion ausgewählt, da Cycloadditionen wegen ihrer vielfältigen Anwendbarkeit generell von großer Bedeutung in der organischen Synthese sind und die Reaktionen der Click-Chemie eine atomeffiziente Synthese unter milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten erlauben. Von der CuAAC wurden seit der ersten Veröffentlichung im Jahr 2001 durch *Sharpless et al.*^[233] zahlreiche Varianten publiziert, mit denen selektiv 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole hergestellt werden können.^{[234],[235],[236]} Allen Varianten gemeinsam ist, dass es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um Cu(I) handelt, welche entweder direkt als Cu(I)-Verbindung^{[237],[238]} eingesetzt wird oder durch Reduktion von Cu(II)-Salzen mit Reduktionsmitteln wie Natriumascorbat^[239] *in situ* erzeugt wird.

In dieser Arbeit wurde als Beispielreaktion für eine solche kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition die literaturbekannte Darstellung von 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol^[240] unter Verwendung des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ als Katalysator untersucht. Dazu wurden im NMR-Maßstab Benzylazid und Phenylacetylen in DMSO- d_6 in Anwesenheit von 1 mol% $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ bei Raumtemperatur für 16 h gerührt (s. Schema 3.10).



Schema 3.10: Beispielreaktion für eine kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) mit $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ als Katalysator.

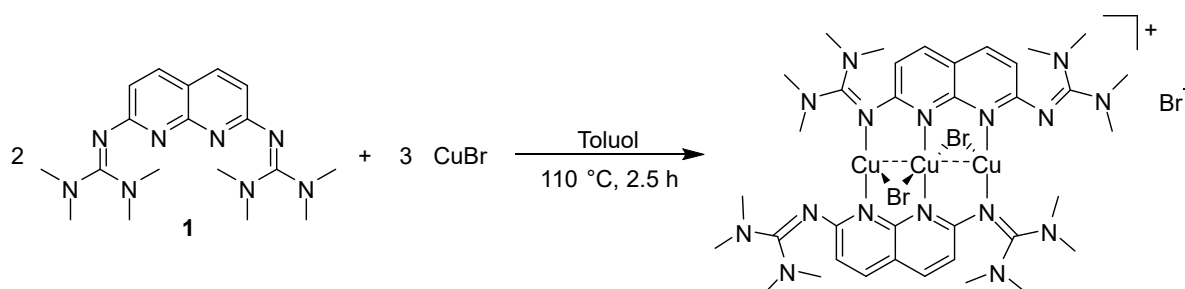
Zur Reaktionskontrolle wurde ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen, in dem ein vollständiger Umsatz zum erwarteten Produkt beobachtet werden konnte. Somit konnte gezeigt werden,

dass der Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ reaktiv genug ist, um als Katalysator in der organischen Synthese zu fungieren.

3.2.3 Kupfer(I)-halogenid-Komplexe

Da ein Ligandenaustausch der Acetonitrilmoleküle durch neutrale Lewis-Basen im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ nicht nachgewiesen werden konnte, sollte untersucht werden, ob die Koordination von Halogenidanionen an die Cu_4 -Kette möglich ist und zu einer Änderung der elektronischen Struktur der Metallkette führt. Daher wurde $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)chlorid bei Raumtemperatur in Acetonitril gerührt. Bei der Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte keine Reaktion beobachtet werden. Auch ein gemessenes ESI^+ -Massenspektrum zeigte keinen Hinweis auf Fragmente, die Ligand, Kupfer und Chlor enthalten. Deshalb wurde versucht, eine halogenidverbrückte Kupferkette durch direkte Einführung der Halogenide in Form ihrer Kupfer(I)-Salze zu synthetisieren.

Die Reaktion von Ligand **1** mit CuCl in Acetonitril führte zu einem Produktgemisch, welches nicht weiter aufgetrennt werden konnte. In einer weiteren Reaktion wurde **1** mit zwei Äquivalenten CuBr in Toluol unter Rückfluss gerührt (s. Schema 3.11). Anstelle eines tetranuklearen Komplexes wurde der trinukleare Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ erhalten. Das Produkt lag nach der Aufarbeitung als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 54 % vor. Die Reinheit der Verbindung konnte anhand einer Elementaranalyse bestätigt werden.



Schema 3.11: Synthese des trinuklearen Komplexes $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$.

Aus einer Lösung in Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur Kristalle von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. In Abbildung 3.34 ist die erhaltene Struktur von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ dargestellt.

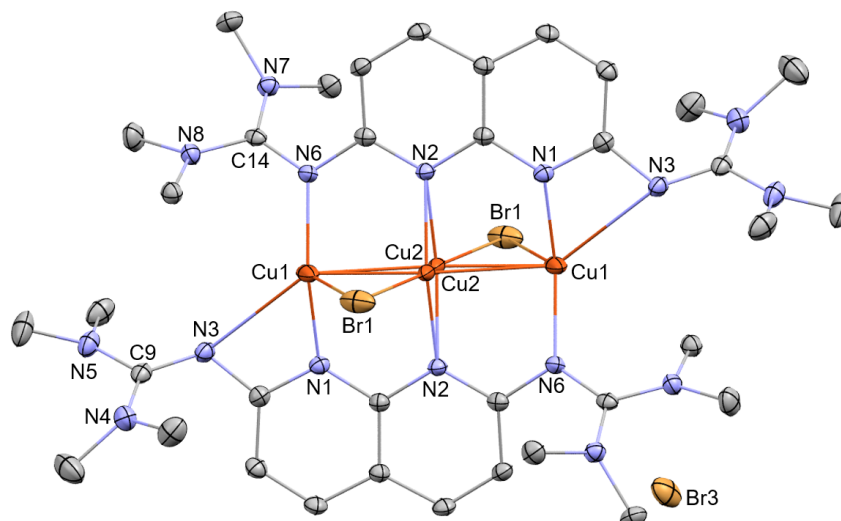


Abbildung 3.34: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ 2.535(2), $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}'$ 2.323(1), Cu1-N1 1.939(2), Cu1-N3 2.737, Cu1-N6 1.935(2), Cu1-Br1 2.731(4), Cu1-Br11 2.616(1), $\text{Cu2-Br1}'$ 2.652(3), $\text{Cu2}\cdots\text{Br11}'$ 3.016(3), N3-C9 1.325(3), N6-C14 1.366(3), N1-Cu1-N6 154.12(9), $\text{N2-Cu2-N2}'$ 160.03(4), $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}\cdots\text{Cu1}'$ 164.66(3), $\text{Cu1-Br1-Cu2}'$ 51.12(5).

Im Komplex werden drei Kupferatome von zwei Liganden koordiniert, die relativ zueinander verschoben sind, ähnlich wie in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$. Das zentrale Kupferatom wird daher von zwei Naphthyridin-Stickstoffatomen koordiniert, wohingegen die beiden äußeren Kupferatome von einem Naphthyridin-Stickstoffatom und einem Imin-Stickstoffatom koordiniert werden. Zusätzlich binden die äußeren Kupferatome zu einer zweiten Iminogruppe, die benachbart zum koordinierenden Naphthyridin-Stickstoffatom ist, was auch im Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ beobachtet wurde. Zwei Bromidoliganden verbrücken das zentrale Kupferatom mit den beiden äußeren Metallzentren und sorgen so für eine zusätzliche Stabilisierung. Der zugehörige Winkel Cu1-Br1-Cu2 beträgt 51.1° . Eine Fehlordnung des mittleren Kupferatoms führt dazu, dass die Position des Atoms oberhalb bzw. unterhalb der Ligandenebene liegt und nicht genau bestimmt werden kann. Als Folge davon liegen die $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstände bei 2.323(1) bzw. 2.535(1) Å. Die Anordnung der Kupferkette kann aufgrund des Winkels $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}\cdots\text{Cu1}'$ von $164.66(3)^\circ$ als annähernd linear betrachtet werden. Im Gegensatz zum tetranuklearen Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ liegen die Cu-N Bindungslängen zwischen den äußeren Kupferatomen und den Imin-Stickstoffatomen (1.939(2) und 1.935(2) Å) sowie zwischen dem zentralen Kupferatom und den Naphthyridin-Stickstoffatomen (1.964(2) und 1.967(2) Å) nahe beieinander. Letztere sind damit etwas kürzer als im tetranuklearen Komplex, während sie mit denen in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ übereinstimmen. Dagegen sind die Cu-N Abstände der terminalen Kupferatome in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$

etwas länger als in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$. Eine Ursache dafür könnte sein, dass die Lewis-Acidität des Kupfers in $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ im Vergleich zu $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ höher ist, da in letzterem die verbrückenden Bromidoliganden die positive Ladung am Kupfer verringern. Die Koordination an die zweite Iminogruppe ist sehr schwach, wie die Cu-N Bindungslänge von 2.737 Å belegt. Auch der C-N Abstand der beteiligten Iminogruppe ist mit 1.325(3) Å im Bereich einer Iminbindung, welche nicht an einer Koordination beteiligt ist, was die sehr schwache Koordination bestätigt. Dagegen ist die andere Iminbindung (N6-C14) mit 1.366(3) Å im charakteristischen Bereich einer metallkoordinierenden Iminbindung. Das Bromid-Gegenion hat einen kleinsten Abstand zur Kupferkette von 7.13 Å, sodass eine Wechselwirkung mit dieser ausgeschlossen werden kann.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ in CD_2Cl_2 sind die Signale des Liganden mit 2.87, 6.55 und 7.75 ppm nur leicht im Vergleich zum freien Liganden verschoben ($\mathbf{1}$: $\delta = 2.77, 6.63$ und 7.67 ppm). Die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht realisiert werden. Im ESI^+ -Massenspektrum konnten die Signale bei $m/z = 419.39$ und 1068.73 den Ionen $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]^+$ zugeordnet werden. Im IR-Spektrum ist die C=N-Guanidinschwingung bei 1577 cm^{-1} zu finden, was einer Verschiebung zu niedrigerer Energie aufgrund der Kupferkoordination entspricht.

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ in Acetonitril ist in Abbildung 3.35a gezeigt. Der HOMO-LUMO-Übergang von $\mathbf{1}$ bei 373 nm spaltet in zwei getrennte Absorptionsmaxima bei 384 und 401 nm auf, die durch die Metallkoordination rotverschoben sind. Im Fluoreszenzspektrum in Acetonitril (s. Abbildung 3.35b) ist eine Emissionsbande vorhanden, deren Maximum bei 446 nm liegt. Diese ist somit verglichen mit $\mathbf{1}$ um 2331 cm^{-1} rotverschoben.

Die Untersuchung der Redox Eigenschaften von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ mittels CV-Messungen in Acetonitril ergaben vier irreversible Oxidationswellen bei Potentialen von -0.78 V, -0.34 V, 0.15 V und 0.76 V sowie vier ebenfalls irreversible Reduktionswellen bei Potentialen von -1.34 V, -0.63 V, 0.27 V und 0.46 V. Eine genaue Zuordnung der Signale, ob die Redoxvorgänge am Metall oder Liganden hervorgerufen werden, erweisen sich als schwierig. Hinsichtlich der bekannten Redoxpotentiale für $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ und für den Liganden $\mathbf{1}$ sollte die Oxidation bzw. Reduktion des Kupfers bei niedrigeren Potentialen ablaufen als jene des Liganden.

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

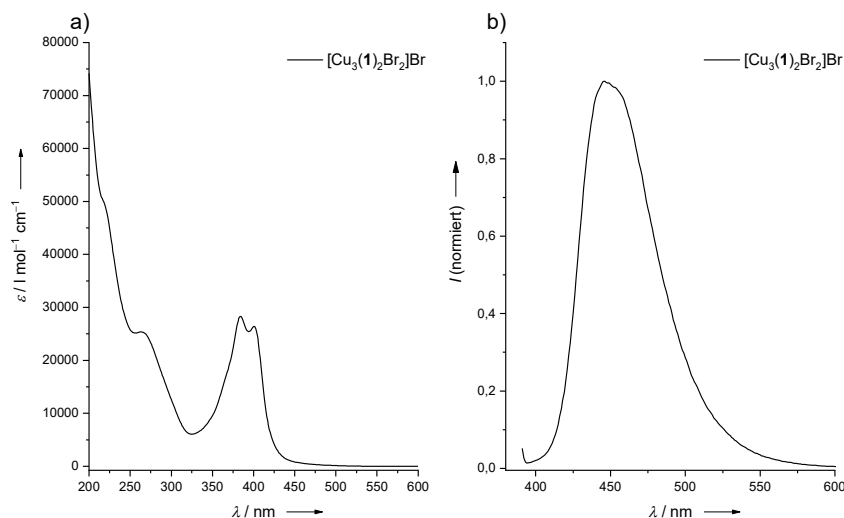
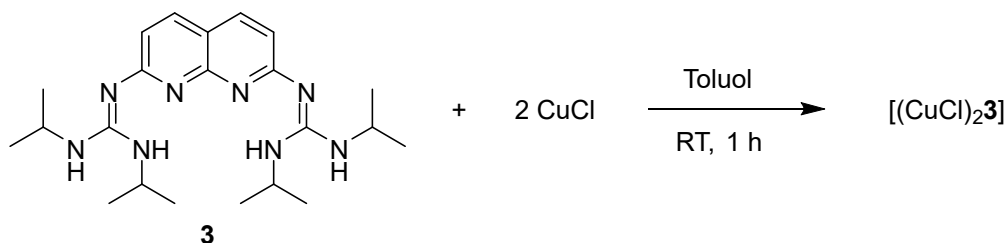


Abbildung 3.35: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ in CH_3CN .

Im Gegensatz zum Liganden **1** konnte mit **3** kein tri- oder tetranuklearer Kupferkomplex durch die Umsetzung mit CuBr hergestellt werden. Stattdessen gelang die Synthese eines dinuklearen Kupfer-Komplexes $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ durch Rühren des Liganden mit zwei Äquivalenten CuCl in Toluol für 1 h bei Raumtemperatur (s. Schema 3.12). Das Produkt, welches aus der Reaktionslösung ausfiel, wurde mit Diethylether gewaschen und lag als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 55 % vor. Aus einer Lösung in Dichlormethan konnten Kristalle isoliert werden, die jedoch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN sind vier Signale zu sehen: die Isopropylgruppe weist eine chemische Verschiebung von 1.25 und 4.02 ppm auf, während die aromatischen Protonen bei 6.68 (3-/6-Position) und 7.69 ppm (4-/5-Position) liegen. Im Vergleich zum freien Liganden **3** sind die Signale nur schwach verschoben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen werden.



Schema 3.12: Synthese des dinuklearen Kupferkomplexes $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$.

Im gemessenen FAB^+ -Massenspektrum konnte ein Signal bei $m/z = 573.17$ detektiert werden, welches zu dem Ion $[\mathbf{3} + \text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ bzw. $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ gehört. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels Elementaranalyse bestätigt. Im IR-Spektrum von $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ ist für die NH-

Streckschwingungen eine Bande bei 3274 cm^{-1} vorhanden, die im Vergleich zu **3** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Die CH-Streckschwingungen sind mit 2973 , 2934 und 2872 cm^{-1} im für sie charakteristischen Bereich gelegen. In Folge der Metallkoordination verringert sich die Frequenz der C=N-Guanidinoschwingung von 1624 cm^{-1} auf 1602 cm^{-1} . Zur weiteren Charakterisierung wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in CH_3CN gemessen (s. Abbildung 3.36).

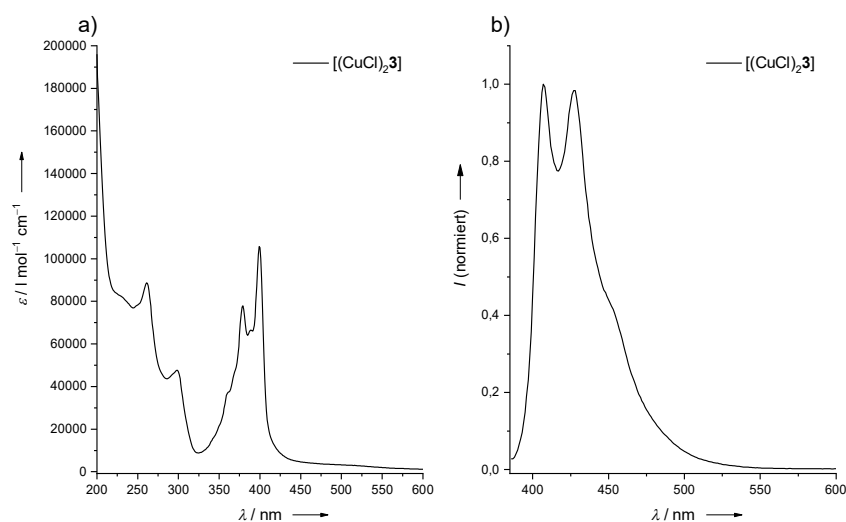
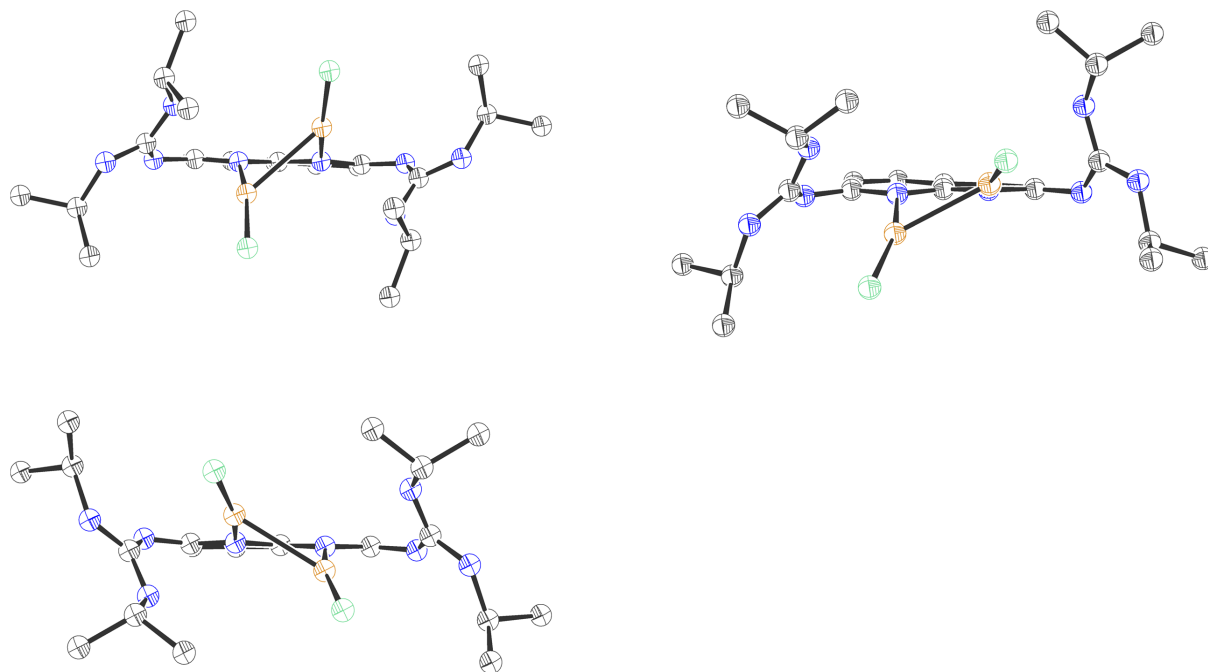


Abbildung 3.36: a) UV/Vis-Spektrum von $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektrum von $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ in CH_3CN .

Sowohl die Absorptionsbanden, die bei 261, 299, 379, 389 und 399 nm liegen, als auch die Emissionsbanden, deren Maxima sich bei 407 und 428 nm befinden, sind gegenüber dem freien Liganden nahezu unbeeinflusst. Dies lässt die Annahme zu, dass die Koordination nur wenig Einfluss auf die elektronischen Übergänge hat und diese ausschließlich am Liganden stattfinden. Die genaue Struktur des Komplexes $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ konnte nicht aufgeklärt werden, da die analytischen Daten keinen eindeutigen Schluss auf eine bestimmte Struktur zu lassen. Zwar lassen die NMR-Signale auf eine symmetrische Verbindung schließen, jedoch sind hier mehrere Koordinationsmodi denkbar. So könnten z. B. die beiden Kupferatome an je ein Imin-Stickstoffatom und ein Naphthyridin-Stickstoffatom gebunden sein. Aber auch die Koordination eines Kupferatoms durch die beiden Naphthyridin-Stickstoffatome und eine Verbrückung über die Chloridoatome an das zweite Kupferzentrum kann nicht ausgeschlossen werden. Quantenchemische Rechnung belegen, dass in $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ keine signifikanten $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen vorhanden sind (s. Abbildung 3.37). Daher kann angenommen werden, dass die Bildung von tri- und tetranuklearen Komplexe von **3** durch den sterischen Anspruch der Isopropylgruppen verhindert wird.

Abbildung 3.37: Berechnete Minimumstrukturen (B3LYP/SV(P)) von $[\text{CuCl}(\mathbf{3})_2]$.

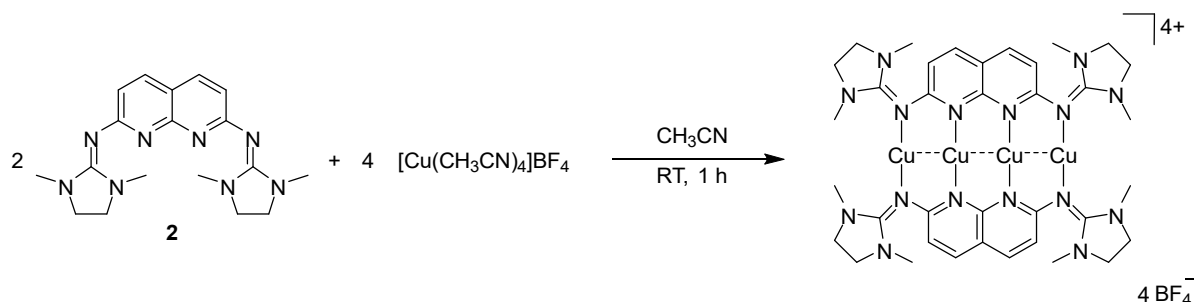
3.2.4 Einfluss des Liganden auf die Bildung tetranuklearer Kupferkomplexe

Nachdem mit dem Liganden 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**1**) der tetranukleare Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ synthetisiert und hinsichtlich seiner Eigenschaften charakterisiert wurde, soll nun im folgenden Kapitel untersucht werden, inwieweit eine Modifikation des Liganden die Bildung und Stabilisierung tetranuklearer Kupferketten beeinflusst. Die so hergestellten Komplexe sollen in Bezug auf ihre chemischen und optischen Eigenschaften analysiert werden. Dazu wurde das Komplexierungsverhalten der Liganden 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin (**2**), 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (**3**) und 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**4**) gegenüber $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ untersucht, das ein Kupfer(I)-Salz mit schwach koordinierenden Anionen repräsentiert.

Zunächst wurde der Einfluss der Guanidinogruppe auf die Bildung eines tetranuklearen Kupferkomplexes untersucht. Wie sich in den CV-Messungen gezeigt hat, stellt **2** einen besseren Elektronendonator da als **1**. Dies könnte auch die elektronischen Eigenschaften eines tetranuklearen Komplexes der Form $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ beeinflussen, insbesondere die Lewis-Acidität der Kupferzentren innerhalb der Metallatomkette.

3 Ergebnisse und Diskussion

Analog zur Herstellung des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ wurden zwei Äquivalente des Liganden **2** mit vier Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ bei Raumtemperatur in Acetonitril gerührt (s. Schema 3.13). Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt in Dichlormethan gelöst. Aus dieser Lösung wurden gelbe Kristalle erhalten, die mit wenig Dichlormethan gewaschen wurden. Das Produkt konnte als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 48 % isoliert werden. Seine Reinheit konnte anhand einer Elementaranalyse belegt werden.



Schema 3.13: Synthese des tetranuklearen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ durch Reaktion des Liganden **2** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$.

Die aus Dichlormethan erhaltenen Kristalle wurden röntgenkristallographisch untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.38 visualisiert.

Im Gegensatz zum tetranuklearen Kupferkomplex des Liganden **1**, $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, sind im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ keine Lösungsmittelmoleküle an die Kupferatome gebunden. Dies bestätigt, dass die Acetonitrilmoleküle nur schwach an die beiden zentralen Kupferatome des Komplexes binden. In Folge der Abwesenheit koordinierender Lösungsmittelmoleküle bilden die Kupferatome in $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ eine lineare Kette innerhalb der Ligandenebene. Der Cu2-Cu1-Cu1' Winkel weicht mit 174.0° nur leicht vom linearen 180° Winkel ab. Dies wirkt sich auch auf die Cu...Cu Abstände aus, die mit $2.423(1)$ (Cu1...Cu1') und $2.459(1)$ Å (Cu1...Cu2) folglich kleiner als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind. Die relativ kurzen Cu...Cu Abstände sind ein Hinweis auf eine d^{10} - d^{10} Wechselwirkung innerhalb der Kupferkette. Das Vorliegen einer solchen cuprophilen Wechselwirkung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Im Unterschied zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind in $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ die Abstände zwischen den zentralen Kupferatomen der Metallatomkette und den BF_4^- Anionen mit 2.419 Å (B-F...Cu) geringer, sodass von schwachen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann. Ähnlich zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind in $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ die Cu-N Abstände zwischen den zentralen Kupferatomen und den Naphthyridin Stickstoffatomen mit $1.920(2)$ Å länger als die Abstände zwischen den terminalen Kupferatomen und den Imin-Stickstoffatomen, die $1.882(2)$ und

1.872(2) Å betragen. Durch die Kupferkoordination werden die C=N-Iminobindungen geschwächt, was eine Verlängerung der Bindungen auf 1.388(3) und 1.390(3) Å zur Folge hat. Diese sind damit etwas länger als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, was für eine stärkere Komplexierung des Kupfers spricht und die größere Elektronendonorfähigkeit von **2** gegenüber **1** bestätigt. Die Bindungen im Naphthyridinring werden durch Komplexierung nicht beeinflusst.

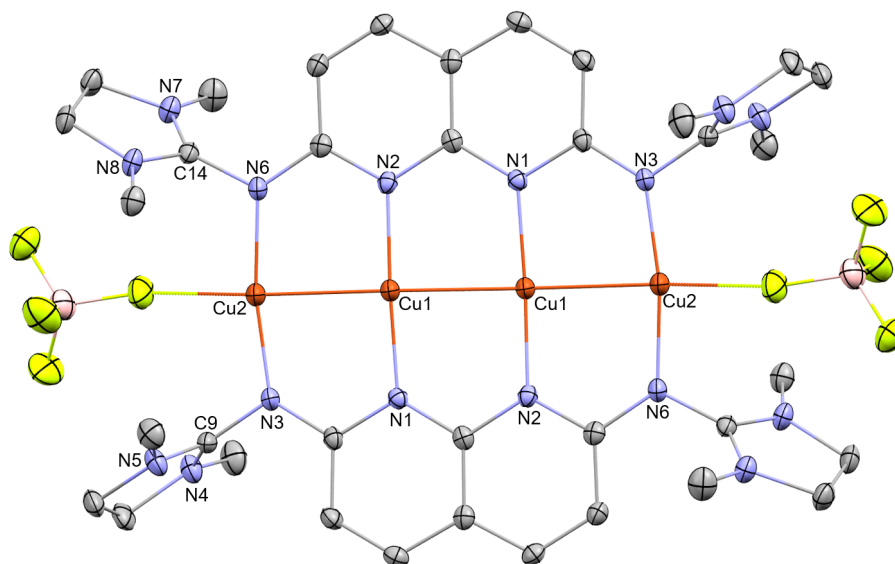


Abbildung 3.38: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) : $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}'$ 2.423(1), $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ 2.459(1), Cu1-N1 1.920(2), Cu1-N2 1.920(2), Cu2-N3 1.882(2), Cu2-N6 1.872(2), N1-C2 1.368(3), N2-C8 1.369(3), N3-C2 1.364(3), N3-C9 1.388(3), N4-C9 1.323(3), N5-C9 1.323(3), N6-C8 1.357(3), N6-C14 1.390(3), N7-C14 1.311(3), N8-C14 1.328(3), $\text{Cu1}' \cdots \text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ 173.99(2), N1-Cu1-N2 175.48(8), N3-Cu2-N6 169.93(8).

Ausgehend von der Kristallstruktur wurde eine Geometrieoptimierung (B3LYP/SV(P)) für den Modellkomplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2]^{4+}$ vorgenommen. Die berechnete Minimumstruktur ist in Abbildung 3.39 gezeigt.

Im Unterschied zur experimentell bestimmten Struktur liegen in der berechneten Struktur die beiden Naphthyridinarenomaten nicht mehr in einer Ebene, sondern bilden einen Winkel von 14.1°. Ein energetisches Minimum, bei der sich die Liganden in einer Ebene befinden, konnte nicht gefunden werden. Im Gegensatz zur Abweichung aus der Koplanarität der Naphthyridinliganden im berechneten $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2]^{4+}$ sind die Kupferatome wie im Festkörper als eine lineare Kette mit einem Cu-Cu-Cu Winkel von 180° angeordnet. Die berechneten Cu⋯Cu Abstände sind mit 2.408 und 2.442 Å etwa 0.002 Å kürzer als im Festkörper. Dagegen sind die Cu-N Abstände in $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2]^{4+}$ für die terminalen bzw. zentralen Kupferatome

(1.933 bzw. 1.959 Å) länger als im Festkörper, wo diese durchschnittlich 1.877 bzw. 1.920 Å betragen. Für die Iminbindungen stimmen die experimentell ermittelten Bindungslängen mit den berechneten gut überein.

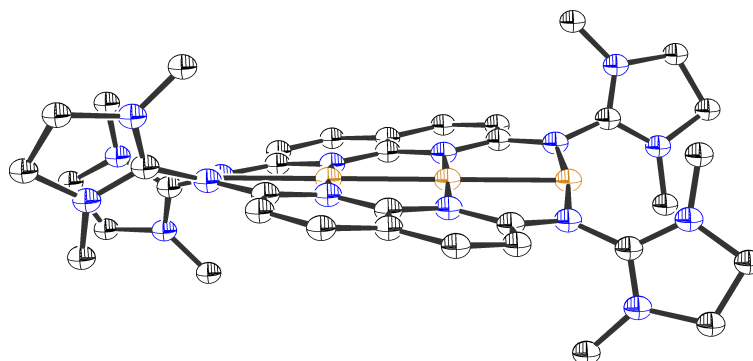


Abbildung 3.39: Berechnete Minimumstruktur (B3LYP/SV(P)) von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2]^{4+}$.

Analog zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ wurde für den entsprechenden hypothetischen Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$, welcher nicht synthetisiert und charakterisiert werden konnte, die Energie berechnet (B3LYP/SV(P)), die notwendig ist, um zwei Acetonitrilliganden zu entfernen. Der erhaltene Wert beträgt 189 kJ/mol und ist damit in der gleichen Größenordnung wie für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ (190 kJ/mol).

Zur weiteren Analyse wurden NMR-Spektren aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_3CN verschieben sich die Protonensignale der Guanidinogruppe als Folge der Kupferkoordination ins Tieffeld zu 2.87 (- CH_3) und 3.72 (- CH_2 -) ppm. Die aromatischen Protonen in 3-/6-Position, die ein Signal bei 6.60 ppm ergeben, erfahren eine leichte Verschiebung ins Hochfeld. Dagegen weisen die Protonen in 4-/5-Position gegenüber **2** eine Tieffeldverschiebung auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal der Guanidin-Kohlenstoffatome von 159.5 ppm nach 165.3 ppm. Auch die Signale der quartären Kohlenstoffatome C2-/C-7 und C-8a sowie die protonengebundenen Kohlenstoffatome C4-/C5, die bei 168.5 und 159.4 ppm sowie 139.4 ppm erscheinen, sind deutlich tieffeldverschoben. Die Signale der Kohlenstoffatome C3-/C6 und C-4a, die sich bei 114.1 und 109.6 ppm befinden, sind leicht ins Hochfeld verschoben. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome der Guanidinogruppe sind im Vergleich mit dem freien Liganden nicht verschoben. Darüber hinaus wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Wie erwartet resultiert aus der Kupferkoordination durch die Guanidinogruppe eine Verschiebung der C=N-Streckschwingung zu niedrigeren Energien, nämlich von 1631 cm^{-1} zu 1617 cm^{-1} . Auch die Banden der C-H-Streckschwingungen sind mit 2964 , 2931 und 2895 cm^{-1} bei niedrigerer Energie zu finden. Im FAB^+ -Massenspektrum konnte der Komplex anhand des Signals bei $m/z = 1218.6$, das dem Ion $[\{\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2\}(\text{BF}_4)_3]^+$ entspricht, nachgewiesen werden.

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.40). Im Absorptionsspektrum ist neben der Bande bei 208 nm eine zweite Bande bei 267 nm zu sehen, die eine sehr schwache Schulter bei 290 nm aufweist. Diese gehen auf $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge im Naphthyridin Grundgerüst zurück.^[219] Der HOMO \rightarrow LUMO Übergang bei 381 nm in **2** spaltet in zwei Übergänge bei 385 und 405 nm auf, die durch die Kupferkomplexierung leicht rotverschoben sind. Verglichen mit dem freien Liganden sind die molaren Extinktionskoeffizienten von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ mehr als doppelt so groß, was sich auf das Vorhandensein von zwei Liganden im Komplex zurückführen lässt.

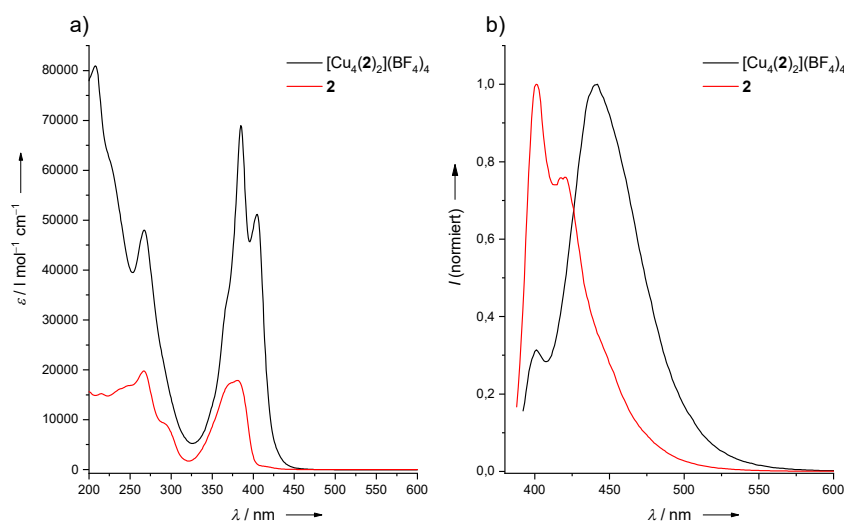


Abbildung 3.40: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ (schwarz) in CH_3CN . Zum Vergleich ist das Spektrum von **2** (rot) dargestellt. b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ (schwarz) in CH_3CN . Zum Vergleich ist das Spektrum von **2** (rot) dargestellt.

Für den Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2]^{4+}$ wurde ein TDDFT-Spektrum berechnet (B3LYP/SV(P)), welches in Abbildung 3.41 gezeigt ist. Die experimentell beobachteten Banden bei 385 und 405 nm liegen im berechneten Spektrum am nächsten zu den Übergängen bei 341 und 355 nm. Bei den Übergängen handelt es sich um Anregungen vom HOMO-2 ins LUMO (341 nm) sowie vom HOMO ins LUMO+1 (355 nm), bei denen die Metallorbitale keinen nennenswerten Beitrag liefern, sodass die Übergänge als ligandenbasiert betrachtet werden können. Darüber hinaus ist im Spektrum noch ein weiterer intensiver Übergang bei 286 nm zu sehen, der eine Anregung vom HOMO-1 ins LUMO+4 darstellt. Dieser ist in seiner Art und Weise ähnlich zum Übergang bei 293 nm in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$. Während das HOMO-1 über die koordinierenden Stickstoffatome und die Kupferatome verteilt ist, findet beim Übergang ins LUMO+4 eine Ladungsreorganisation statt. Dabei ist der Hauptanteil der Elektronendichte an den Guanidinogruppen sowie an den Metallzentren zu finden. Im Gegensatz zum HOMO-1

3 Ergebnisse und Diskussion

ist nun das MO nicht gleichmäßig auf alle vier Kupferatome verteilt. Vielmehr liegt eine Konzentration zwischen den äußeren und den inneren Kupferatomen vor, d. h. zwischen den beiden inneren Kupferatomen ist kein nennenswerter Anteil an Elektronendichte vorhanden. Dies wurde in ähnlicher Weise auch für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ beobachtet.

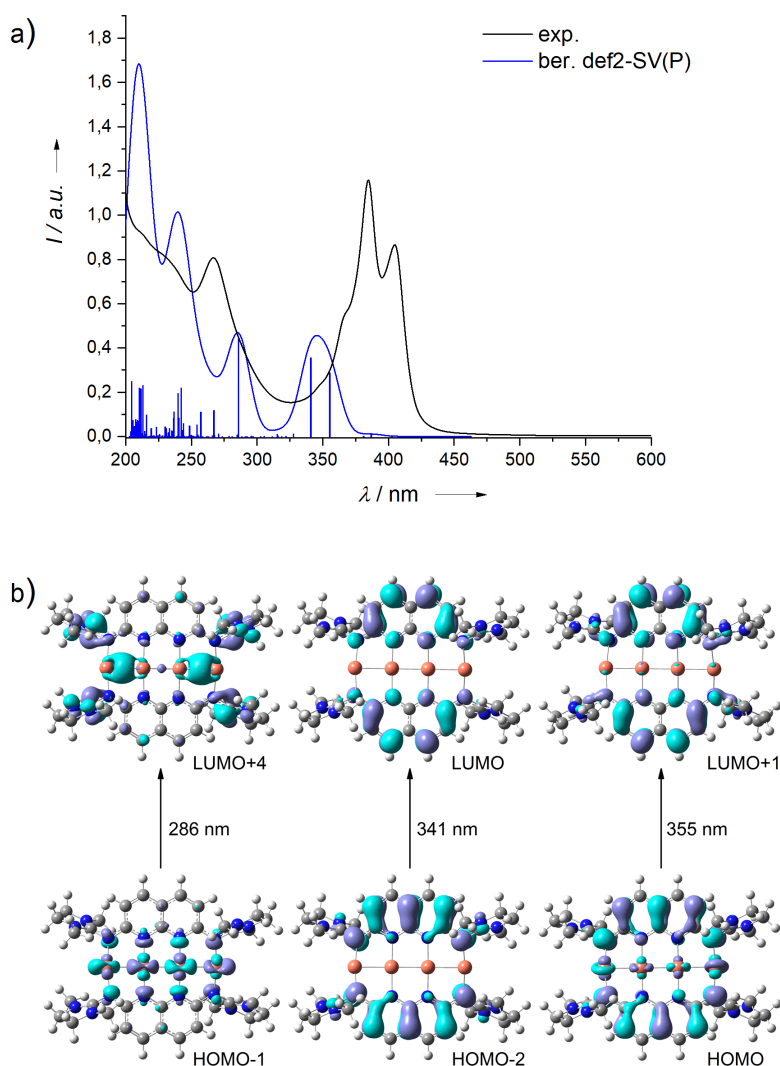


Abbildung 3.41: a) Berechnetes TDDFT-Spektrum für $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2]^{4+}$ (B3LYP/SV(P)). Die Daten wurden mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ in CH_3CN gezeigt. b) Visualisierung von an ausgewählten Übergängen beteiligten Orbitale (Isowert 0.03).

Im Emissionsspektrum liegt das Maximum bei 442 nm. In Bezug zu **2** entspricht dies einer Verschiebung um 2313 cm^{-1} . Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit $\Phi = 0.08$ in Acetonitril kleiner als für **2** ($\Phi = 0.18$ in Acetonitril). Angesichts der Kupferkoordination durch **2** kommt es zu einer teilweisen Fluoreszenzlöschung für $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$. Demgegenüber ist die Fluoreszenzquantenausbeute für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ mit $\Phi = 0.15$ größer.

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften wurden Cyclovoltammogramme in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.42). Dabei wurde ein ähnliches Verhalten wie bei $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ beobachtet: Bei der Messung in Oxidationsrichtung tritt zunächst keine Oxidation auf. Wird die angelegte Spannung umgekehrt, so ist in Reduktionsrichtung ein irreversibler Übergang bei -1.18 V zu sehen. Dieser könnte durch eine reduktive Zersetzung des Komplexes zustande kommen. Wird die Spannung erneut umgekehrt, so treten bei -0.76 V und -0.55 V zwei irreversible Oxidationswellen auf, die vermutlich von oxidierten Zersetzungsprodukten stammen. Die Redoxübergänge von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden auch für den Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ beobachtet, wobei sie für letzteren etwas zu höheren Potentialen verschoben sind ($E_{\text{ox}} = -0.71 \text{ V}, -0.54 \text{ V}$; $E_{\text{red}} = -1.07 \text{ V}$), was auf die unterschiedliche Elektronendonorfähigkeit der beiden Liganden **1** und **2** zurückgeht.

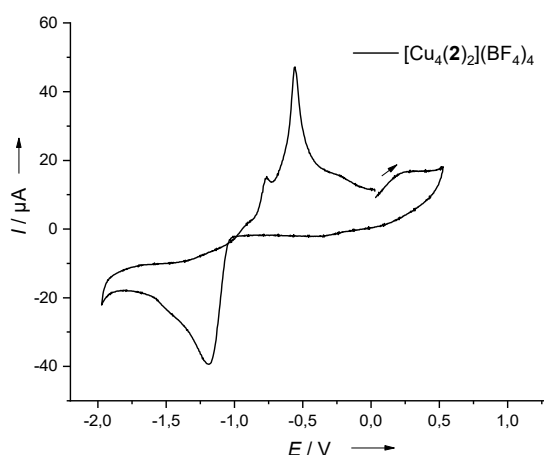
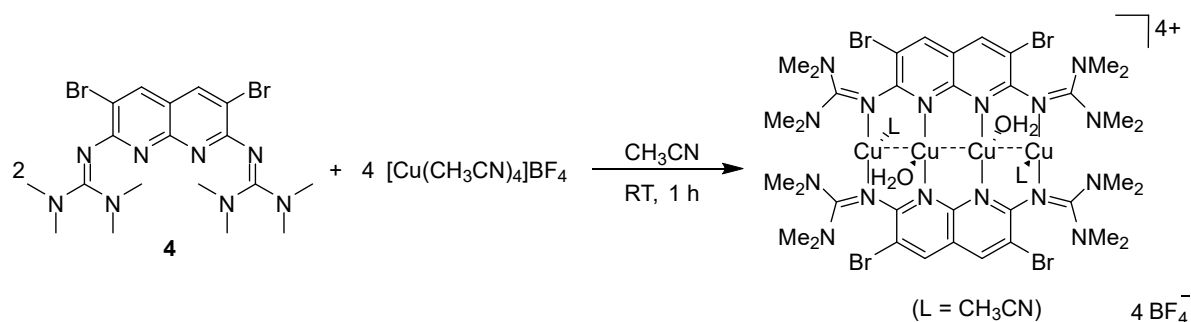


Abbildung 3.42: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ in CH_3CN , aufgenommen mit einer Ag/AgCl -Referenzelektrode, mit $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s . Die Messwerte wurden extern gegen Fc/Fc^+ referenziert.

Im Gegensatz zu den Liganden **1** und **2** konnte mit **3** kein tetranuklearer Kupferkomplex durch die Umsetzung mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ hergestellt werden. Mögliche Ursachen dafür sind die zusätzliche Reaktivität durch die NH -Gruppen sowie die sterisch anspruchsvolleren Isopropylgruppen von **3**.

Die Synthese des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2](\text{BF}_4)_4$ konnte durch Reaktion des Liganden **4** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ realisiert werden. Dazu wurden zwei Äquivalente des Liganden mit vier Äquivalenten des Kupfersalzes in Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion lag das Rohprodukt als gelboranger Feststoff vor, der in Dichlormethan gelöst wurde. Aus dieser Lösung konnten orange Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Die Kristalle, die mit wenig Dichlormethan gewaschen wurden, konnten mit einer Ausbeute von 72% isoliert werden.



Schema 3.14: Synthese des tetranuklearen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ durch Reaktion des Liganden **4** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass das Produkt nicht als $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2](\text{BF}_4)_4$ sondern als $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ vorliegt. Die zugehörige Struktur ist in Abbildung 3.43 dargestellt.

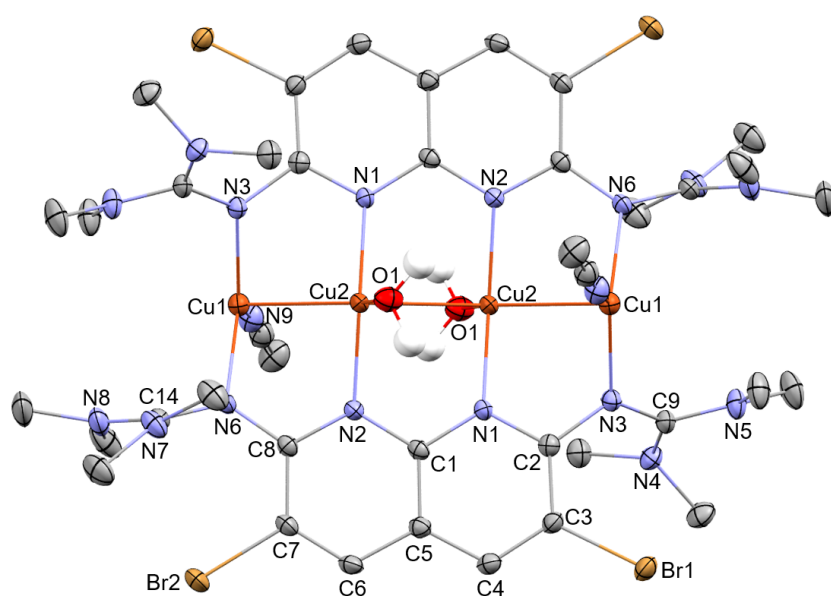


Abbildung 3.43: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) : Cu1...Cu2 2.553(1), Cu2...Cu2 2.465(1), Cu2-N1 1.946(2), Cu2-N2 1.945(2), Cu1-N3 1.997(2), Cu1-N6 2.033(2), Cu1-N9 1.936(2), Cu2-O1 2.196(2), N3-C9 1.350(3), N4-C9 1.349(3), N5-C9 1.342(3), Cu1-Cu2-Cu2 128.56(3), N1-Cu2-N2 159.60(8), N3-Cu1-N9 126.39(9).

Im Komplex wird jedes Kupferatom durch zwei Liganden und ein weiteres Molekül Acetonitril bzw. Wasser komplexiert, die vermutlich aus dem verwendeten Lösungsmittel stammen. Die mittleren Kupferatome binden analog zu den tetranuklearen Komplexen der Liganden **1** und **2** an zwei Naphthyridin Stickstoffatome sowie zusätzlich an ein H₂O Molekül. Die Cu-N Abstände liegen hierbei bei 1.945(2) und 1.946(2) Å. Im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind diese um etwa 5 pm kürzer, sodass die Cu-N

Bindung in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ etwas stärker ist. Die terminalen Kupferatome Cu1 und Cu1' binden über zwei Imin-Stickstoffatome an den Liganden **4**. Die Cu-N Abstände zwischen Metall und Guanidinogruppe, die 1.997(2) und 2.033(2) Å betragen, sind damit ca. 5 pm länger als die Kupferbindungen mit den Naphthyridin-Stickstoffatomen. Dies ist insofern ungewöhnlich, da in den anderen tetranuklearen Kupferkomplexen in dieser Arbeit die Cu-N_{Imin} Bindungen stets kürzer sind als die Cu-N_{Naphthyridin} Bindungen, wie es anhand der σ - und π -Bindungsanteile der elektronenreichen Guanidinogruppe zu erwarten ist. Im Vergleich zu den Cu-N_{Imin} Bindungen in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind diese in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ um 13 pm länger. Dies ist durch den relativ großen Abstand der terminalen Kupferatome zur Ligandenebene (1.05 Å) bedingt und führt dann zu ungewöhnlich langen Cu-N_{Imin} Bindungen. Aufgrund der Metallkoordination ist die Imin-Bindung N3-C9 mit 1.350(3) Å um etwa 3 pm verlängert in Bezug auf den freien Liganden **4**. Die Cu-O Bindungen befinden sich mit 2.196(2) Å in einem Bereich, der auch für Kupferkomplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{NR}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ gefunden wurde. So betragen die Cu-O Bindungsabstände in den Komplexen $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1,4-O₂CPhCO₂) (H₂L = 4,4'-[2-(3-hydroxyiminobutyl)imino]biphenyl)^[241] und $[\text{Cu}(\text{cyclops})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (cyclops = difluoro-3,3'-(trimethyldinitrilo)bis-(2-butanonoximato)borat)^[242] 2.209(5) bzw. 2.253(9) Å.

Darüber hinaus koordinieren in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ die endständigen Kupferatome noch jeweils an ein Acetonitrilmolekül. Die Cu-N Bindung zwischen den terminalen Kupferatomen und den Acetonitrilmolekülen liegen bei 1.936(2) Å, die damit im Vergleich zu den Cu-N_{Acetonitril} Bindungen in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ um ca. 9 pm kürzer sind. Die verkürzten Bindungsabstände deuten auf eine stärkere Koordination der Acetonitrilliganden durch die Kupferkette hin. Die stärkere Bindung kommt dadurch zustande, dass der Ligand **4** in Folge der Bromierung weniger nukleophil ist als **1** und damit weniger stark an die Kupferatome bindet. Das führt dazu, dass die Lewis-Acidität am Kupfer zunimmt und dadurch die Bindungen zu den Naphthyridinliganden schwächer sind, so dass die Bindungen zu den Acetonitrilliganden stärker werden.

Die Koordination der Wasser- und Acetonitrilmoleküle an die Atome der Cu₄-Kette hat zur Folge, dass sowohl die terminalen als auch die zentralen Kupferatome aus der Ligandenebene herausragen. Die Abstände zur Ligandenebene sind mit 1.05 Å für die terminalen Kupferatome und 0.46 Å für die zentralen Kupferatome relativ groß. Daraus ergibt sich eine Zick-Zack-Anordnung der Metallatomkette mit einem Cu-Cu-Cu Winkel von 128.56(3)°, der damit kleiner ist als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (140.65(2)°). Dagegen ist in den Komplexen ohne zusätzliche Liganden am Kupfer eine lineare Cu₄-Kette vorzufinden. Aus der

unterschiedlich starken Auslenkung von terminalen und zentralen Kupferatomen resultieren verschieden lange Cu⋯Cu Abstände. Diese sind mit 2.465(2) (Cu1⋯Cu1') und 2.553(1) Å (Cu1⋯Cu2) kleiner bzw. größer als in [Cu₄(**1**)₂](BF₄)₄. Die kationische Struktur wird durch Wasserstoffbrücken zwischen den BF₄⁻-Anionen und den koordinierten Wassermolekülen stabilisiert. Diese gehören mit 1.891 und 1.916 Å zu den moderaten Wasserstoffbrückenbindungen gemäß der Klassifizierung von Jeffrey.^[226] Der kleinste Abstand zwischen den BF₄⁻-Anionen und den Wasserstoffatomen der Methylgruppe ist mit 2.437 Å bereits deutlich länger und die Wechselwirkung folglich sehr viel geringer.

Im ¹H-NMR-Spektrum von [Cu₄(**4**)₂(H₂O)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₄ in CD₃CN spalten die Methylgruppen in drei Singulettensignale bei 2.41, 2.90 und 3.11 ppm im Verhältnis 8:32:8 auf. Die Ursache dafür liegt in der eingeschränkten Rotation der Methylgruppen um die Iminbindung, da die Bromsubstituenten am Aromaten die freie Drehbarkeit zusätzlich zur Metallkoordination herabsetzen. Das Signal der aromatischen Protonen ist als Folge der Komplexierung des Liganden zu 8.21 ppm tieffeldverschoben. Im ¹³C-NMR-Spektrum verschieben sich die Signale durch die Kupferkoordination leicht ins Tieffeld. So ist das Guanidinokohlenstoffatom bei 163.52 ppm zu finden, wohingegen das korrespondierende Signal im freien Liganden bei 162.13 ppm ist.

Darüber hinaus konnte die Komplexierung des Liganden auch im aufgenommenen IR-Spektrum beobachtet werden, die sich in einer Verschiebung der CN-Streckschwingung von 1540 cm⁻¹ zu 1515 cm⁻¹ äußert. Durch Untersuchungen des Komplexes mittels ESI⁺-Massenspektrometrie konnten die Ionen [{Cu₂(**4**)₂}(BF₄)⁺ und [Cu(**4**)⁺ nachgewiesen werden.

Die optischen Eigenschaften des Komplexes wurden anhand von UV/Vis- und Fluoreszenzspektren untersucht. Diese sind in Abbildung 3.44 gezeigt. Im Absorptionsspektrum sind vier Banden bei 213, 278, 398 und 444 nm zu sehen. Während die Banden bei 213 und 398 nm durch die Kupferkoordination nicht beeinflusst werden, hat sich die Bande bei 278 nm als Folge der Komplexierung rotverschoben. Die Bande bei 444 nm weist gegenüber den anderen Absorptionsmaxima eine geringe Intensität auf. Um dies mittels quantenchemischer Rechnungen zu untersuchen, wurden mit TDDFT-Methoden (B3LYP/SV(P)) UV/Vis-Spektren für die Komplexe [Cu₄(**4**)₂]⁴⁺ und [Cu₄(**4**)₂(H₂O)₂(CH₃CN)₂]⁴⁺ berechnet, die in Abbildung 3.45 gezeigt sind. Die an den Übergängen beteiligten Orbitale sind in den Abbildungen 3.46 und 3.47 dargestellt.

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

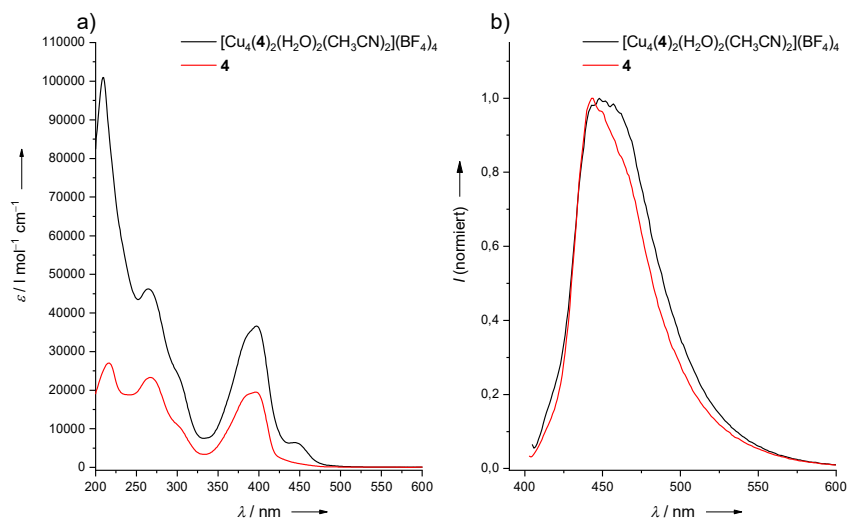


Abbildung 3.44: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ (schwarz) in CH_3CN . Zum Vergleich ist das Spektrum von $\mathbf{4}$ in CH_3CN (rot) dargestellt. b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ (schwarz) in CH_3CN . Zum Vergleich ist das Spektrum von $\mathbf{4}$ in CH_3CN (rot) dargestellt.

Im Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2]^{4+}$ sind zwei intensive Übergänge bei 392 und 394 nm zu sehen. Diese stellen Anregungen vom HOMO–2 ins LUMO (392 nm) und HOMO ins LUMO+1 (394 nm) dar. Die involvierten Orbitale sind zum größten Teil an den Liganden lokalisiert. Ähnlich zur Anregung des Metall-Ligand-Charge-Transfers im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ tritt in den TDDFT-Rechnungen von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2]^{4+}$ bei 297 nm ein Übergang auf, der einen Metall-Ligand-Charge-Transfer vom HOMO–12 ins LUMO darstellt, jedoch eine vergleichsweise geringe Intensität aufweist.

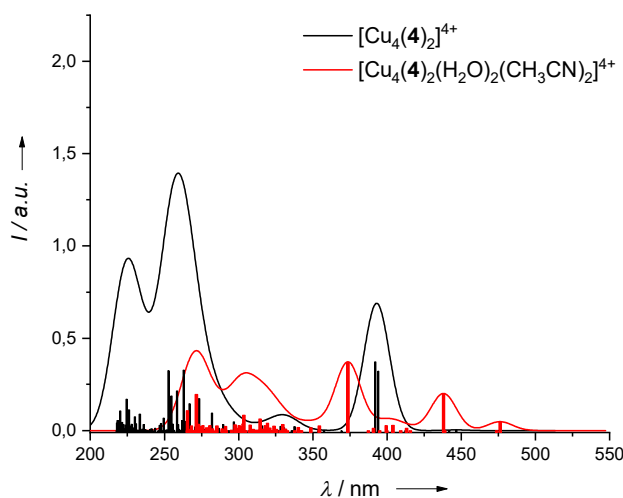


Abbildung 3.45: Berechnete TDDFT-Spektren für $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ (B3LYP/SV(P)). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert.

Im TDDFT-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ treten zwei intensive Übergänge bei 374 und 438 nm auf, die zu den Übergängen vom HOMO-5 ins LUMO+1 (374 nm) und HOMO-1 ins LUMO (438 nm) gehören. Letzterer stellt einen Metall-Ligand-Charge-Transfer dar, bei dem eine teilweise Übertragung der Ladung von den beiden zentralen Kupferatomen auf die Naphthyridinaromaten stattfindet. Dieser Übergang könnte der elektronischen Anregung bei 444 nm im UV/Vis-Spektrum entsprechen. Darüber hinaus ist im TDDFT-Spektrum bei 476 nm der HOMO-LUMO-Übergang zu beobachten, welcher jedoch nur eine geringe Intensität besitzt. Im UV/Vis-Spektrum konnte keine Bande in diesem Wellenlängenbereich beobachtet werden.

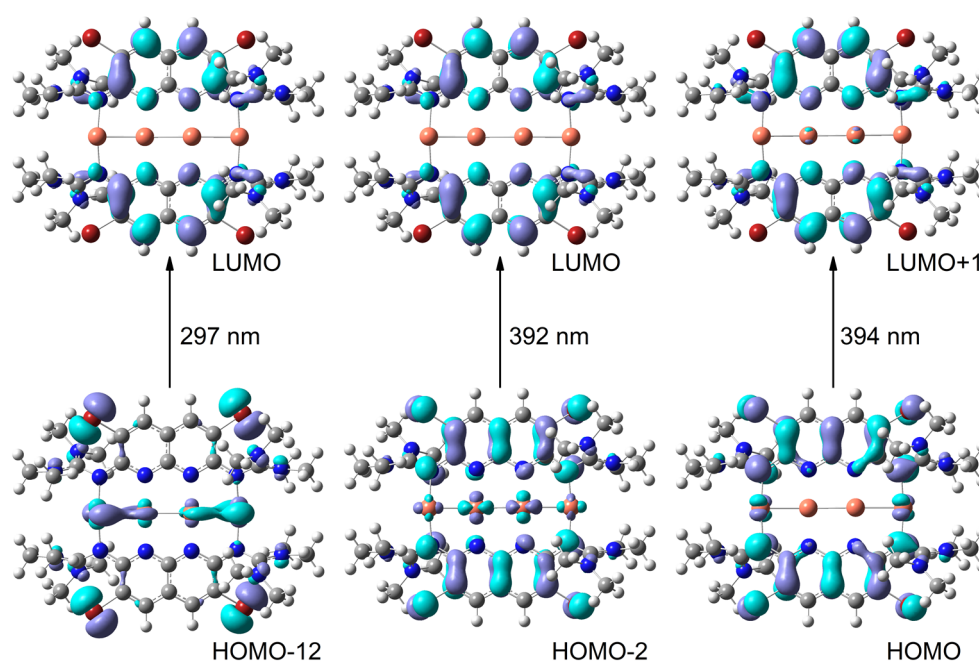


Abbildung 3.46: Visualisierung der an ausgewählten Übergängen von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2]^{4+}$ beteiligten Orbitale (B3LYP/SV(P), Isowert 0.03).

Die berechnete Energie (B3LYP/SV(P)), die zur Abspaltung der Wasser- und Acetonitrilmoleküle aus dem Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ notwendig ist, beträgt 349 kJ/mol. Für die Entfernung von zwei Wassermolekülen müssen 123 kJ/mol aufgebracht werden. Dagegen ist die Bindungsenergie für die beiden Acetonitrilliganden mit 226 kJ/mol deutlich größer. Ein Vergleich der Bindungsenergien für Acetonitrilliganden in den beiden Komplexen $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ zeigt, dass diese in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ am stärksten an die Kupferatome binden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Koordination bei den erstgenannten Komplexen an die zentralen Kupferatome erfolgt, während die Acetonitrilliganden in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ an die terminalen Kupferatome binden. Daher ist eine Vergleichbarkeit nur bedingt gegeben.

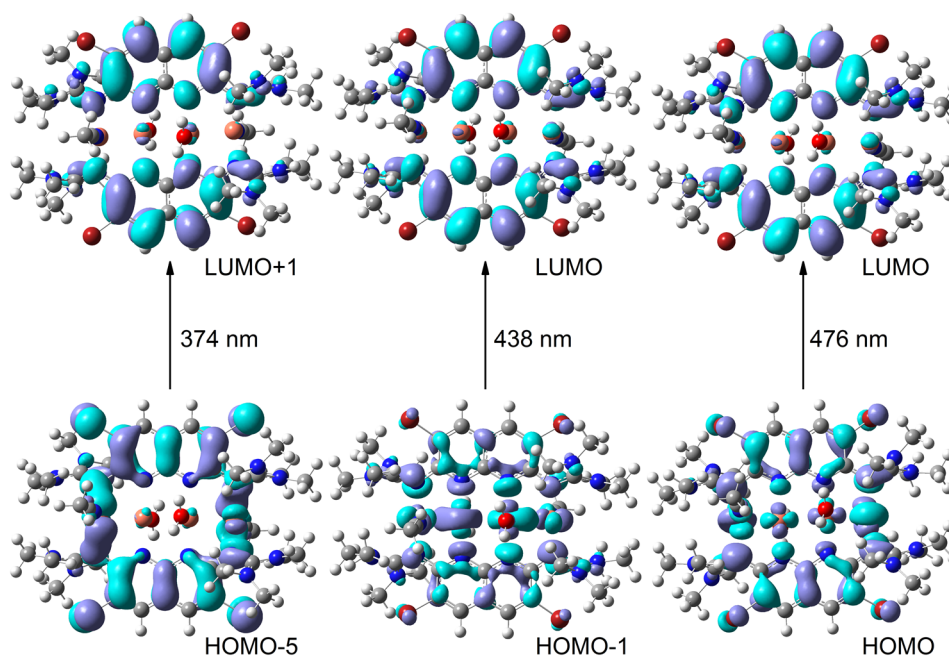


Abbildung 3.47: Visualisierung der an ausgewählten Übergängen von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ beteiligten Orbitale (B3LYP/SV(P), Isowert 0.03).

Im Emissionsspektrum ist das Maximum bei 448 nm zu sehen. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Acetonitril mit $\Phi = 0.08$ bestimmt. Sie ist damit etwas geringer als für **4** und auch deutlich kleiner als im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ($\Phi = 0.15$). Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich: Zum einen kommt es durch die Metallkomplexierung zu einer teilweisen Fluoreszenzlöschung, zum anderen begünstigen die Bromsubstituenten am Liganden wegen ihrer Spin-Bahn-Kopplung eine strahlungslose Rückkehr in den elektronischen Grundzustand. Während letzteres kaum Einfluss auf die Quantenausbeute des Liganden hat, scheint es für den Kupferkomplex eine gewisse Rolle zu spielen.

Anhand von in Acetonitril gemessenen CV-Kurven wurden die elektrochemischen Eigenschaften von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ untersucht. Wird die Spannung ausgehend von einem Potential von 0 V erhöht, so tritt bei 0.14 V eine irreversible Oxidation der Verbindung ein. Eine Spannungsumkehr führt zu einer Reduktionswelle bei -1.04 V , die ebenfalls irreversibel ist. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein Zersetzungsprodukt der untersuchten Verbindung, welches nicht näher identifiziert werden konnte. Durch erneute Spannungsumkehr können bei -0.76 V und -0.58 V zwei intensive, jedoch irreversible Oxidationsübergänge beobachtet werden, die auch für den Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ auftreten. Für diesen sind die zugehörigen Potentiale mit -0.71 V und -0.54 V geringfügig größer. Vermutlich handelt es sich dabei um Oxidationsprodukte des zuvor reduzierten (Zersetzungs-)Produkts.

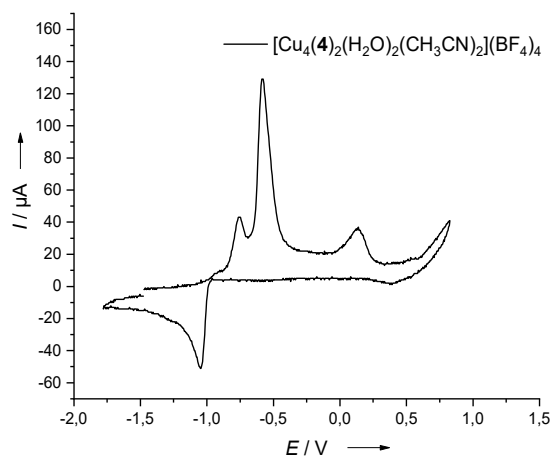


Abbildung 3.48: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ in CH_3CN , aufgenommen mit einer Ag/AgCl -Referenzelektrode, mit $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die Messwerte wurden extern gegen Fc/Fc^+ referenziert.

3.2.5 Reaktivität von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$

3.2.5.1 Untersuchung der Redoxchemie

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Synthese und Eigenschaften des tetranuklearen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ diskutiert wurden, sollte nun die Reaktivität des Komplexes hinsichtlich Oxidation und Reduktion sowie eines möglichen Austauschs der Lösungsmittelliganden untersucht werden. Im Vergleich zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ist die Lewis-Acidität der Kupferatome des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ aufgrund der verringerten Nukleophilie des Naphthyridin Liganden $\mathbf{4}$ erhöht, sodass eine andere Reaktivität vermutet werden kann, die im Folgenden untersucht wurde.

In diesem Zusammenhang wurde zunächst der Austausch der Wasser- bzw. Acetonitril Liganden durch andere neutrale Liganden versucht. Dazu wurde der Komplex in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gerührt, darunter Ethanol, Methanol und Benzonitril. In keinem dieser Fälle konnte ein Ligandenaustausch beobachtet werden. Dies lässt vermuten, dass die Koordination von kleinen Molekülen an die Cu_4 -Kette eher schwach ausgeprägt ist, da keine Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Komplex im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen war.

Als Nächstes wurde untersucht, ob $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ chemisch oxidiert werden kann. Dazu wurde der Komplex mit den Oxidationsmitteln Ferroceniumtetrafluoroborat,

Tetracyanochinondimethan (TCNQ) sowie molekularem Sauerstoff umgesetzt. Bei der Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit einem Äquivalent Ferroceniumtetrafluoroborat in Acetonitril konnte keine Oxidation beobachtet werden. Auch die Umsetzung des Komplexes mit TCNQ führte nicht zu einer Reaktion. Zwar waren in den zur Reaktionskontrolle aufgenommenen IR- und UV/Vis-Spektren Banden für das TCNQ-Radikal zu sehen, jedoch hatten diese im Vergleich zu den Banden von **4** eine sehr geringe Intensität, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das TCNQ-Radikal nur in Spuren vorliegt. Auch durch eine Bestrahlung der Reaktionslösung mit UV-Licht im Bereich von $\lambda = 250\text{-}385\text{ nm}$ und Verlängerung der Reaktionsdauer nahm die gebildeten Menge an TCNQ-Radikal nicht zu.

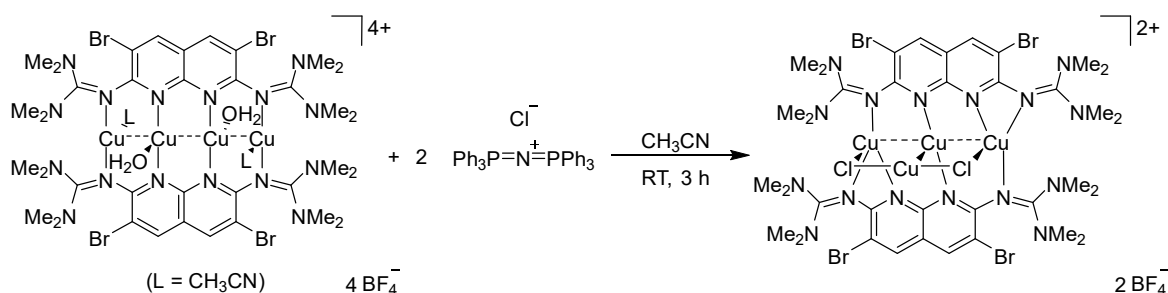
Des Weiteren wurde die Oxidation des Komplexes durch molekularen Sauerstoff untersucht. Hierzu wurde durch eine Lösung des Komplexes in Acetonitril für 20 Minuten reiner Sauerstoff durchgeleitet. Anschließend wurde die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Übereinstimmend mit den Sauerstoffexperimenten des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ war im Reaktionsverlauf keine Bildung eines Niederschlags zu sehen, der auf die Entstehung von Kupferoxid hindeutete. Bei der Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte keine Reaktion beobachtet werden. Daher wurde die Reaktionslösung für 2 h mit UV-Licht ($\lambda = 250\text{-}385\text{ nm}$) bestrahlt und erneut eine Reaktionskontrolle durchgeführt, bei der lediglich der Eduktkomplex im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen war.

Die Oxidationsversuche lassen daher den Schluss zu, dass eine chemische Oxidation von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ nicht möglich ist. Eine denkbare Ursache dafür ist, dass die Oxidation des vierfach positiv geladenen Komplexes eine hohe Aktivierungsbarriere besitzt, sodass die Entfernung eines weiteren Elektrons energetisch ungünstig ist. Die Oxidation selbst hätte eine Zunahme der Gesamtladung auf 5+ zur Folge, sodass eine hochgeladene Verbindung vorliegt.

Analog zu den Reaktionen des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ wurde $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ auch mit Cobaltocen als Reduktionsmittel sowie CuCl_2 umgesetzt. Zwar trat im ersten Fall eine Reaktion ein, jedoch konnte weder ein Produkt identifiziert noch isoliert werden, wohingegen im zweiten Fall keine Reaktion zu beobachten war.

3.2.5.2 Reaktion mit Halogeniden

Da eine Koordination von neutralen Liganden an die Kupferkette des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ nicht beobachtet werden konnte, wurde in der Folge untersucht, ob eine Koordination von Anionen an die positiv geladene Kupferkette erfolgt. Da in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ die Kupferatome eine höhere Lewis Acidität aufgrund der verringerten Nukleophilie des Naphthyridin-Liganden aufweisen sollten als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, könnte eine Reaktion mit Halogeniden möglich sein. Tatsächlich kommt es zu einer Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit μ -Nitridobis(triphenylphosphan)chlorid (PPNCl) in Acetonitril (s. Schema 3.15), während mit dem Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ keine Reaktion stattfindet. Aus einer Lösung in Methanol wurde das Produkt in kristalliner Form mit einer Ausbeute von 28 % erhalten. Die geringe Ausbeute kann darauf zurückgeführt werden, dass die Aufreinigung des Produkts per Kristallisation erfolgte, um das Nebenprodukt $\text{PPN}(\text{BF}_4)$ abzutrennen, was aufgrund der ähnlichen Löslichkeit von Produkt und Nebenprodukt nicht durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln möglich war. Die Aufreinigung durch Kristallisation ist jedoch mit erheblichen Verlusten bei der Ausbeute verbunden. Anhand einer Elementaranalyse konnte die Reinheit der Verbindung belegt werden.



Schema 3.15: Synthese des tetranuklearen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ durch Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit PPNCl.

Die Struktur der zuvor aus Methanol erhaltenen Kristalle, welche in Abbildung 3.49 dargestellt ist, konnte mittels Röntgenstrukturanalyse nicht vollständig gelöst werden, da noch Restelektronendichte vorhanden war, die nicht eindeutig zugewiesen werden konnte. Dennoch lässt sich die Aussage treffen, dass es sich beim Produkt wahrscheinlich um den Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ handelt. Die Restelektronendichte stammt vermutlich von Wassermolekülen, die ebenfalls auskristallisiert sind und sich innerhalb der Elementarzelle in den Räumen zwischen den Komplexmolekülen befinden. Die Zwischenräume dort sind vergleichsweise groß, sodass sich die Wassermoleküle frei bewegen können, was die exakte Bestimmung ihrer Position durch die Röntgenstrukturanalyse erschwert. Da die Wasser-

moleküle trotz ihres geringen Abstandes zu den Halogenatomen im Komplex keine Wasserstoffbrückenbindung eingehen, ist es denkbar, dass es sich um ein anderes Molekül oder Ion handeln könnte. Im Falle eines Ions würde dies die Ladung des Komplexes ändern, sodass ein Kupferatom die Oxidationsstufe +2 einnehmen würde, während die restlichen Kupferatome weiterhin in der Oxidationsstufe +1 verbleiben. Dies ist jedoch weniger wahrscheinlich, da zum einen PPNCI nicht redoxaktiv ist und zum anderen auch die anderen Analysemethoden (s. unten) keine Hinweise auf eine Oxidation liefern. Daher ist es am wahrscheinlichsten, dass die Restelextronendichte zu Wassermolekülen gehört. Dafür spricht auch, dass der berechnete *Goodness-of-Fit* für $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einen guten Wert aufweist.

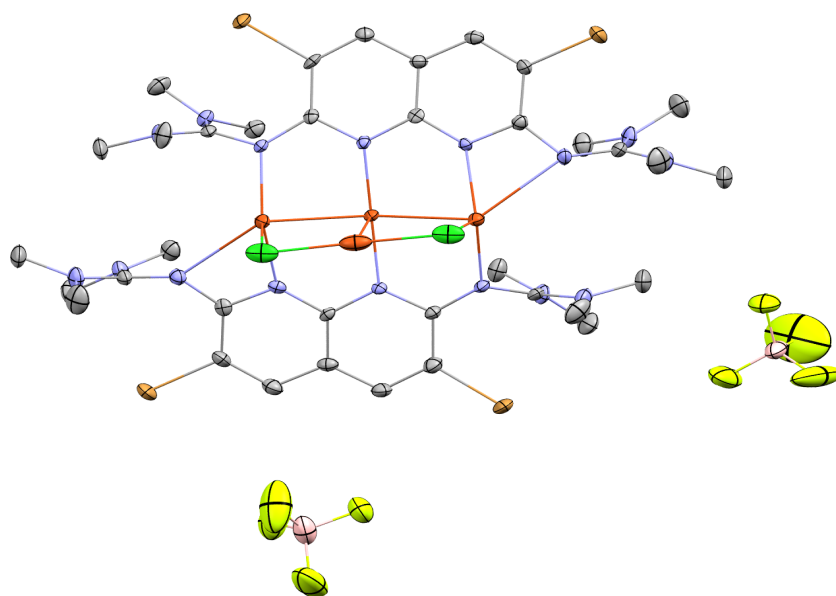


Abbildung 3.49: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Struktur konnte nicht vollständig gelöst werden (Diskussion siehe Text).

Im Folgenden soll auf die Struktur des Komplexes eingegangen werden, soweit sie gelöst werden konnte. Im Komplex binden zwei Chloridoliganen an ein Kupferatom, sodass eine CuCl_2^- Einheit vorliegt, die eine trinukleare Kupferkette verbrückt. Wie in den trinuklearen Komplexen $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ und $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ werden die Kupferatome von zwei zueinander verschobenen Naphthyridin Liganden koordiniert. Während das zentrale Kupferatom an je ein Naphthyridin-Stickstoffatom bindet, werden die beiden äußeren Kupferatome von zwei Imin-Stickstoffatomen koordiniert. Zusätzlich tritt eine schwache Bindung zu einem weiteren Imin-Stickstoffatom auf. Auch dies wurde bei den trinuklearen Komplexen $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ und $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ beobachtet.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zur weiteren Charakterisierung des Komplexes wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN aufgenommen. Darin ergeben die Methylgruppe aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit drei Signale bei 2.42, 2.88 und 3.10 ppm, die im Vergleich zum Eduktkomplex sehr leicht ins Hochfeld verschoben sind. Im aromatischen Bereich tritt ein Singulett bei 8.13 ppm auf, welches durch die Verbrückung der Kupferkette mit CuCl_2^- Anion etwas ins Hochfeld verschoben ist.

Die Neuorganisation der Kupferkette zeigt keine Änderung der CN-Streckschwingung im IR-Spektrum. Die entsprechende Bande ist bei 1588 cm^{-1} zu sehen. Zusätzlich wurde ein ESI⁺-Massenspektrum gemessen, in dem das Ion bei $m/z = 1190.9571$ dem Fragment $[\text{Cu}(\mathbf{4})_2\text{CuCl}]^+$ zugeordnet werden konnte.

Die optischen Eigenschaften von $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ wurden durch Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren in Acetonitril bestimmt. Diese sind in Abbildung 3.50 gezeigt.

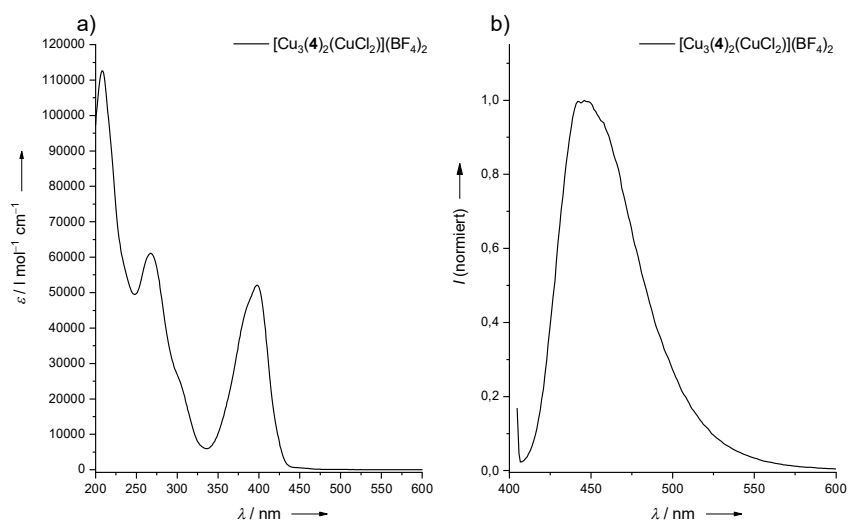


Abbildung 3.50: a) UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektrum von $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ in CH_3CN .

Im UV/Vis-Spektrum sind drei Absorptionsbanden bei 208, 267 und 398 nm zu sehen. Verglichen mit dem freien Liganden $\mathbf{4}$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ ist der Übergang bei niedrigster Energie minimal rotverschoben. Im Fluoreszenzspektrum ist das Emissionsmaximum bei 446 nm zu finden und liegt somit zwischen dem des freien Liganden bei 444 nm und dem des Eduktkomplexes bei 448 nm. Somit hat die Komplexbildung durch Kupfer nur einen äußerst geringen Einfluss auf die Lage dieser Bande. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass die Absorptionsbande bei 398 nm einen reinen Übergang an den Liganden darstellt und somit auch die Emission einen Übergang darstellen muss, an dem die

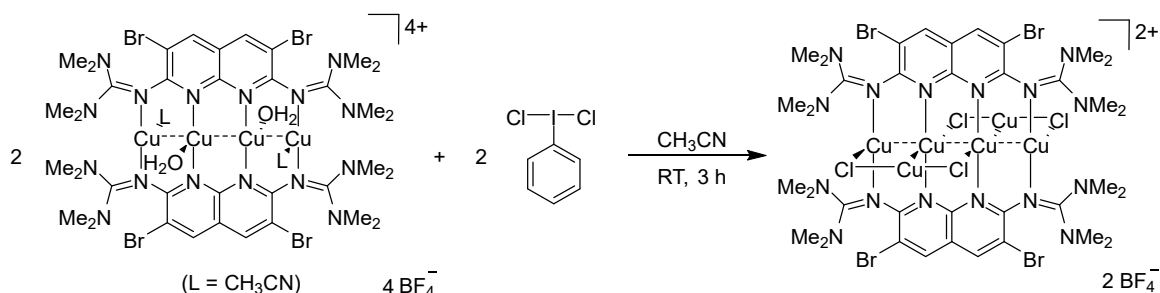
Metallorbitale nicht beteiligt sind. Die Fluoreszenzquantenausbeute für $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ ist im Vergleich zum Liganden mit $\Phi = 0.06$ niedriger, was auf die Komplexierung durch Kupfer zurückgeht, die zu einer teilweisen Fluoreszenzlöschung führt. Die Quantenausbeute liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie für $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ ($\Phi = 0.08$).

3.2.5.3 Reaktion mit hypervalenten Iodverbindungen

Im vorherigen Kapitel wurde die Reaktivität des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ gegenüber Chloridionen nachgewiesen, indem der Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ durch Umsetzung mit PPNCl hergestellt werden konnte. Da eine direkte Oxidation von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit TCNQ oder Sauerstoff nicht möglich war (s. Kapitel 3.2.5.1 *Untersuchung der Redoxchemie*), wurde nun versucht eine Oxidation des Komplexes unter gleichzeitiger Koordination von Anionen an die Kupferkette des Komplexes zu realisieren. Durch die Koordination der Anionen an die Metallzentren soll die hohe Ladung des Komplexes stabilisiert werden, sodass eine Reaktion überhaupt erst möglich wird. Um eine solche Reaktion herbeizuführen, wurde $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit den hypervalenten Iodverbindungen Diacetoxyiodbenzol und Iodbenzoldichlorid umgesetzt. Bei der Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit Diacetoxyiodbenzol in Acetonitril trat beim Rühren der Lösung eine intensive Grünfärbung ein. Aus der Reaktionslösung konnten türkisgrüne Kristalle isoliert werden, die sich bei der anschließenden Röntgenstrukturanalyse als $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ herausstellten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Komplexierung des Kupfers durch Acetationen stärker ist als durch die guanidino-funktionalisierten Naphthyridinliganden, sodass dieser Weg nicht zum gewünschten Komplex führte.

Bei der Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit Iodbenzoldichlorid in Acetonitril (s. Schema 3.16) wurde nach Entfernen des Lösungsmittels ein brauner Feststoff erhalten, der in Dichlormethan gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden orange Kristalle isoliert (36 % Ausbeute), die mittels Röntgenstrukturanalyse als $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ identifiziert werden konnten. Die Bildung des Komplexes lässt sich anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nachvollziehen. Dort kann die Reduktion des Iodbenzoldichlorid zu Iodbenzol verfolgt werden, wobei gleichzeitig breite Signale auftreten, die für eine paramagnetische Cu(II)-Spezies sprechen, die durch eine teilweise Oxidation des Ausgangskomplexes entsteht, welcher sich dabei zersetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 3.16: Synthese des hexanuklearen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ durch Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit Iodbenzoldichlorid.

Die Struktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ ist in Abbildung 3.51 dargestellt. Dieser Komplex ist analog zum Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$, der jedoch durch Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit CuCl_2 unter teilweiser reduktiver Zersetzung der Ausgangsverbindung entsteht. Auf diesem Weg konnte der entsprechende hexanukleare Komplex für $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ nicht hergestellt werden.

Im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ sind die $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ Abstände mit 2.473(1) ($\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}$) und

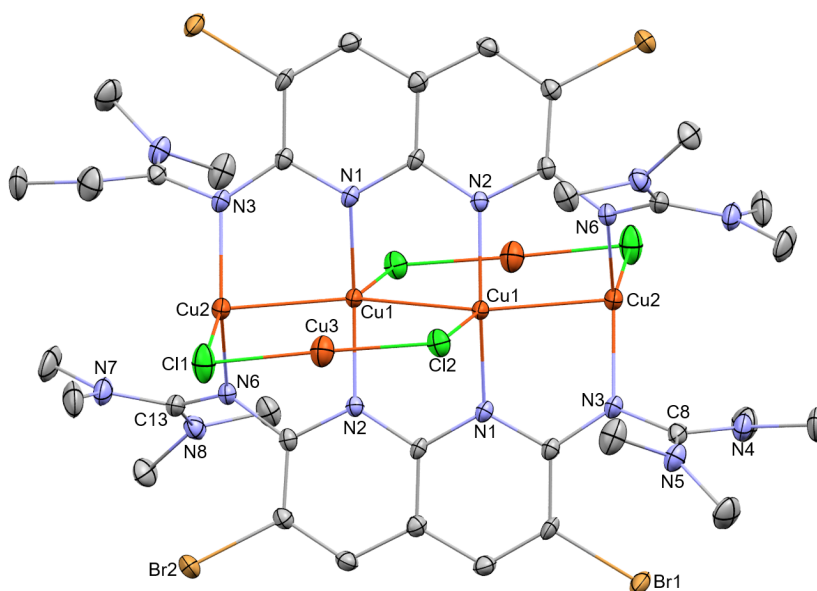


Abbildung 3.51: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) : $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ 2.473(1), $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ 2.511(1), $\text{Cu2}-\text{Cl1}$ 2.336(1), $\text{Cu1}-\text{Cl2}$ 2.511(1), $\text{Cu3}-\text{Cl2}$ 2.122(1), $\text{Cu3}-\text{Cl1}$ 2.126(1), $\text{Cu1}-\text{N1}$ 1.949(2), $\text{Cu1}-\text{N2}$ 1.951(2), $\text{Cu2}-\text{N3}$ 1.956(2), $\text{Cu2}-\text{N6}$ 1.989(2), $\text{N3}-\text{C8}$ 1.374(3), $\text{N4}-\text{C8}$ 1.337(3), $\text{N5}-\text{C8}$ 1.339(3), $\text{N6}-\text{C13}$ 1.374(3), $\text{N7}-\text{C13}$ 1.343(3), $\text{N8}-\text{C13}$ 1.341(3), $\text{Cu1}-\text{Cu1}-\text{Cu2}$ 135.45(2), $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N2}$ 161.46(8), $\text{N3}-\text{Cu2}-\text{N6}$ 132.74(9).

2.511(1) Å ($\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$) etwas länger als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Die Kupferatome werden von zwei Liganden koordiniert, wobei die zentralen Kupferatome an zwei Naphthyridin-Stickstoffatome binden, während die terminalen Kupferatome an zwei Imino-Stickstoffatome

koordinieren. Zusätzlich wird die Kupferkette von zwei CuCl_2^- -Anionen verbrückt, woraus sich eine zick-zack-förmige Anordnung ergibt. Der Cu2-Cu1-Cu1 Winkel, der mit $135.45(2)^\circ$ deutlich von einem linearen Winkel abweicht, ist ähnlich zum Cu-Cu-Cu Winkel in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (140.5°). Die Cu-Cl Abstände in der CuCl_2^- -Einheit sind mit $2.122(1)$ und $2.126(1)$ Å im charakteristischen Bereich für CuCl_2^- -Anionen. Der Abstand der Anionen zu den Kupferatomen der Kette variiert sehr stark. Während der Cu-Cl Abstand der äußeren Kupferatome mit $2.336(1)$ Å (Cu2-Cl1) vergleichsweise kurz ist, beträgt der Cu-Cl Abstand zwischen den zentralen Kupferatomen und den Chloridoliganden der CuCl_2^- -Einheit $2.511(1)$ Å (Cu1-Cl2). Dagegen ist es im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ genau umgekehrt. Hier sind die Cu-Cl Abstände zwischen den zentralen Kupferatomen der Kette und den Chloridoliganden der verbrückenden Einheit mit $2.509(1)$ Å wesentlich kleiner als der entsprechende Abstand der terminalen Kupferatome, der $2.644(8)$ Å beträgt. Aufgrund der gefundenen Bindungsabstände kann angenommen werden, dass die Anziehung der CuCl_2^- -Anionen in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ stärker ist als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass der bromierte Ligand **4** weniger nukleophil ist als **1**. Damit wird bei der Komplexierung weniger Elektronendichte vom Liganden zum Metall transferiert, wodurch die Lewis-Acidität der Kupferatome innerhalb der Kette für $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ größer ist. Daraus ergibt sich, dass die positiv geladene Metallatomkette Anionen wie CuCl_2^- stärker anzieht, was sich in kürzeren Bindungen zwischen der Kette und den Anionen zeigt.

Die Cu-N Abstände sind mit $1.949(2)$ (Cu1-N1) und $1.951(2)$ Å (Cu1-N2) für die zentralen Kupferatome etwas kleiner als für die terminalen Kupferatome, die bei $1.956(2)$ (Cu2-N3) bzw. $1.989(2)$ Å (Cu2-N6) liegen. Im Gegensatz dazu sind die Cu-N Bindungen für die naphthyridingebundenen Kupferatome in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ länger als für die imin-gebundenen Kupferatome. Dies spricht ebenfalls für eine stärkere Koordination des Liganden **1** an die Kupferkette im Vergleich zu **4**. Auch der größere Abstand der Kupferatome zur Ligandenebene in $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$, der für die terminalen Kupferatome 1.14 Å und für die zentralen Kupferatome bei 0.51 Å beträgt, trägt zu längeren Cu-N Bindungen für die terminalen Kupferatome bei. Als Resultat der Kupferkomplexierung durch den Liganden verlängern sich die Iminbindungen der Guanidinogruppe auf $1.355(3)$ (N6-C13) und $1.374(3)$ Å (N3-C8), wohingegen sich die Bindungen zwischen den Amino-Stickstoffatomen und dem Guanidindokohlenstoffatom wie erwartet verkürzen und mit $1.337(3)$ - $1.343(3)$ Å sogar etwas kürzer sind als die Iminbindungen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN geht die Koordination der CuCl_2^- Anionen an die Kupferkette mit einer leichten Hochfeldverschiebung der Signale gegenüber $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

3 Ergebnisse und Diskussion

(BF₄)₄ einher, da die Anionen für eine höhere Elektronendichte am Metallzentrum sorgen, was zu einer höheren Abschirmung der Protonen des Liganden führt. So ist das Signal der Methylgruppe zu 2.88 ppm hochfeldverschoben. Eine Aufspaltung des Methylsignals ist nur schwach angedeutet, sodass die Drehbarkeit um die Iminbindung weniger stark gehindert scheint als in den beiden tetranuklearen Kupferkomplexen von **4**. Die aromatischen Protonen sind zu 8.10 ppm Hochfeld verschoben. Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht gemessen werden.

Die Bande der CN-Streckschwingung verschiebt sich im IR-Spektrum von 1540 cm⁻¹ zu 1520 cm⁻¹, was die Koordination der Anionen an die Kupferkette im Festkörper bestätigt. Darüber hinaus wurde ein ESI⁺-Massenspektrum aufgenommen, in dem eine starke Fragmentierung zu beobachten war, sodass die auftretenden Fragmentionen [Cu(**4**)₂]⁺ und der protonierte Ligand nicht charakteristisch für eine Verbindung waren, da sie sowohl zum Ausgangskomplex als auch zum Produkt gehören könnten.

Das UV/Vis-Spektrum von [Cu₄(**4**)₂(CuCl₂)₂](BF₄)₂ in Acetonitril ist in Abbildung 3.52 gezeigt.

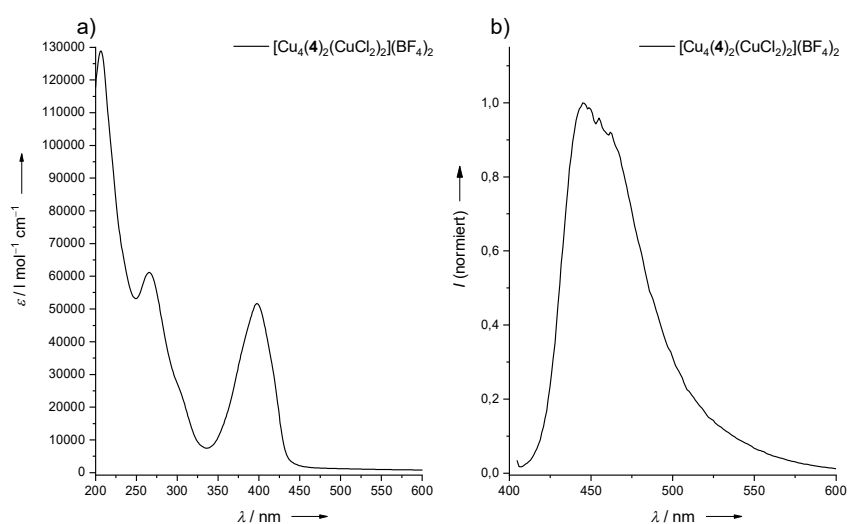


Abbildung 3.52: a) UV/Vis-Spektrum von [Cu₄(**4**)₂(CuCl₂)₂](BF₄)₂ in CH₃CN. b) Fluoreszenzspektrum von [Cu₄(**4**)₂(CuCl₂)₂](BF₄)₂ in CH₃CN.

Im UV/Vis-Spektrum sind drei Banden bei 206, 266 und 398 nm zu sehen. Diese sind in Bezug auf den Ausgangskomplex nahezu identisch, was darauf schließen lässt, dass die Koordination der CuCl₂⁻-Anionen keinen Einfluss auf die elektronischen Übergänge hat. Dies stimmt mit den bisher gemachten Beobachtungen überein, dass es sich bei den Übergängen um HOMO→LUMO Übergänge der beiden Naphthyridin Liganden handelt. Auch im Fluoreszenzspektrum wird das Emissionsmaximum von [Cu₄(**4**)₂(CuCl₂)₂](BF₄)₂, das bei 445 nm zu finden ist, durch die Anwesenheit der CuCl₂⁻-Anionen nicht beeinflusst. Die

Fluoreszenzquantenausbeute liegt mit $\Phi = 0.05$ im Bereich der tetranuklearen Komplexe von **4**.

3.2.6 Einfluss des Metalls auf die Bildung tetranuklearer Komplexe

3.2.6.1 Silber

Bisher wurden die 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine auf ihre Koordinationseigenschaften in Bezug auf Kupfer(I) untersucht (s. Kapitel 3.2.1 bis 3.2.5). Dabei konnten tetranukleare Komplexe für die Liganden **1**, **2** und **4** erhalten werden, bei denen die Metallatome in einer Zick-Zack-Kette angeordnet sind. Anhand von quantenchemischen Rechnungen konnte exemplarisch für den Kupferkomplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ gezeigt werden, dass die im UV/Vis-Spektrum beobachteten Übergänge auf $\pi\text{-}\pi^*$ Übergänge an den beiden Liganden beruhen und die Metallorbitale dazu keinen signifikanten Beitrag liefern. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob die Variation des komplexierten Metalls zu Änderungen in der Struktur sowie der (energetisch niedrig liegenden) elektronischen Übergängen führt und dadurch Übergänge zwischen Metall und Ligand möglich werden, die für Anwendung im Bereich der Photoredoxkatalyse interessant sind. Dazu wurden TDDFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktionalis und des SV(P)-Basissatzes für die hypothetischen Komplexe $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ (dieses Kapitel) und $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ (Kapitel 3.2.6.2) durchgeführt.

In Abbildung 3.53 sind die Ergebnisse für $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ dargestellt. In der berechnete Minimumstruktur des Komplexes weisen die Silberatome eine zick-zack-förmige Anordnung auf, bei der die beiden mittleren Silberatome um 0.41 Å aus der Ligandenebene herausragen. Als Folge der Zick-Zack Anordnung weicht der Ag-Ag-Ag Winkel mit 142.4° deutlich vom 180° Winkel einer linearen Kette ab. Im Vergleich dazu liegen die Kupferatome in der berechneten Minimumstruktur des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ innerhalb der Ligandenebene, was zu einer annähernd linearen Kupferkette mit einem Cu-Cu-Cu Winkel von 170.7° führt (vgl. Abbildung 3.19 in Kapitel 3.2.1). Die Ag \cdots Ag Abstände in $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ betragen 2.696 (Ag_{terminal} \cdots Ag_{zentral}) und 2.664 Å (Ag_{zentral} \cdots Ag_{zentral}).

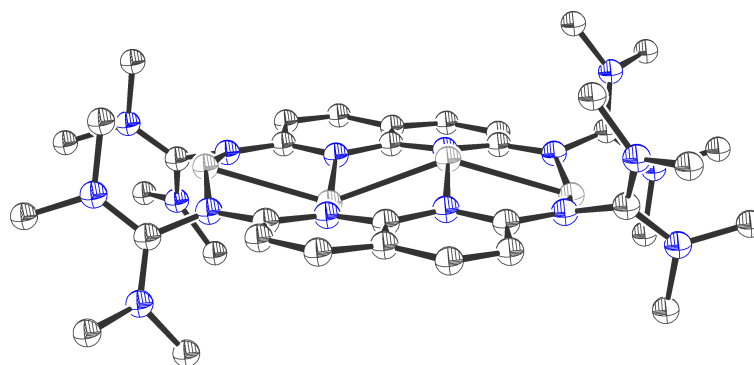


Abbildung 3.53: Berechnete Minimumstruktur (B3LYP/SV(P)) von $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$.

Im TDDFT-Spektrum (s. Abbildung 3.54) sind zwei Übergänge bei niedriger Energie zu finden. Diese liegen bei 343.4 und 350.5 nm und sind damit um 5 bzw. 10 nm in Bezug auf die Übergänge von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ blau verschoben. Dabei handelt es sich um einen Übergang vom HOMO-1 nach LUMO (343.4 nm) bzw. HOMO nach LUMO+1 (350.5 nm), die jeweils Kombinationen der HOMO und LUMO des Liganden darstellen. Im Gegensatz zum Übergang bei 293.1 nm in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ konnte für $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ kein Übergang unter Beteiligung der d-Orbitale gefunden werden, der eine signifikante Intensität aufweist.

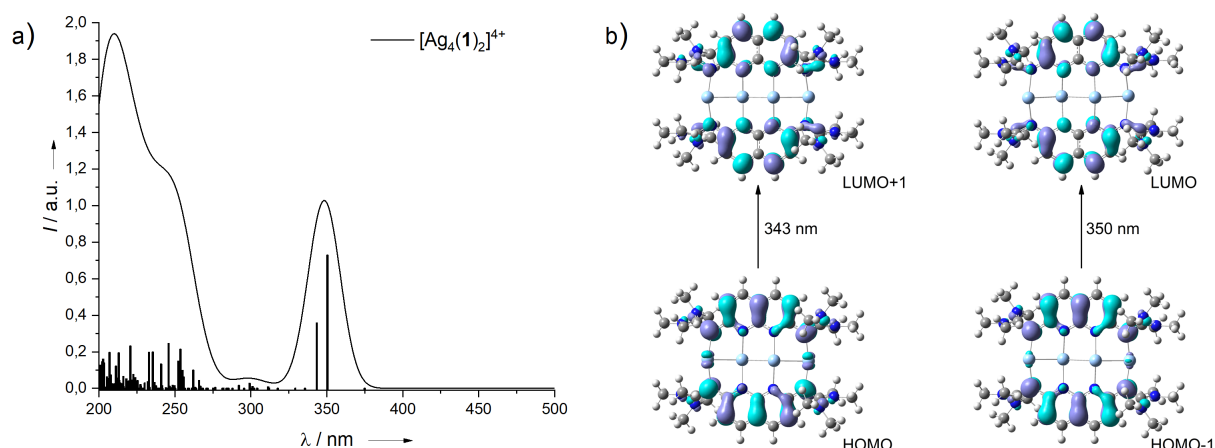
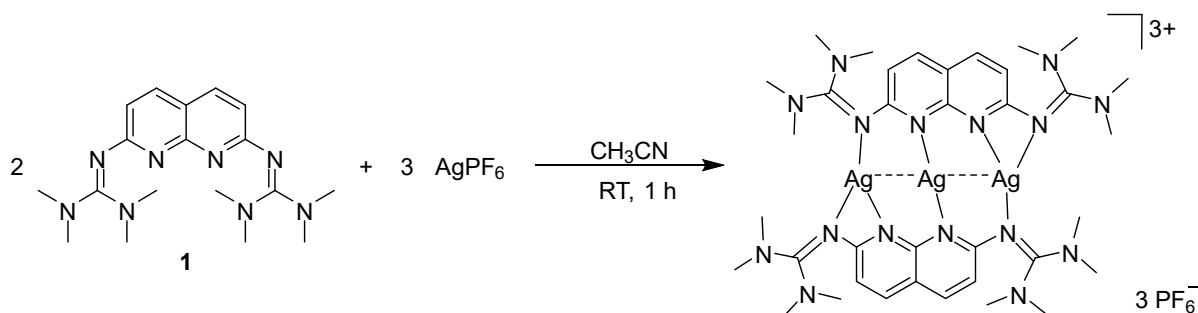


Abbildung 3.54: a) Theoretisches UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ aus TDDFT-Rechnungen (B3LYP/SV(P)). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. b) Visualisierung der an den Übergängen bei 343.4 und 350.5 nm beteiligten Orbitale (Isowert 0.03).

Die experimentelle Darstellung eines $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ Komplexes mit schwach koordinierenden Anionen wurde durch Reaktion des Liganden **1** mit AgPF_6 versucht. Dazu wurden **1** und AgPF_6 im Verhältnis 2:4 in Acetonitril gelöst und unter Lichtausschluss für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittel lag ein gelber Feststoff vor, dessen Elementaranalyse nicht mit der Zusammensetzung des erwarteten Produkts übereinstimmte. Aus einer Lösung in Dichlormethan konnten gelbe Kristalle gezüchtet werden, für die eine nachfolgende Röntgen-

strukturanalyse ergab, dass es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt nicht um den erwarteten tetranuklearen Komplex $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_4$ sondern um den trinuklearen Komplex $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ handelte (s. Schema 3.17). Daher wurde die Reaktion anschließend mit drei statt vier Äquivalenten AgPF_6 wiederholt. Dies hatte zur Folge, dass die Bildung eines farblosen Niederschlags aus blieb. Das Produkt konnte als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 79 % isoliert werden. Die zugehörige Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen des Komplexes $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$.



Schema 3.17: Synthese des Komplexes $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$.

Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur ist in Abbildung 3.55 dargestellt. Die Silberatome werden von zwei Liganden koordiniert und bilden eine lineare Kette mit einem $\text{Ag}_2\text{-Ag}_1\text{-Ag}_2$ Winkel von 180.0° . Auffällig dabei ist, dass das Fehlen eines vierten Silberatoms dazu führt, dass sich die Stickstoff-Donoratome der beiden Liganden nicht direkt gegenüber voneinander befinden, sondern zueinander verschoben sind. Dies ermöglicht die Komplexierung der beiden äußeren Silberatome durch zwei Imin-Stickstoffatome und ein Naphthyridin-Stickstoffatom, wobei wegen des relativ langen $\text{Ag}_2\text{-N}_3$ Abstandes ($2.397(3)$ Å) davon auszugehen ist, dass diese Bindung schwach ist. Dagegen ist die Bindung zum anderen Imin-Stickstoffatom deutlich kürzer ($\text{Ag}_2\text{-N}_6$: $2.126(3)$ Å), ebenso wie der $\text{Ag-N}_{\text{Naphthyridin}}$ Abstand $\text{Ag}_2\text{-N}_1$ ($2.257(3)$ Å). Der $\text{Ag}_1\cdots\text{Ag}_2$ Abstand ist mit $2.777(1)$ Å erheblich kleiner als der theoretisch berechnete Abstand (B3LYP/SV(P)), der bei 3.301 Å liegt. Anhand der C-C- ($1.349(3)$ - $1.430(3)$ Å) bzw. C-N-Bindungslängen ($1.336(3)$ - $1.371(4)$ Å) im Naphthyridinring kann davon ausgegangen werden, dass der Ligand bei der Komplexierung nicht oxidiert wurde und somit im Komplex als Neutralligand vorliegt. Im Vergleich dazu reagiert der benzolbasierte GFA mit AgPF_6 und AgBF_4 zu eindimensionalen Koordinationspolymeren, bei denen der Ligand zweifach oxidiert vorliegt.^[114] In Folge der Metallkoordination verlängern sich die C=N-Iminbindungen, wobei sich die unterschiedlich starke Koordination an die Silberatome auch in unterschiedlich langen C-N_{imino} Bindungen ausdrückt. So weist das schwächer koordinierende Imin-Stickstoffatom einen Abstand von $1.335(4)$ Å ($\text{N}_3\text{-C}_9$) auf, dagegen ist die andere Imin-Bindung ($\text{N}_6\text{-C}_{14}$) mit $1.364(4)$ Å

wesentlich länger. Auf die Bindungen zwischen Amino-Stickstoffatom und Guanidinkohlenstoff (N7-C14, N8-C14, N4-C9 und N5-C9) hat die unterschiedliche Komplexierung der Silberatome keinen Einfluss.

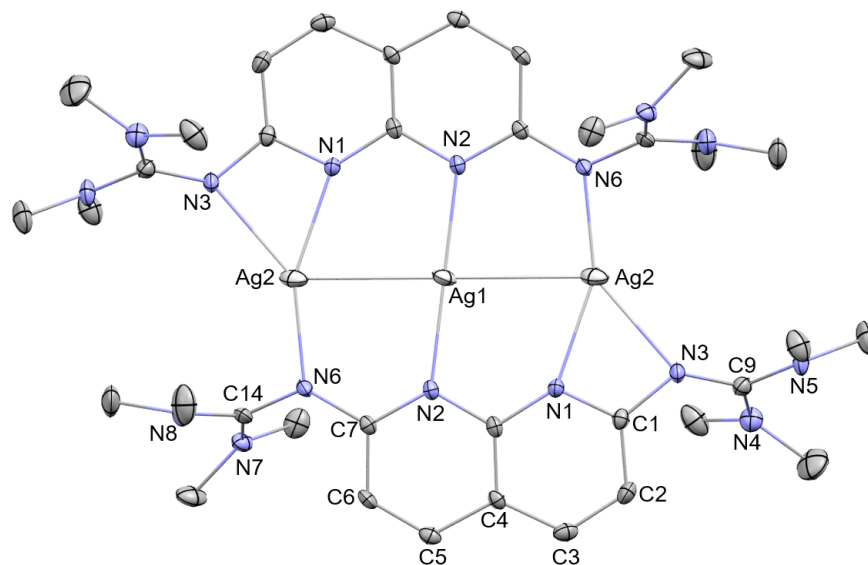


Abbildung 3.55: Kristallstruktur von $[Ag_3(\mathbf{1})_2](PF_6)_3$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind PF_6^- -Anionen und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ag1-Ag2 2.777(1), Ag1-N2 2.179(3), Ag2-N1 2.257(3), Ag2-N3 2.397(3), Ag2-N6 2.126(3), N6-C14 1.364(4), N7-C14 1.331(4), N8-C14 1.348(4), N3-C9 1.335(4), N4-C9 1.356(4), Ag2-Ag1-Ag2' 180.0, N2-Ag1-N2' 180.0.

Im 1H -NMR-Spektrum in CD_3CN sind drei Signale bei 2.98 ($-CH_3$), 6.66 (H3/H6) und 8.11 ppm (H4/H5) zu sehen, die im Vergleich zum freien Liganden eine Verschiebung ins Tieffeld erfahren. Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 40.91, 140.74 und 154.69 stammen von der Methylgruppe, den Kohlenstoffatomen in 4-/5-Position und dem C8-a. Die Signale bei 114.44 und 114.65 ppm gehören zu den Kohlenstoffatomen C3/C6 und C4-a, wobei eine genaue Zuordnung durch die sehr ähnliche chemische Verschiebung nicht möglich ist. Gleiches gilt für die Signale bei 165.75 und 165.82 ppm, die von den Kohlenstoffatomen der Guanidinogruppe sowie C2/C7 stammen. Von $[Ag_3(\mathbf{1})_2](PF_6)_3$ wurde ein ESI⁺-Massenspektrum aufgenommen. Darin konnten die Signale bei $m/z = 1324.61$, 1072.89 und 464.08 als den Ionen $[M-PF_6]^+$, $[[Ag_2(\mathbf{1})_2](PF_6)]^+$ und $[Ag_2(\mathbf{1})]^{2+}$ zugehörig identifiziert werden. Im IR-Spektrum ist die Guanidinstreckschwingung durch die Koordination des Silbers zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und befindet sich bei 1579 cm^{-1} .

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in Acetonitril gemessen (s. Abbildung 3.56). Im Absorptionsspektrum sind drei Banden bei 245, 264 und 377 nm zu sehen, die jedoch nur leicht ins Rote verschoben sind

als Folge der Komplexbildung des Liganden. Angesichts der Tatsache, dass im Komplex zwei Ligandmoleküle vorhanden sind, sind die molaren Extinktionskoeffizienten für $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ sehr viel größer als für $\mathbf{1}$. Dies wurde auch bei den mehrkernigen Kupferkomplexen beobachtet. Im Emissionsspektrum treten zwei Maxima bei 411 und 431 nm auf (Stokes-Verschiebung: 2194 cm^{-1}), die gegenüber $\mathbf{1}$ geringfügig zu niedrigerer Energie verschoben sind. Darüber hinaus wurde die Fluoreszenzquantenausbeute für $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ in Acetonitril mit $\Phi = 0.08$ bestimmt, die in Folge der Komplexbildung leicht abnimmt in Bezug auf $\mathbf{1}$.

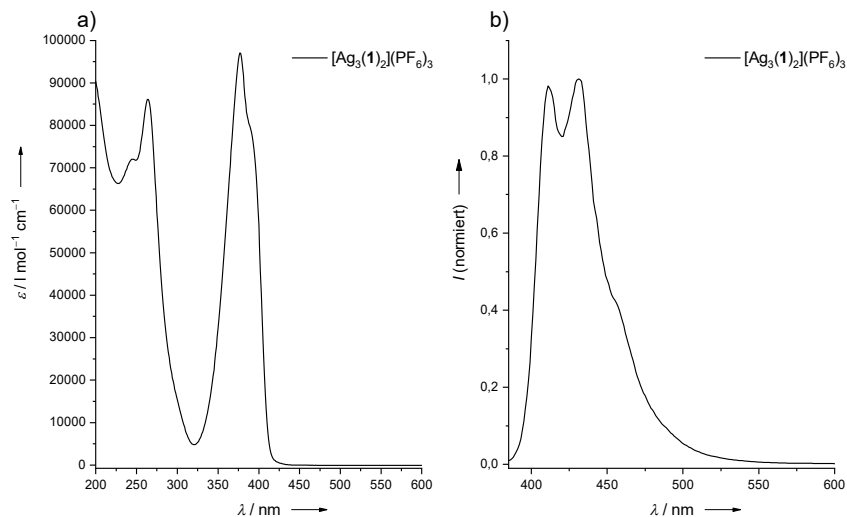


Abbildung 3.56: a) UV/Vis-Spektren von $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektren von $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ in CH_3CN .

Für $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2]^{3+}$ wurden quantenchemische Rechnungen (B3LYP/SV(P)) durchgeführt. Im berechneten TDDFT-Spektrum (s. Abbildung 3.57a) sind zwei Übergänge bei 332 und 349 nm zu sehen, die Anregungen von HOMO–1 nach LUMO+1 bzw. von HOMO nach LUMO zugeordnet werden können. Bei beiden Übergängen handelt es sich um Kombinationen der HOMO und LUMO des Liganden, d. h. die Metallorbitale leisten keinen wesentlichen Beitrag. In Abbildung 3.57b sind die an den Übergängen beteiligten Orbitale visualisiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

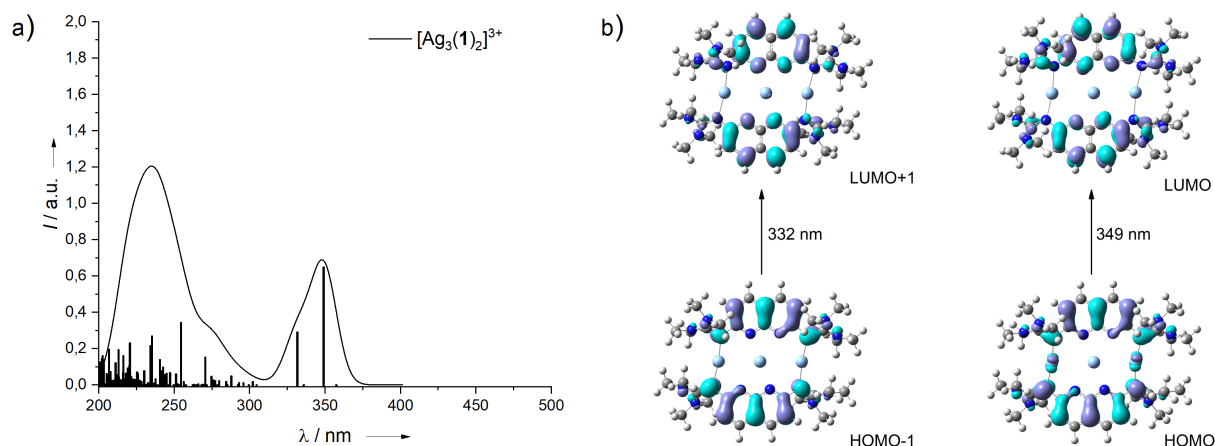


Abbildung 3.57: a) Theoretisches UV/Vis-Spektrum von $[Ag_3(\mathbf{1})_2]^{3+}$ aus TDDFT-Rechnungen (B3LYP/SV(P)). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. b) Visualisierung der an den Übergängen bei 332 und 349 nm beteiligten Orbitale (Isowert 0.03).

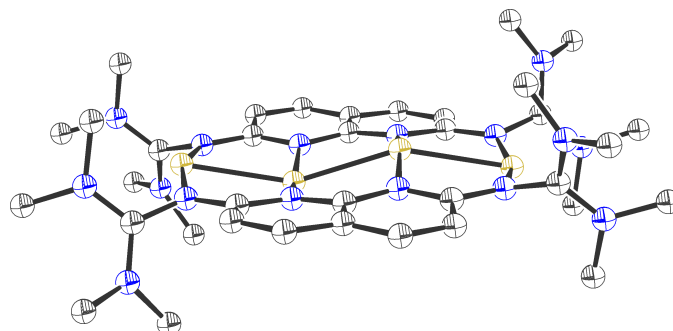
Die elektrochemischen Eigenschaften wurden durch Aufnahme von CV-Kurven in Acetonitril bestimmt, wobei die Referenzierung der Spektren auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ erfolgte. Im Spektrum konnte eine irreversible Oxidationswelle bei einem Potential von 0.02 V beobachtet werden, die auf eine Einlektronen-Oxidation des Komplexes zu $[Ag_3(\mathbf{1})_2]^{4+}$ hindeutet. Eine Zweielektronen-Oxidation unter Bildung eines fünffach geladenen Komplexes erscheint aufgrund der hohen Gesamtladung wenig wahrscheinlich. Bei -0.29 V ist eine irreversible Reduktionswelle zu sehen, die von einer Einelektronen-Reduktion des Komplexes stammen könnte. Verglichen mit den Übergängen im Cyclovoltammogramm von **1** findet die Oxidation bei niedrigerem Potential statt.

3.2.6.2 Gold

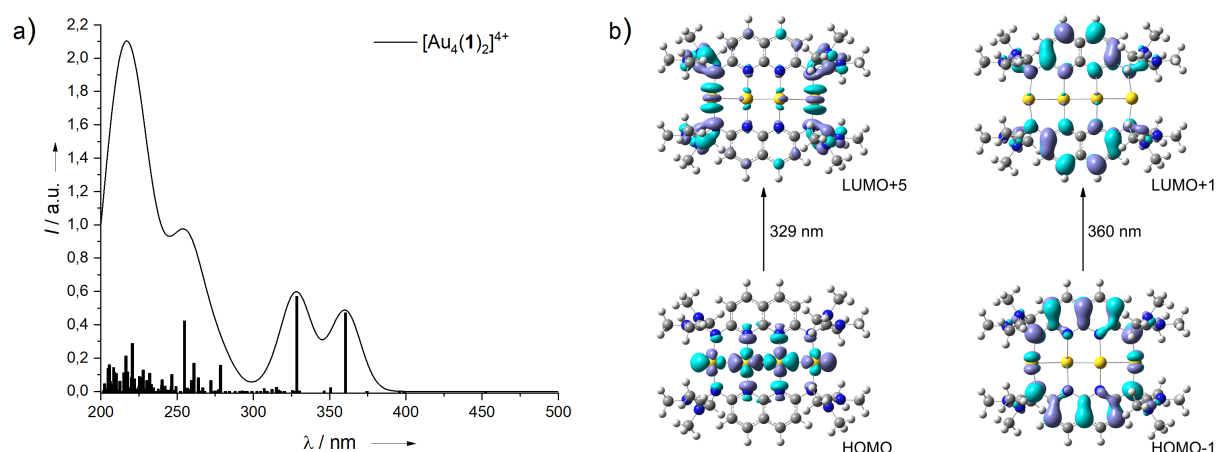
In Anbetracht ihrer großen Lewis-Basizität und ihres Elektronenreichtums eignen sich guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA) hervorragend zur Komplexierung von späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen. So konnten in der Arbeitsgruppe *Himmel* bisher zahlreiche dinukleare GFA-Komplexe mit Übergangsmetallen synthetisiert und charakterisiert werden, darunter auch Komplexe der Gruppe 11. Während die Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Aromaten bezüglich Kupfer^{[109],[110],[111]} und Silber^{[112],[113],[114]} sehr gut untersucht wurde, konnte ein GFA stabilisierter Gold-Komplex bisher nicht synthetisiert werden. Der Versuch einen GFA-Gold-Komplex durch Reaktion des GFA 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)benzol mit $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ in Acetonitril herzustellen, resultierte in der Bildung des Komplexes $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)]$.^[13] Allgemein sind in der Literatur vergleichsweise wenige guanidinostabilisierte Goldkomplexe bekannt.^{[243],[244]}

Die Koordinationschemie der in dieser Arbeit erstmals synthetisierten 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine wurde in den vorangegangenen Kapiteln für Kupfer (Kapitel 3.2.1) und Silber (Kapitel 3.2.6.1) ausführlich diskutiert. Dabei zeigte sich, dass die 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine dazu in der Lage sind, drei- bzw. vierkernige Metallatomketten beider Elemente zu stabilisieren. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob die Stabilisierung einer mehrkernigen Goldkette durch den Liganden **1** in Form eines Komplexes $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ möglich ist. Dazu wurden zunächst quantenchemische Rechnungen (B3LYP/SV(P)) durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden vorgestellt werden.

In Abbildung 3.58 ist die berechnete Minimumstruktur für den hypothetischen Komplex $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ gezeigt. Die Goldatome ragen dabei um 0.28 Å aus der Aromatenebene heraus, die damit weniger stark ausgelenkt sind als beim homologen Silberkomplex, wodurch die Struktur ähnlicher zu der des Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ ist. Dies geht auf eine verringerte elektrostatische Abstoßung der Goldatome zurück, da der Ionenradius des Goldes im Vergleich zu Silber durch die Lanthanoidenkontraktion kleiner ist. Als Folge dessen vergrößert sich der Au-Au-Au Winkel bei 152.9° und die Au⋯Au Abstände sind mit 2.633 (Au_{terminal}⋯Au_{zentral})/2.684 Å (Au_{terminal}⋯Au_{zentral}) kleiner. Der Au-N Abstand ist mit 2.151 und 2.156 Å nahezu unabhängig davon, ob das Goldatom an ein Naphthyridin- oder Imin-Stickstoffatom gebunden ist. Im Vergleich dazu sind in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ und $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ die Bindungen zwischen Metall und Imin-Stickstoffatom um etwa 4 pm kürzer als die Bindungen zwischen Metall und den Naphthyridin-Stickstoffatomen, was einer stärkeren Bindung zwischen Metallatom und den Guanidinogruppen entspricht.

Abbildung 3.58: Berechnete Minimumstruktur (B3LYP/SV(P)) von $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$.

Im TDDFT-Spektrum (s. Abbildung 3.59a) existieren zwei Übergänge bei 329 und 360 nm. Letzterer entspricht einem Übergang vom HOMO–1 nach LUMO+1, der im Wesentlichen auf Kombinationen der HOMO und LUMO der beiden Liganden beruht. Dagegen sind am Übergang bei 329 nm, der einem Übergang vom HOMO ins LUMO+5 entspricht, die d-Orbitale des Golds involviert (s. Abbildung 3.59b). Eine genauere Betrachtung zeigt, dass das HOMO fast vollständig an den Goldatomen lokalisiert ist. Im Unterschied dazu das LUMO+5 hauptsächlich an die beiden äußeren Goldatomen und den Guanidinogruppen zu finden, sodass bei der Anregung dieses Übergangs sowohl eine Ladungsumverteilung innerhalb der Goldkette als auch ein Metall-Ligand Charge-Transfer von den Goldatomen zu den Guanidinogruppen stattfindet. Ein ähnlicher Übergang konnte auch für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ bei 293 nm gefunden werden (s. Kapitel 3.2.1), wobei dies einem Übergang von HOMO–1 nach LUMO+5 entspricht, der um 35 nm blauverschoben ist. Da das HOMO in $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ im Gegensatz zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ nicht ligandenzentriert sondern metallzentriert ist, kommt der Komplex für Anwendungen im Bereich der Photoredoxkatalyse in Betracht.^[245]

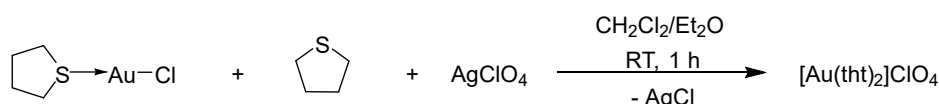
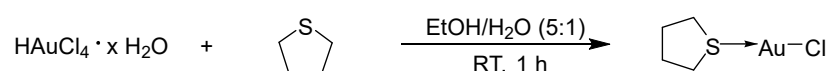
Abbildung 3.59: a) Theoretisches UV/Vis-Spektrum von $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ aus TDDFT-Rechnungen (B3LYP/SV(P)). Die Daten wurden jeweils mit einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 20 nm angenähert. b) Visualisierung der an den Übergängen bei 329 und 360 nm beteiligten Orbitale (Isowert = 0.03).

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

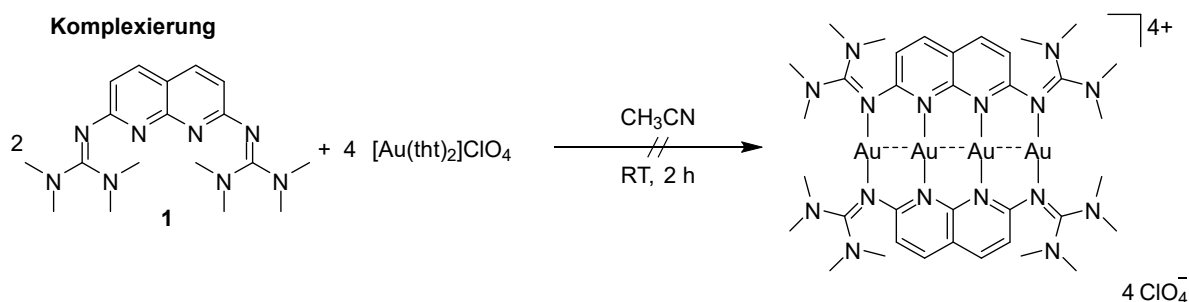
Nachdem die theoretischen Betrachtungen zeigten, dass der Komplex $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ aufgrund der Möglichkeit einen MLCT Übergang anzuregen einen potenziellen Katalysator für die Photoredoxchemie darstellt, sollte nun ein entsprechender Komplex synthetisiert werden. Dazu ist bei der Synthese die Einführung von schwach koordinierenden Anionen als Gegenionen notwendig, um eine Koordination an die positiv geladene Goldkette zu vermeiden, da dies zu Änderungen im Charakter und der Energie der (Grenz-)Orbitale führt und als Folge davon die Reaktivität beeinflusst.

Die Synthese eines $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ Komplexes wurde in einer dreistufigen Reaktion versucht. Dabei wurde von kommerziell erhältlicher Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ausgegangen (s. Schema 3.18).

Synthese der Goldvorläuferverbindung



Komplexierung



Schema 3.18: Syntheseversuch eines tetranuklearen Goldkomplexes von **1** in einer dreistufigen Reaktion ausgehend von Tetrachlorogold(I)säure.

Im ersten Reaktionsschritt erfolgte nach einer Vorschrift von *Barry et al.* die Synthese von Tetrahydrothiophengold(I)chlorid durch Reaktion von $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit Tetrahydrothiophen (tht) in Ethanol/Wasser (5:1).^[246] Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 31 % erhalten.

Im nachfolgenden Schritt wurde das so hergestellte Tetrahydrothiophengold(I)chlorid nach einer Vorschrift von *Navarro et al.* zu $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ umgesetzt.^[247] Dazu wurde die Tetrachlorogoldsäure im Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Diethylether gelöst und eine tht-Lösung in Diethylether (ein Äquivalent) zugetropft. Anschließend wurde ein Äquivalent

AgClO₄ zugegeben, um das Chlorid-Ion vom Edukt zu abstrahieren und als schwerlösliches AgCl auszufällen, während gleichzeitig das zugegebene Äquivalent tht an das Gold bindet und so stabilisiert. Das Produkt lag als weißer Feststoff vor, der sich innerhalb weniger Tage trotz Lagerung unter Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschluss zu lilafarbenen Gold Nanopartikeln zersetzte. Deshalb wurde in der Folge auf eine Isolierung des Produkts [Au(tht)₂]ClO₄ verzichtet und stattdessen direkt mit dem Liganden **1** umgesetzt (3. Stufe). Zur Komplexierung von **1** wurden im letzten Schritt der Ligand und [Au(tht)₂]ClO₄ in Acetonitril für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein feiner Niederschlag, der im Anschluss abfiltriert wurde. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, lag ein gelber Feststoff vor, der mit Dichlormethan gewaschen wurde. Zur Reaktionskontrolle wurde ein ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN gemessen. Darin ist ein Gemisch aus mehreren Produkten zu erkennen. Anhand der beobachteten Tieffeldverschiebung der Methylprotonen kann davon ausgegangen werden, dass kein freier Ligand mehr vorliegt. Signale des tht-Liganden sind ebenfalls nicht mehr vorhanden. Deshalb ist anzunehmen, dass es sich bei den Spezies um (teilweise) goldkomplexierten Liganden **1** handelt. Zur weiteren Strukturaufklärung wurde ein ESI⁺-Massenspektrum aufgenommen, in dem die beiden Ionen [Au(**1**)]⁺ und [Au₂(**1**)₂ClO₄]⁺ identifiziert werden konnten. Die Kristallisation einer Reinverbindung gelang nicht, da in Lösung eine Zersetzung im Laufe eines Tages stattfand. Auch der isolierte Feststoff erwies sich als wenig stabil. Dieser zersetzte sich innerhalb weniger Tage trotz Aufbewahrung unter Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschluss.

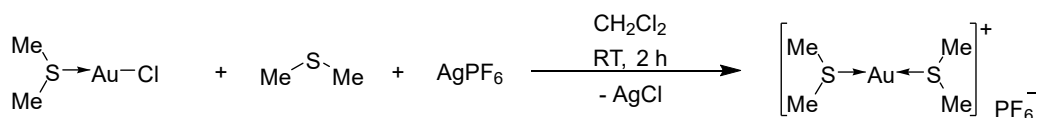
In der Folge wurde angelehnt an eine Vorschrift von *Braunstein et al.* im zweiten Reaktionsschritt AgBF₄ anstelle von AgClO₄ verwendet.^[248] Darüber hinaus wurde als Lösungsmittel Chloroform statt Dichlormethan/Diethylether verwendet. Da von einem gleichen Reaktionsverlauf ausgegangen wurde, wurde eine Isolierung des Produkts der zweiten Stufe nicht versucht. Stattdessen wurde der gebildete Silberchlorid Niederschlag abgetrennt und das in Chloroform gelöste Zwischenprodukt zu einer Lösung des Liganden **1** gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein heller Feststoff aus, der mehrfach mit Diethylether gewaschen wurde. Im ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN weist der isolierte Feststoff drei Signale bei 3.00 (Singulett), 6.72 (breites Singulett) und 8.13 ppm (Dublett) auf, die dem komplexierten Liganden zugeordnet werden können. Zusätzlich sind noch zwei nicht aufgelöste Multipletts bei 2.00 und 3.16 ppm zu erkennen, die vom tht-Liganden stammen. Da tht in Diethylether gut löslich ist und nicht komplexiertes tht durch Waschen mit diesem vollständig entfernt werden kann, handelt es sich bei dem isolierten Produkt um einen Gold-Komplex, bei dem sowohl tht-Liganden als auch der Naphthyridinligand **1** an Gold koordiniert sind. Eine Kristallisation des Produkts gelang nicht, da in Lösung selbst unter Licht-

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

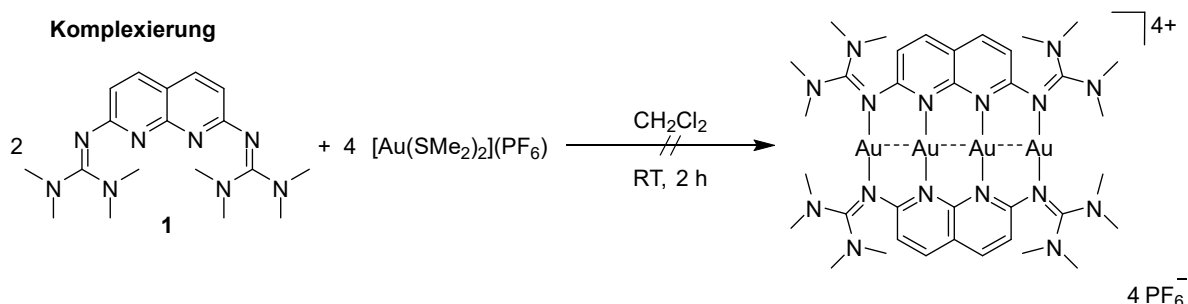
ausschluss und Schutzgasatmosphäre bereits innerhalb weniger Stunden eine Zersetzung eintrat. Aufgrund der extremen Instabilität der Verbindung, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter besprochen.

Da die Synthese eines tetranuklearen Goldkomplexes ausgehend von Tetrachlorgold(I)säure nicht gelang, wurde eine Darstellung einer naphthyridinstabilisierten Goldkette aus Dimethylsulfidgold(I)chlorid versucht (s. Schema 3.19).

Synthese der Goldvorläuferverbindung



Komplexierung



Schema 3.19: Syntheserversuch eines tetranuklearen Goldkomplexes von **1** in einer zweistufigen Reaktion ausgehend von Dimethylsulfidgold(I)chlorid.

Nach einer abgewandelten Literaturvorschrift von *Balakrishna et al.* wurde im ersten Schritt der Komplex $[\text{Au}(\text{SMe}_2)_2]\text{PF}_6$ durch Reaktion von Dimethylsulfidgold(I)chlorid mit Dimethylsulfid und AgPF_6 in Dichlormethan hergestellt.^[249] Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet. Vielmehr wurde das zuvor hergestellte $[\text{Au}(\text{SMe}_2)_2]\text{PF}_6$ direkt weiter mit dem Liganden **1** im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Nachdem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein gelber Feststoff durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN sind die Signale des Liganden bei 3.03, 6.77 und 8.19 ppm jeweils als Singulett zu sehen. Zusätzlich tritt ein Singulett bei 2.52 ppm auf, das von dem Dimethylsulfid-Liganden stammt. Da das Signal von freiem Dimethylsulfid bei 2.08 ppm liegt, kann anhand der deutlichen Tieffeldverschiebung angenommen werden, dass der Ligand an Gold bindet. Zur weiteren Strukturauflösung wurde ein HR-ESI⁺-Massenspektrum gemessen. Im Spektrum konnten die Signale bei $m/z = 553.2098$ und 1251.3850 den Ionen $[\text{Au}(\mathbf{1})]^+$ und $[\text{Au}_2(\mathbf{1})(\text{PF}_6)]^+$ zugeordnet werden. Eine Identifizierung von goldhaltigen Fragmenten, die sowohl Dimethylsulfid als auch den Liganden **1** enthielten, gelang nicht. Aus einer Lösung in Dichlormethan konnten

orangerote Kristalle erhalten werden, deren Molekülstruktur bei der anschließenden Röntgenstrukturanalyse nicht vollständig gelöst werden konnte. Soweit die Struktur gelöst werden konnte, könnte es sich um den Komplex $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ handeln, jedoch kann dies nicht mit endgültiger Sicherheit gesagt werden. Der Grund dafür, dass sich die Struktur nicht vollständig lösen ließ, sind die fehlgeordneten zentralen Goldatome sowie die daran koordinierten verbrückenden Chloridoliganden. Außerdem blieb bei der Strukturverfeinerung eine große Restelektronendichte übrig, die nicht weiter zugeordnet werden konnte. Trotz zahlreicher Versuche gelang eine erneute Kristallisation des Produkts nicht, da sich das Reaktionsprodukt in Lösung im Laufe weniger Tage unter Bildung von lilafarbenen Goldnanopartikeln zersetzt, bevor es zur Bildung von Kristallen kam. Wegen der beobachteten Instabilität des Reaktionsproduktes wurde der Entschluss gefasst, die Synthese eines tetranuklearen Goldkomplexes nicht fortzusetzen.

3.2.7 Zinkkomplexe

In vorangehenden Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Himmel* wurde die Koordinationschemie der beiden trisubstituierten Guanidin-Hybridliganden *N,N'*-Diisopropylguanidino-2-pyridin und *N,N'*-Diisopropylguanidino-2-chinolin untersucht.^[42] Wie bereits in Kapitel 2.1.4 (s. Abbildung 2.7 dort) erwähnt wurde, konnten so fluoreszierende di- und tetranukleare Zinkguanidinatkomplexe durch Reaktion von Dimethylzink und dem entsprechenden Guanidin-Hybridliganden synthetisiert und charakterisiert werden. Darüber hinaus konnten von *Himmel et al.* auch ZnCl_2 - und ZnBr_2 -Komplexe trisubstituierter GFA dargestellt werden, bei denen die NH-Gruppen intra- bzw. intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Halogenidoliganden am Zinkzentrum ausbilden und dadurch die Struktur stabilisieren.^{[41],[99]}

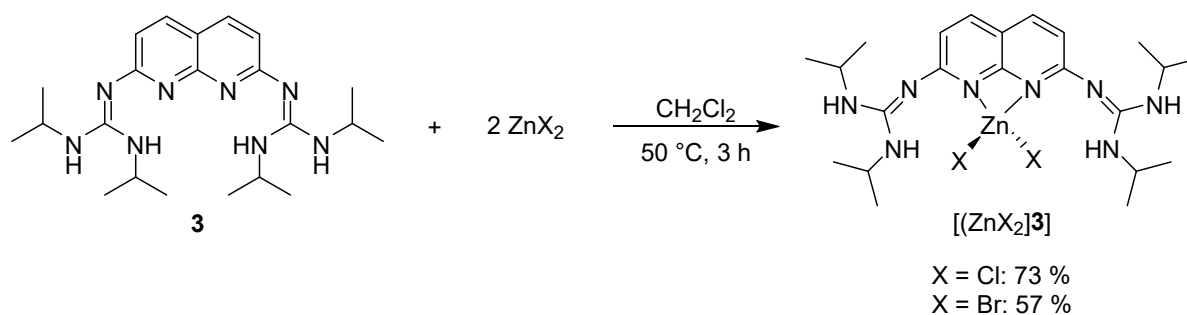
Gegenüber den Pyridin- und Chinolin-basierten Guanidin-Hybridliganden weisen die in dieser Arbeit synthetisierten 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden aufgrund der zweiten Guanidinogruppe sowie des zweiten Stickstoffatoms im Aromaten zwei zusätzliche Koordinationsstellen auf. Der Einfluss dieser zusätzlichen Koordinationsstellen auf die Komplexierung von redox-inaktivem Zink(II) wurde für die Liganden **1** und **3** untersucht. Dazu wurden die beiden Liganden mit verschiedenen Zink-Verbindungen, darunter Dimethylzink und Zn(II)X_2 (X = Cl, Br), zur Reaktion gebracht.

Bei der Umsetzung von Ligand **3** mit Dimethylzink in Toluol bei 80 °C wurde bei der anschließenden Reaktionskontrolle anhand eines ¹H-NMR-Spektrums die Bildung eines Produktgemischs festgestellt, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Die Anzahl und

3.2 Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine

die Art Aufspaltung der Signale deutet darauf hin, dass neben der Bildung eines Zink-Guanidin-Komplexes der Form $[(\text{ZnMe}_2)\mathbf{3}]$ sowie weiterer nicht näher identifizierbarer Nebenprodukte auch eine teilweise Zersetzung des Liganden eingetreten ist. Die Reaktion wurde in Acetonitril wiederholt, jedoch konnte auch hier ein Produktgemisch beobachtet werden. Da auch die Variation der Reaktionsdauer und -temperatur zum gleichen Ergebnis führten, wurde die Synthese eines Zinkalkylkomplexes von **3** nicht weiterverfolgt. Eine mögliche Ursache für die Bildung der Produktgemische könnte in den zahlreichen denkbaren Konkurrenzreaktionen liegen. So ist eine Deprotonierung der Aminogruppe unter Bildung eines Zinkguanidinatkomplexes, wie sie auch bei den bereits bekannten Guanidin-Hybridliganden festgestellt wurde, ebenso vorstellbar wie die Bildung von Dimeren oder die Bildung mehrkerniger Komplexe. Auch die Sterik der Isopropylgruppen kann Einfluss auf den Reaktionsverlauf und damit die erhaltenen Produkte nehmen. All dies macht die Steuerung der Reaktion von **3** mit Zinkalkylen schwierig, so dass im weiteren Verlauf Zinksalze zur Komplexsynthese eingesetzt wurden, die nicht zu einer Deprotonierung der Aminogruppe fähig sind, um diese Nebenreaktion auszuschließen.

Durch Reaktion von **3** mit einem Äquivalent ZnCl_2 bzw. ZnBr_2 konnten die mononuklearen Komplexe $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ hergestellt werden (s. Schema 3.20).



Schema 3.20: Synthese der mononuklearen Komplexe $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$.

Der Einsatz von mehr als einem Äquivalent Zn(II) -Salz führte zu den gleichen Produkten, da überschüssiges ZnX_2 beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus der Reaktionslösung ausfiel und durch Filtration abgetrennt werden konnte. Trotz vieler Bemühungen konnten die beiden Komplexe $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ nicht in kristalliner Form isoliert werden, sodass die Identifizierung und Charakterisierung anhand von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie UV-/Vis- und Fluoreszenzspektren geschah.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CD_2Cl_2 sind für die Komplexe $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ bzw. $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ jeweils vier Signale zu sehen, die in Folge der Metallkoordination tieffeldverschoben sind in Bezug zum freien Liganden **3**. Für $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ ergeben die Protonen der Isopropylgruppe ein Dublett

bei 1.31 ppm sowie ein Multiplett bei 4.04 ppm, während die aromatischen Protonen in zwei Dubletts bei 6.85 ppm und 7.68 ppm aufspalten und gegenüber **3** um 0.15 bzw. 0.09 ppm ins Tieffeld verschoben sind. Im Komplex $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ sind die entsprechenden Signale im Falle der Isopropylgruppe geringfügig zu 1.32 ppm und 4.07 ppm verschoben. Die Dubletts der aromatischen Protonen sind bei 6.96 ppm und 7.76 ppm zu finden, was einer zusätzlichen Verschiebung um etwa 0.1 ppm ins Tieffeld entspricht. Die Aufspaltung der NMR-Signale entspricht der eines Komplexes mit einem symmetrisch koordinierten Metallzentrum. Eine unsymmetrische Koordination eines Zinkatoms, z. B. an ein Naphthyridin-Stickstoffatom und an ein Imin-Stickstoffatom, kann damit ausgeschlossen werden. Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren war wegen ihrer schlechten Löslichkeit für die beiden Komplexe nicht möglich. Anhand von Elementaranalysen konnte eine Zusammensetzung der Form $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ bzw. $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ bestätigt werden. In den aufgenommenen FAB⁺-Massenspektren konnten in beiden Fällen kein Hinweis auf Bildung eines Dimers oder eines höheren Aggregats gefunden werden. Stattdessen wurde die Bildung der Komplexe durch die Signale bei $m/z = 549.3$ für $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}+\text{H}]^+$ und $m/z = 640.5$ für $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]^+$ bestätigt. Berücksichtigt man die symmetrische Aufspaltung der NMR-Signale, die Elementaranalysen und die Abwesenheit von mehrkernigen Zink-Spezies in den Massenspektren, so ist davon auszugehen, dass die in Schema 3.20 gezeigte Strukturformel die Bindungssituation in den Komplexen $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ korrekt beschreibt.

In den IR-Spektren sind die CN-Streckschwingungen der Guanidinogruppe zu 1588 cm^{-1} ($[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$) bzw. 1585 cm^{-1} ($[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$) und damit zu leicht niedrigeren Energien verschoben (**3**: 1603 cm^{-1}). Dagegen sind die NH-Streckschwingungen bei 3379 und 3310 cm^{-1} für $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ bzw. bei 3270 cm^{-1} für $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ zu sehen, was einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen entspricht. Die Banden der C-H-Streckschwingungen sind im typischen Bereich bei 2972 , 2930 und 2873 cm^{-1} für $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ bzw. 2974 , 2933 und 2876 für $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ zu sehen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 3.60a). Im Absorptionsspektrum von $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ treten Banden bei 261, 295, 379, 388 und 392 nm auf. Diese sind im Vergleich zu den Banden im UV/Vis-Spektrum von **3** (261, 298, 379, 389 und 399 nm) jedoch nur minimal verschoben, sodass die Metallkoordination kaum Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Übergänge im Spektrum rein ligandenbasiert sind. Gleiches wurde für $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ beobachtet. Hier sind die Banden bei 260, 294, 380, 388 und 399 nm zu sehen, wobei eine zusätzliche Bande bei 220 nm auftritt. Die Banden im

Bereich von 379-399 nm gehen auf eine Schwingungsprogression zurück, wie sie auch für **3** gefunden wurde. In den Fluoreszenzspektren in Acetonitril (s. Abbildung 3.60b) sind für $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ zwei Emissionsmaxima bei 409 und 428 nm zu beobachten, dagegen tritt für $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ nur eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 436 nm auf.

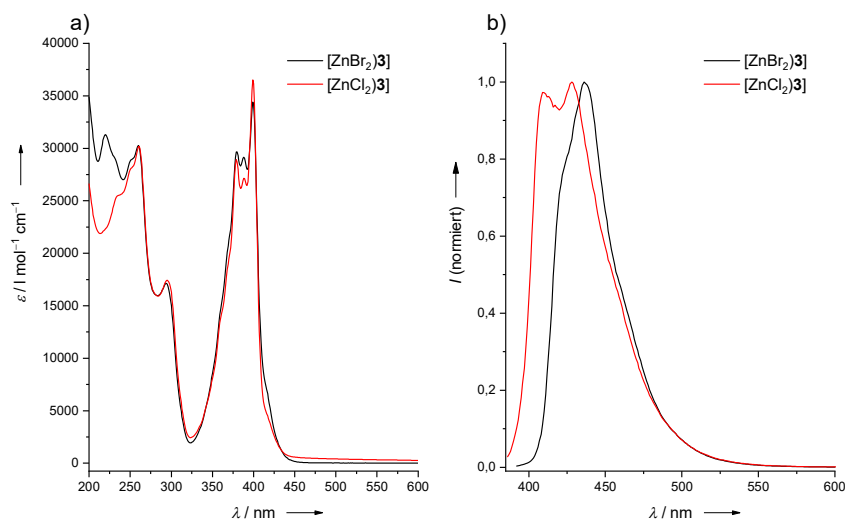
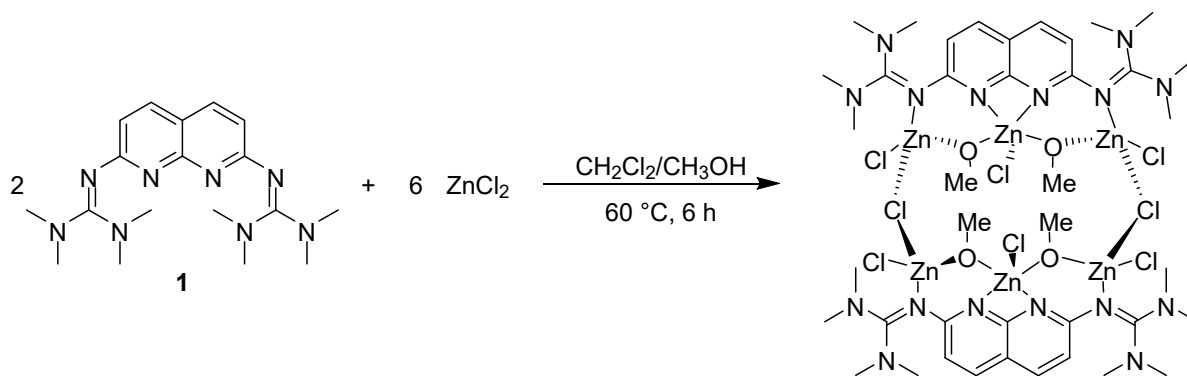


Abbildung 3.60: a) UV/Vis-Spektren von $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ (rot) und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ (schwarz) in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektren von $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ (rot) und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ (schwarz) in CH_3CN .

Nach der erfolgreichen Synthese der beiden Komplexe $[(\text{ZnCl}_2)\mathbf{3}]$ und $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ mit dem Liganden **3** wurde auch die Koordination von Zinkhalogeniden durch den Liganden **1** untersucht. Aufgrund der vollständigen Alkylierung sind – im Gegensatz zum trisubstituierten Liganden **3** – mit **1** keine Nebenreaktionen zu erwarten, die auf im Molekül vorhandene NH-Gruppen zurückzuführen sind. Zusätzlich ist der sterische Anspruch der Methylgruppen in **1** wesentlich kleiner als der Isopropylgruppen in **3**, sodass die Tendenz zur Bildung unerwünschter Nebenreaktionen abnimmt.

Angelehnt an eine Vorschrift von *Fu et al.* wurde **1** mit zwei Äquivalenten ZnCl_2 in Dichlormethan/Methanol bei 60°C für 6 h gerührt.^[250] Anstelle eines dinuklearen Zinkkomplexes der Form $[(\text{ZnCl}_2)_2\mathbf{1}]$ wurde ein hexanuklearer Zinkkomplex erhalten (s. Schema 3.21). Dieser lag als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 19 % vor.



Schema 3.21: Synthese eines hexanuklearen Zink-Komplexes durch Reaktion von **1** mit ZnCl_2 .

Die strukturelle Charakterisierung konnte anhand von Kristallen vorgenommen werden, die aus einer Acetonitrillösung gezüchtet wurden. Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur ist in Abbildung 3.61 dargestellt. Die Struktur des Komplexes lässt sich als Dimer beschreiben, bei dem jeweils drei Zinkatome an eines der beiden Ligandmoleküle koordiniert sind, wobei sich die äußeren Zinkatome oberhalb der Aromatenebene befinden und das zentrale Zinkatom unterhalb dieser Ebene liegt. Dabei bindet das zentrale Zinkatom bidentat an die Naphthyridin-Stickstoffatome und die beiden äußeren Zinkatome an ein Imino-Stickstoffatom. Die Zinkatome innerhalb einer Monomereinheit sind durch Methanolatliganden, die aus dem Lösungsmittel generiert werden, miteinander verbrückt. Zusätzlich ist an jedes Zinkatom ein endständiger Chloridoliganden gebunden, sodass die äußeren Zinkatome vierfach, tetraedrisch verzerrt, koordiniert und das zentrale Zinkatom fünffach, quadratisch pyramidal verzerrt, koordiniert sind. Die Dimerisierung geschieht durch zwei Chlorido-Brücken, welche die äußeren Zinkatom miteinander verbinden. Die beiden Monomereinheiten bilden einen stufenartigen Komplex, bei dem die Naphthyridinringe parallel zueinander angeordnet sind. Der Winkel zwischen den Naphthyridinringen und der Ebene, in der sich die Zn-Cl-Zn-Brücke befindetet, beträgt 86.97° . Die C-C-Bindungen im Naphthyridinring liegen im gleichen Bereich wie im nicht-kooordinierten Liganden (1.359(3)-1.422(3) Å). Dies trifft auch auf die C-N-Bindungen im Aromaten zu (1.334(3)-1.349(3) Å), sodass der Ligand in neutraler Form vorliegt. Die Bindungen zwischen dem Imino-Stickstoffatom und dem Aromaten betragen 1.391(3) Å und sind etwas länger als in **1**. Durch die Metallkoordination verlängern sich wie erwartet die Imino-Bindungen um etwa 3.6 pm auf 1.348(3) Å. Diese liegen damit im Bereich der Bindungsabstände zwischen den Amino-Stickstoffatomen und dem Guanidinkohlenstoffatom (1.332(3)-1.352(3) Å). Die Zn-N-Abstände variieren sehr stark voneinander: während er für das zentrale Zinkatom 2.262(2) Å beträgt, sind es bei den äußeren Zinkatome 2.014(2) Å. Dadurch kann auf eine starke Komplexierung durch die Guanidinogruppen geschlossen werden, wohingegen die Bindung

des zentralen Zinkatoms zum Aromaten deutlich schwächer ist. Im Vergleich dazu liegt der Zn-N_{Pyridin} Abstand im literaturbekannten Zinkguanidinatkomplex (s. Abbildung 2.7 im Kapitel 2.1.4) bei 2.068(1) Å.^[42] Ein ähnlicher Wert wurde für den Zn-N_{Chinolin} Abstand (2.088(2) Å) gefunden.^[42]

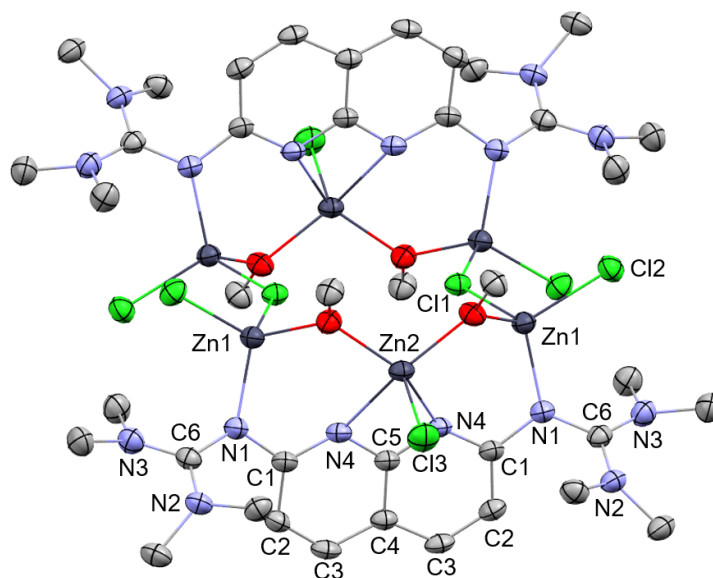


Abbildung 3.61: Kristallstruktur des $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\mu\text{-OMe})_2(\text{ZnCl})_3\}1)_2]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Zn1-N1 2.014(2), Zn2-N4 2.262(2), N1-C1 1.391(3), N1-C6 1.348(3), N2-C6 1.352(3), N3-C6 1.332(3), N4-C1 1.334(3), C1-C2 1.422(3), C2-C3 1.359(3), C3-C4 1.414(3), C4-C5 1.409(4), N4-C5 1.349(3).

Die Verbindung $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\mu\text{-OMe})_2(\text{ZnCl})_3\}1)_2]$ ergibt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 ein Singulett für die Methylprotonen bei 3.01 ppm, welches um 0.28 ppm tieffeldverschoben ist. Die aromatischen Protonen in 3-/6-Position bzw. 4-/5-Position sind als zwei breite Singuletts bei 6.41 und 7.94 ppm zu sehen, welche durch die Komplexbildung eine Verschiebung um 0.20 ppm ins Hochfeld bzw. um 0.22 ppm ins Tieffeld erfahren. Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes nicht aufgenommen werden. Im Massenspektrum konnte eine starke Fragmentierung beobachtet werden. Als Folge davon konnte lediglich das Signal bei $m/z = 491.9$ dem Ion $[1+\text{ZnCl}_2]^+$ zugeordnet werden. Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften wurde ein UV/Vis- und ein Fluoreszenzspektrum in Acetonitril aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.62 gezeigt. Im Absorptionsspektrum treten Banden bei 236, 257, 360 und 375 nm auf, die im Vergleich zum freien Liganden nur schwach zu niedrigeren Energien verschoben sind, was auf einen geringen Einfluss der Koordination auf die beobachteten Übergänge hindeutet, sodass diese als überwiegend ligandenbasiert angenommen werden können. Auch die Emissionsbanden, welche Maxima bei 415 und 430 nm aufweisen, sind nur geringfügig zu niedrigerer Energie

3 Ergebnisse und Diskussion

verschoben. Im Vergleich dazu führt die Koordination von ZnCl_2 im Phenazin-GFA (s. Kapitel 2.1.4) und im entsprechenden Bisguanidin 2,3-Bis(tetramethylguanidino)phenazin zu einer signifikanten Verringerung der Stokes-Verschiebung, d. h. die Emissionsbanden der Komplexe sind blau verschoben in Bezug auf die freien Liganden.^[11]

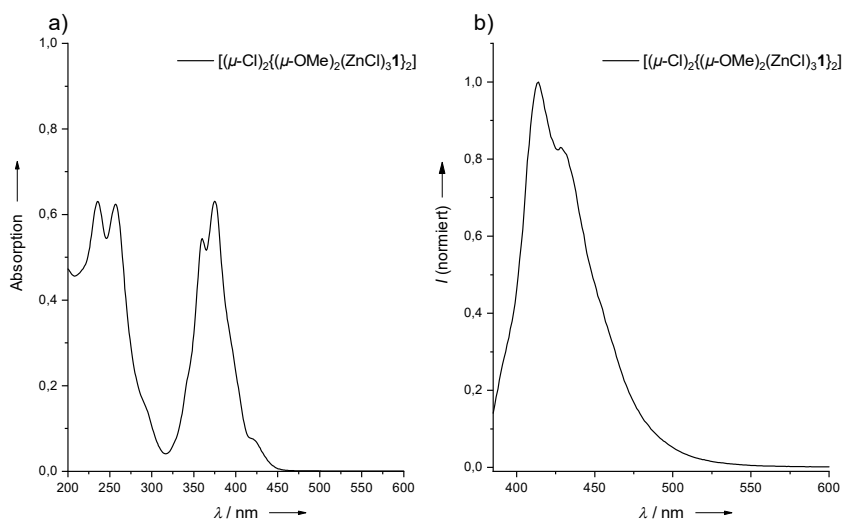


Abbildung 3.62: a) UV/Vis-Spektrum von $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\mu\text{-OMe})_2(\text{ZnCl})_3\}_2]$ in CH_3CN . b) Fluoreszenzspektrum von $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\mu\text{-OMe})_2(\text{ZnCl})_3\}_2]$ in CH_3CN .

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden vier neue guanidinofunktionalisierte Naphthyridinliganden synthetisiert und charakterisiert sowie hinsichtlich ihrer Koordinationschemie untersucht (s. Abbildung 4.1). Der erste Teil der Arbeit umfasst die Herstellung und Bestimmung der Eigenschaften der 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine. Im zweiten Teil wurde die Koordinationschemie des neuen Ligandentyps in Bezug auf späte Übergangsmetalle erforscht.

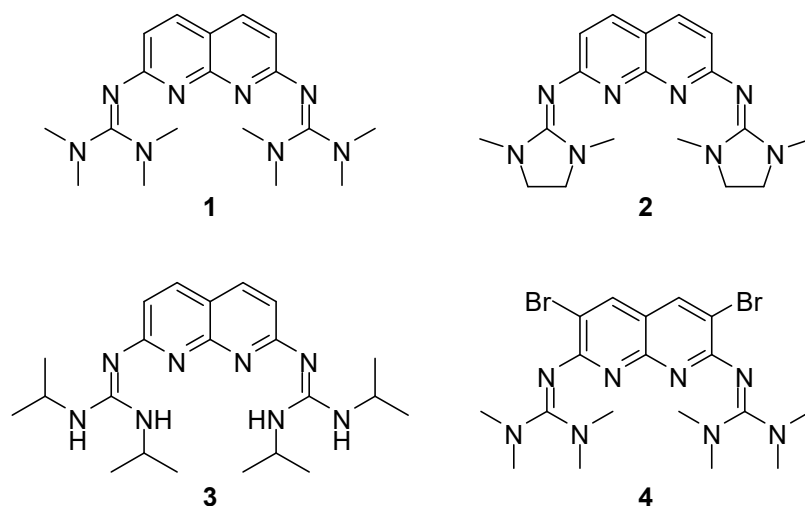


Abbildung 4.1: In dieser Arbeit synthetisierte guanidinofunktionalisierte Naphthyridine.

Die Synthese der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine erfolgte ausgehend von der Vorläuferverbindung 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin, dessen Guanidinylierung mit dem entsprechenden aktivierten Harnstoff zu den Liganden **1** und **2** führte. Dagegen wurde **3** durch Umsetzung mit einem Carbodiimid erhalten. Die Synthese von **4** konnte durch Bromierung von **1** mit *N*-Bromsuccinimid realisiert werden.

Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/SV(P)) zeigten, dass die Einführung von Guanidinogruppen in 2-/7-Position des Naphthyridinsystems zur Anhebung der HOMO- und LUMO-Energien der vier Liganden führt und sich gleichzeitig der Energieabstand zwischen den beiden Grenzorbitalen verringert. Die Einführung von elektronenziehenden Bromidsubstituenten am Naphthyridinkern führt ebenfalls zu einer Verringerung des HOMO-LUMO-Energieabstands. Daher nimmt der HOMO-LUMO-Energieabstand in folgender Reihenfolge ab: **1** > **2** > **4** \approx **3**. CV-Messungen in Dichlormethan ergaben, dass die 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden irreversibel oxidiert und im Fall von **4** auch irreversibel reduziert werden können. Das Elektronendonorpotential nimmt dabei in der Reihenfolge **2** > **1** \approx **3** > **4** ab.

In Lösung zeigten die 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridine fluoreszierende Eigenschaften, die näher untersucht wurden. Die Quantenausbeuten für **1** betragen in Methanol 0.17 und in Acetonitril 0.11. Die Variation der Guanidinogruppe mit stärker elektronenschiebenden Substituenten in **2** bzw. **3** führt zu höheren Quantenausbeuten von 0.26 (**2** in Methanol) und 0.18 (**2** in Acetonitril) bzw. 0.27 (**3** in Methanol). Dagegen hat die Bromierung am Naphthyridin-aromaten bei **4** geringe Auswirkungen auf die Quantenausbeute. Diese beträgt für **4** in Methanol 0.15 und in Acetonitril 0.12.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Koordinationschemie der guanidinofunktionalisierten Naphthyridine untersucht. Dabei stand die Komplexierung von Übergangsmetallen der Gruppe 11 (Kupfer, Silber und Gold) und Gruppe 12 (Zink) im Fokus.

Die Reaktion der Liganden mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ führte zu den tetranuklearen Kupferkomplexen $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$, bei denen jeweils vier Kupferatome als Kette von zwei Naphthyridinliganden koordiniert werden. Für **3** konnte kein derartiger tetranuklearer Komplex isoliert werden, was sich auf die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen zurückführen lässt, die eine Bildung eines solchen Komplexes erschweren.

Der Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ wurde detailliert untersucht. Im Festkörper sind an die beiden zentralen Kupferatome der Cu_4 -Einheit zwei Acetonitrilliganden gebunden, was zu einer zick-zack-förmigen Anordnung der Kupferatome innerhalb der Metallatomkette führt. Temperaturabhängige NMR- und UV/Vis-Experimente zeigten, dass in Lösung eine Dissoziation der Acetonitrilliganden stattfindet und somit die Koordinationszahl am Kupfer zwei ist, wenn $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/SV(P)) ergaben für die Abspaltung von zwei Acetonitrilliganden eine Dissoziationsenergie von 190 kJ/mol in der Gasphase. Darüber hinaus konnten mittels TDDFT-Rechnungen (B3LYP/SV(P)) HOMO und LUMO als ligandenzentriert identifiziert werden. Die Koordination von Kupfer führt zu einer Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden. Die beiden energetisch niedrigstgelegenen Absorptionsbanden gehen gemäß TDDFT-Rechnung auf ligandenzentrierte Anregungen zurück. Bei höherer Energie konnte rechnerisch ein Metall-Ligand Charge-Transfer (MLCT) gefunden werden, bei dem ein Ladungstransfer von den Kupferatomen auf die Guanidinogruppen stattfindet.

In Reaktivitätsstudien in Bezug auf $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ konnte der Austausch der Acetonitril-Coliganden gegen neutrale Liganden wie Pyridin und Benzonitril ebenso wenig nachgewiesen werden wie die Koordination von Halogenidanionen an die Kupferkette. Eine Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit AgBF_4 und NOBF_4 führte zu einer

Zersetzung des selbigen. Dagegen zeigte sich der Komplex inert gegenüber molekularem Sauerstoff, sodass selbst durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge keine photochemische Reaktion initiiert werden konnte. Darüber hinaus wurde in einem weiteren Experiment die Reaktivität des Komplexes $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ als Katalysator für eine Azid-Alkin-Click-Reaktion untersucht („proof-of-principle“). Dabei konnte bei Raumtemperatur mit 1 mol% Katalysator ein quantitativer Umsatz erzielt werden.

Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass die Umsetzung von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit Kupfer(II)-halogeniden zur Bildung von hexanuklearen, diamagnetischen Kupferkomplexen des Typs $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuX}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führt, wobei sich ein Teil des Edukts zersetzte. In $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuX}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ werden die Kupferzentren der Cu_4 -Kette von zwei CuX_2^- -Einheiten verbrückt. Da die beiden Komplexe eine deutliche Verschiebung gegenüber dem tetranuklearen Komplex im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufweisen, ist anzunehmen, dass die CuX_2^- -Einheiten auch in Lösung an die Cu_4 -Kette binden. Die Absorptions- und Emissionsmaxima sind nur geringfügig gegenüber denen des tetranuklearen Komplexes verschoben, sodass davon auszugehen ist, dass die beobachteten Übergänge wie in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ligandenzentriert sind und die Koordination von CuX_2^- -Einheiten keinen Einfluss auf diese hat. Bei der Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit Iod bzw. Cobaltocen wurden die beiden trinuklearen Komplexe $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ und $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$ erhalten, wobei sich während der Reaktion ein Teil des Ausgangskomplexes zersetzte. In beiden Komplexen bilden die Kupferatome eine lineare Kette, die von zwei bzw. drei Naphthyridinliganden koordiniert ist.

Die Umsetzung der Liganden mit Kupfer(I)-halogeniden führte bei $\mathbf{1}$ und CuBr zum trinuklearen Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$, bei dem die Kupferatome von zwei Naphthyridinliganden koordiniert werden und zusätzlich über zwei Bromidoliganden verbrückt sind. Dagegen konnte für $\mathbf{3}$ bei der Umsetzung mit CuCl die Bildung eines Kupferkomplexes der Form $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ beobachtet werden.

Im Unterschied zu $\mathbf{1}$ konnte mit $\mathbf{2}$ ein tertanuklearer Kupferkomplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ synthetisiert werden, bei dem ausschließlich der Naphthyridinligand an die Kupferatome bindet, welche eine lineare Anordnung einnehmen, was zu sehr kurzen $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abständen führt. Dies kommt dadurch zustande, dass $\mathbf{2}$ im Vergleich zu $\mathbf{1}$ einen besseren Elektronendonator darstellt und deshalb die Kupferzentren eine geringere Lewis-Acidität besitzen und eine Stabilisierung durch Koordination weiterer Liganden nicht notwendig ist. Anhand von quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/SV(P)) wurde die Dissoziationsenergie von zwei Acetonitril-Coliganden aus dem hypothetischen Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit

189 kJ/mol bestimmt. Diese liegt damit in der gleichen Größenordnung wie für $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. TDDFT-Rechnungen für $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ ergaben, dass die Übergänge bei niedriger Energie im Absorptionsspektrum größtenteils ligandenzentriert sind und die Metallorbitale keinen wesentlichen Beitrag liefern. Bei höherer Energie existiert ein MLCT-Übergang, der ähnlich zum Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde für $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ mit 0.08 in Acetonitril bestimmt.

Mit dem bromierten Liganden **4** konnte durch Reaktion mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ der tetranukleare Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ hergestellt werden. Dieser unterscheidet sich von den Cu_4 -Komplexen der Liganden **1** und **2** darin, dass jedes Kupferatom der Zick-Zack-Kette von einem weiteren Coliganden komplexiert wird. Dabei binden Acetonitrilmoleküle an die beiden äußeren Kupferatome der Kette, während die zentralen Kupferatome von Wassermolekülen koordiniert werden. Dies kann auf die erhöhte Lewis-Acidität der Metallzentren zurückgeführt werden, da in **4** die Nukleophilie aufgrund der elektronenziehenden Bromsubstituenten schwächer ausgeprägt ist. Anhand von quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/SV(P)) wurde für die Dissoziationsenergie für die Abspaltung der beiden Acetonitrilliganden ein Wert von 226 kJ/mol erhalten, der damit um 36 kJ/mol größer ist als in $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt für $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ 0.08 in Acetonitril.

In Reaktivitätsstudien mit $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ zeigte sich, dass ein Austausch der Coliganden ebenso wenig möglich ist, wie eine Oxidation des Komplexes. Im Unterschied zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ konnte jedoch eine Koordination von Halogenidanionen an die Kupferkette beobachtet werden. So führte die Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)chlorid zum Komplex $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$, bei dem drei Kupferatome als lineare Cu_3 -Kette von zwei Naphthyridinliganden komplexiert werden. Das vierte Kupferatom liegt als CuCl_2^- -Anion vor und verbrückt dabei die beiden äußeren Kupferatome der Kette. Die Lage der Absorptions- und Emissionbanden ist für diese Verbindung im Vergleich zu $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ kaum beeinflusst, da es sich bei den Übergängen bei niedriger Energie um ligandenzentrierte Übergänge handelt. In Acetonitril liegt die Quantenausbeute für den Komplex mit 0.06 im gleichen Bereich wie die übrigen Komplexe dieses Liganden. Durch Reaktion von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ mit Iodbenzoldichlorid konnte der hexanukleare, diamagnetische Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ hergestellt werden, wobei auch hier eine teilweise Zersetzung der Ausgangsverbindung eintritt. In der Koordinationsverbindung sind die Kupferatome als Zick-Zack-Kette angeordnet, die von zwei CuCl_2^- -Einheiten verbrückt wird. Die CuCl_2^- -Liganden haben dabei

keinen Einfluss auf die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden. Die Quantenausbeute befindet sich mit 0.05 im Bereich der tetranuklearen Komplexe des Liganden.

Für Ligand **1** wurde rechnerisch untersucht, inwieweit die Variation des Metalls Einfluss auf die Struktur und die energetisch niedrig liegenden elektronischen Übergänge hat. Ein MLCT-Übergang wäre dabei besonders für die Photoredoxkatalyse interessant. Daher wurden TDDFT-Rechnungen (B3LYP/SV(P)) für die hypothetischen Komplexe $[\text{Ag}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ und $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ durchgeführt. Während für den Silberkomplex kein MLCT-Übergang nennenswerter Intensität gefunden werden konnten, existiert für den Goldkomplex ein solcher Übergang zwischen Metall und Ligand. Hierbei sind das metallzentrierte HOMO und das LUMO+5, welches an den Guanidinogruppen und an den terminalen Goldatomen lokalisiert ist, beteiligt, sodass es bei einer Anregung des Übergangs zu einem MLCT und einer Ladungsumverteilung innerhalb der Goldkette kommen könnte. Experimentell bildete sich bei der Reaktion von **1** mit AgPF_6 anstelle des tetranuklearen Komplexes der trinukleare Komplex $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$. Ein Goldkomplex der Form $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2]^{4+}$ war experimentell nicht zugänglich, da sich dieser trotz Lichtausschluss sehr schnell zersetzte.

Darüber hinaus wurde das Komplexierungsverhalten der Liganden **1** und **3** gegenüber Zink(II)-Verbindungen untersucht. Dies war besonders für **3** von Interesse, da dieser über NH-Gruppen verfügt, die eine zusätzliche Reaktivität ermöglichen. Es zeigte sich, dass die Reaktivität der NH-Gruppen sowie die Sterik der Isopropylgruppen die Synthese von Koordinationsverbindungen erschweren. Trotzdem konnten durch Reaktion mit ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Komplexe des Typs $[(\text{ZnX}_2)_3\mathbf{3}]$ hergestellt werden. Die Reaktion von ZnCl_2 mit **1** ergab den hexanuklearen Zinkkomplex $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\mu\text{-OMe})_2(\text{ZnCl})_3\mathbf{1}\}_2]$, bei dem je drei Zinkatome an einen Naphthyridinliganden koordiniert sind und eine Verbrückung über Chloridoliganden stattfindet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Chemie der 2,7-Bisguanidino-1,8-naphthyridin-Liganden sehr vielfältig ist. Insbesondere die Möglichkeit zur Ligandenmodifikation kann in zukünftigen Arbeiten dazu genutzt werden, elektronenziehende Gruppen am Aromaten einzuführen, was die ligandenbasierten Orbitale in den Kupferkomplexen so weit absenken könnte, dass die kupferzentrierten Orbitale in ihrer Energie relativ dazu höher liegen und damit eine Photoredoxkatalyse möglich wird.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

5.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels Standard-Schlenktechniken unter inerter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das verwendete Argon wurde vor der Verwendung mit Hilfe von Molekularsieb (Porengröße 4 Å) und Phosphorpentoxid getrocknet und zur Entfernung von Sauerstoffspuren über einen heißen Kupferkatalysator geleitet. Chemikalien, die eine besonders große Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit besitzen, wurden in einer mit Argon gefüllten *MBRAUN Labmaster DP* Glovebox gelagert und dort in die entsprechenden Reaktionsgefäße eingewogen.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden entweder von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen oder direkt bei einer der folgenden Firmen gekauft: *abcr GmbH*, *Acros Organics (Thermo Fisher Scientific)* und *Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Merck KGaA)*. Die kommerziell erworbenen Chemikalien wurden im Allgemeinen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt und soweit erforderlich unter Argon aufbewahrt.

Die Lösungsmittel wurden – sofern nicht bereits (extra-)trocken und über Molekularsieb gelagert erworben – vor ihrer Verwendung mittels einer *MB-SPS-800* Lösungsmittel-trockenanlage der Firma *MBRAUN* getrocknet und anschließend über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von den Firmen *Deuterio GmbH* und *Euriso-Top* bezogen und in gleicher Weise über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert.

5.1.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance DPX 200* (^1H : 200.13 MHz bzw. 199.87 MHz¹) mit Temperatureinheit, einem *Bruker Avance II 400* (^1H : 399.89 MHz, ^{13}C : 100.56 MHz) und einem *Bruker Avance III 600* (^1H : 600.13 MHz, ^{13}C : 150.92 MHz) Spektrometer aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur. Die gemessenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden anhand der in der

¹ Bedingt durch einen Standortwechsel des Messgerätes im Mai 2016 musste die Messfrequenz geändert werden.

Literatur tabellierten Werte auf das jeweils verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard relativ zum externen Standard Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) kalibriert.^[228] Als interner Standard wurden folgende Lösungsmittel verwendet: CD_3CN (^1H : $\delta = 1.94$ ppm, ^{13}C : $\delta = 1.32$ ppm), CD_2Cl_2 (^1H : $\delta = 5.32$ ppm, ^{13}C : $\delta = 53.84$ ppm) und DMSO-d_6 (^1H : $\delta = 2.50$ ppm, ^{13}C : $\delta = 39.52$ ppm). Die chemische Verschiebung δ wird in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der Signale wurde anhand von 2D-NMR-Spektren (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC und ^1H - ^{13}C -HSQC) und DEPT-135-Spektren vorgenommen. Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, sept = Septett, m = Multiplett und bs = breites Singulett.

IR-Spektroskopie

IR-Messungen wurden mit Hilfe eines *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Geräts als CsI-Presslinge durchgeführt. Für luft- und wasserempfindliche Verbindungen wurden die Presslinge unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox hergestellt. Die zu den jeweiligen Absorptionsbanden zugehörige Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wurde in cm^{-1} angegeben und die Signalstärken wurden relativ zum stärksten Signal in folgende Intensitäten eingeteilt: w = schwach, m = mittelstark und s = stark.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Varian Cary 5000* UV/Vis-NIR-Spektrometer in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Messungen für sauerstoff- und wasserempfindliche Verbindungen erfolgten unter Argon-Atmosphäre in Schutzgasküvetten aus Quarzglas.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einem *Varian Cary Eclipse* aufgenommen. Die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte mit einem PTI QuantaMaster 40 mit den zusätzlichen Aufbauten: integration sphere (LabSphere, diameter 6", coated with Spectrafect) und Maya2000 Pro CCD fiber spectrometer. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mit Hilfe der FelixGX Software (PTI) berechnet.

Cyclovoltammetrie

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde ein *EG&G Princeton 273A* Gerät verwendet. Die Messungen wurden mit einer Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode durchgeführt. Bei der Referenzelektrode handelte

es sich um eine Ag/AgCl-Elektrode. Alle Cyclovoltammogramme wurden extern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) im jeweiligen Lösungsmittel referenziert und bei Raumtemperatur gemessen. Dabei wurden Lösungen der Substanzen in CH_2Cl_2 bzw. CH_3CN mit einer Konzentration von 10^{-3} M gemessen und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M) als Leitsalz verwendet. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} gemessen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteils wurden von den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit den Messgeräten *vario EL* und *vario MICRO Cube* der Firma *Elementar Analysesysteme GmbH* durchgeführt.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen erfolgten in den MS-Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg. Die ESI- sowie die HR-ESI-Messungen wurden an einem *Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* bzw. einem *Finnigan LCQ quadrupol ion trap* durchgeführt. Die FAB^+ -Spektren wurden an einem *JEOL JMS-700* aufgenommen. Als Matrix wurde dabei 4-Nitrobenzylalkohol (NBA) bzw. o-Nitrophenyloctylether (NPOE) verwendet. Darüber hinaus wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Krämer* HR-ESI-Spektren mit einem *Bruker Micro-TOF II* gemessen.

Kristallstrukturanalyse

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen und in perfluoriertes Polyetheröl gegeben und dann mit einer Nylonschleife fixiert. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 100 K mit einem *AXS Kappa CCD* Diffraktometer der Firma *Nonius* mittels monochromatischer Mo-K_α Strahlung (Graphitmonochromator mit $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Für die Verarbeitung der Messdaten wurde die Software *Denzo-SMN* von *Nonius* verwendet.^[251] Die Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket *SHELXT-PLUS* durch *Dr. Elisabeth Kaifer*. Anhand von direkten Methoden wurden die Strukturen unter Verwendung des Programms *SHELXS-97/2014* gelöst. Die Strukturverfeinerungen geschahen mittels *SHELXL-97/2014* durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate.^{[252],[253],[254]} Die grafische Darstellung der strukturellen Daten während des Lösens und Verfeinerns der Strukturen geschah mittels *XMPA*.^[255]

Für die Fälle, in denen die Kristalle sehr klein waren und/oder nur eine kleine Anzahl an Reflexen bei Messungen mit dem Diffraktometer der Arbeitsgruppe *Himmel* zu beobachten war, erfolgten die Messungen durch *Prof. Dr. Wadepohl* an einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* Diffraktometer mittels Cu-K α und Mo-K α Strahlung.

In dieser Arbeit erfolgte die grafische Darstellung von Kristallstrukturen mit dem Programm *Mercury* vom *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*.^{[256],[257],[258]} Die hier gezeigten Kristallstrukturen sowie die zugehörigen kristallographischen Daten sind bereits teilweise im CCDC veröffentlicht^[247] und können dort unter den entsprechenden CCDC-Nummern abgerufen werden.

Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm *Turbomole*² durchgeführt.^{[259],[260],[261],[262],[263],[264],[265]} Für die DFT-Rechnungen wurde das Hybridfunktional B3LYP^{[266],[267],[268]} und die Basissätze def2-SV(P)^{[269],[270]} bzw. def2-TZVP^[271] verwendet. Die zwei Elektronenintegrale wurden unter Zuhilfenahme von RI-Näherungen (*resolution-of-identity*) und den zugehörigen Hilfsbasissätzen berechnet.^[272] Bei den DFT-Rechnungen für Metallkomplexe wurde aufgrund der großen Atomzahl zusätzlich eine multipolbeschleunigte RI-Näherung (*multipole accelerated resolution-of-identity-J*, kurz: MARI-J) verwendet.^[264] Als Ausgangsgeometrie für die Rechnungen wurde, falls vorhanden, die jeweilige Kristallstruktur herangezogen. War keine Kristallstruktur verfügbar, so wurde mit Hilfe des Programms *GaussView*^[273] eine entsprechende Struktur erstellt. Die Strukturoptimierung wurde stets ohne Einschränkung der Symmetrie, also mit C₁-Symmetrie, gerechnet. Anschließend wurde anhand von Frequenzanalysen überprüft, ob es sich bei den optimierten Strukturen um Minima auf der jeweiligen Potentialhyperfläche handelt. Darüber hinaus wurden zur Simulation von UV/Vis-Spektren TDDFT (*engl: time-dependent density functional theory*) Rechnungen auf B3LYP/def2-SV(P)- und B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt. Hierbei wurden jeweils die 50 oder 100 energetisch niedrigsten Anregungen für jede irreduzible Darstellung berechnet.

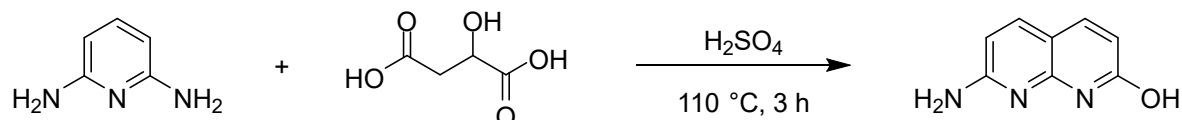
2 Verwendet wurde hauptsächlich *Turbomole* Version 7.1, aber auch frühere Versionen kamen zum Einsatz.

5.2 Synthesevorschriften

Einige der in dieser Arbeit hergestellten Ausgangsverbindungen waren bereits in der Literatur bekannt und wurden deshalb nicht vollständig charakterisiert, sondern meist nur mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert. Zusätzliche analytische Daten können in den angegebenen Literaturstellen gefunden werden.

5.2.1 Synthese von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin

7-Amino-1,8-naphthyridin-2-ol



Ansatz:

4.4 g	40.0 mmol	1.0 Äq.	2,6-Diaminopyridin
6.0 g	44.0 mmol	1.1 Äq.	Äpfelsäure (<i>rac.</i>)
20 ml			Schwefelsäure

Durchführung^{[216],[147]}:

4.4 g (40.0 mmol, 1 Äq.) 2,6-Diaminopyridin und 6.0 g (44.0 mmol, 1.1 Äq.) Äpfelsäure wurden in einem Schlenkcolben durchmischt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann über einen Zeitraum von 15 min Schwefelsäure zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun färbte. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch für 3 h auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach dem Erhitzen lag eine dunkelrote Lösung vor, die auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wurde. Anschließend erfolgte bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ die tropfenweise Zugabe von NH_3 (konz.) bis $\text{pH} = 9$. Der sich gebildete orange Feststoff wurde mittels Filtration separiert, mit H_2O (100 ml) und Et_2O (100 ml) gewaschen und an Luft getrocknet. Das Produkt wurde als oranger Feststoff (6.0 g, 37.2 mmol) mit einer Ausbeute von 93 % erhalten.

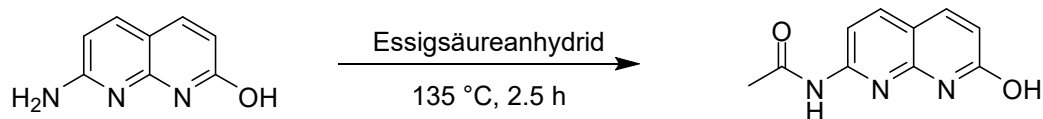
¹H-NMR (DMSO- d_6 , 200.13 MHz):

$\delta = 7.60$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.94$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.63 (s, 2 H, $-\text{NH}_2$), 6.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.47$ Hz, 1 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9.11$ Hz, 1 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$) ppm.³

Zusätzliche analytische Daten können den angegebenen Literaturstellen entnommen werden.

³ Das Signal für die Hydroxygruppe konnte nicht beobachtet werden. In der Literatur ist eine chemische Verschiebung von $\delta = 11.91$ ppm in DMSO- d_6 angegeben.^[216]

Synthese von 2-Acetamido-7-hydroxy-1,8-naphthyridin



Ansatz:

6.0 g 37.2 mmol 7-Amino-1,8-naphthyridin-2-ol

60 ml Essigsäureanhydrid

Durchführung^[215]:

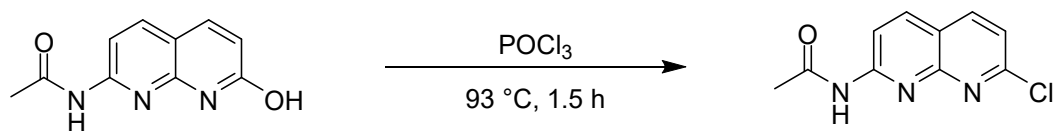
Zu 6.0 g (37.2 mmol) 7-Amino-1,8-naphthyridin-2-ol wurden 60 ml Essigsäureanhydrid gegeben. Die entstandene Suspension wurde für 2.5 h auf 135 °C unter Rückfluss erhitzt. Der dabei gebildete hellbraune Feststoff wurde bei RT mittels Filtration separiert und mit Et₂O (210 ml) gewaschen. Zur Entfernung von Lösungsmittelrückständen wurde das Produkt für 2 h bei 140 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt lag in einer Ausbeute von 75 % als hellbrauner Feststoff (5.66 g, 27.9 mmol) vor.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200.13 MHz):

δ = 10.51 (s, 1 H, -NH), 8.04 (d, ³J_{H-H} = 8.38 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 7.90 (d, ³J_{H-H} = 8.28 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 7.83 (d, ³J_{H-H} = 9.55 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 6.41 (d, ³J_{H-H} = 9.45 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 2.21 (s, 3 H, -CH₃) ppm.

Zusätzliche analytische Daten können der angegebenen Literaturstelle entnommen werden.

Synthese von 2-Acetamido-7-chloro-1,8-naphthyridin



Ansatz:

5.66 g	27.9 mmol	2-Acetamido-7-hydroxy-1,8-naphthyridin
100 ml		POCl ₃

Durchführung^[215]:

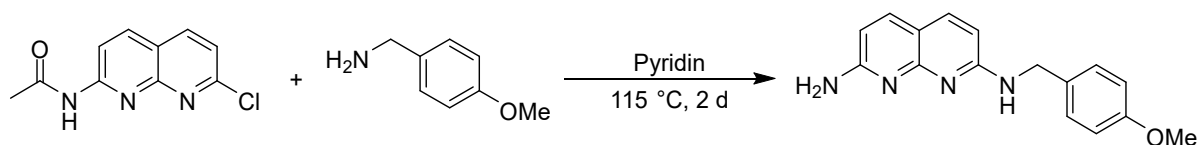
Zu 100 ml frisch destilliertem POCl₃ wurden 5.66 g (27.9 mmol) 2-Acetamido-7-hydroxy-1,8-naphthyridin gegeben. Die Suspension wurde für 1.5 h auf 93 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige POCl₃ unter vermindertem Druck bei 80-90 °C abdestilliert. Der erhaltene zähe dunkelbraune Feststoff wurde in so wenig wie möglich Eiswasser gelöst.⁴ Anschließend wurde die wässrige Lösung mit NH₃ (konz.) auf pH ≈ 8-9 gebracht, wobei ein brauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und für 2 d an Luft getrocknet. Das Produkt wurde mit CHCl₃ in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag das Produkt als hellbrauner Feststoff (2.44 g, 11.0 mmol) in einer Ausbeute von 40 % vor.⁵

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200.13 MHz):

δ = 11.10 (s, 1 H, -NH), 8.48-8.37 (m, 3 H, -CH_{ar}), 7.55 (d, ³J_{H-H} = 8.39 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 2.18 (s, 3 H, -CH₃) ppm.

Zusätzliche analytische Daten können der angegebenen Literaturstelle entnommen werden.

- Bei der Versuchswiederholung zeigte sich, dass sich der Feststoff sehr gut löst, wenn die Suspension mit Ultraschall behandelt wurde. Damit einher ging eine Steigerung der Ausbeute auf 63 %. Daher wurde die Versuchsvorschrift diesbezüglich modifiziert.
- Abweichend von der Literaturvorschrift wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet, da die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie abgeschätzte Verunreinigung unter 5 % lag.

Synthese von *N*-(4-Methoxybenzyl)-2,7-diamino-1,8-naphthyridin

Ansatz:

2.44 g	11.0 mmol	1 Äq.	2-Acetamido-7-chloro-1,8-naphthyridin
4.33 ml	32.9 mmol	3 Äq.	4-Methoxybenzylamin
42 ml			Pyridin

Durchführung^[217]:

Zu einem Gemisch aus 2.44 g (11.0 mmol, 1 Äq.) 2-Acetamido-7-chloro-1,8-naphthyridin und 4.33 ml (32.9 mmol, 3 Äq.) 4-Methoxybenzylamin wurden 42 ml Pyridin unter Argon-Atmosphäre zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 115 °C für 2 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 100 °C entfernt. Das erhaltene zähe, braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, Gradient von EtOAc zu EtOAc/CH₃OH 2:1).⁶ Dabei wurde das Produkt als gelbbrauner Feststoff (2.26 g, 8.1 mmol) in einer Ausbeute von 74 % erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200.13 MHz):

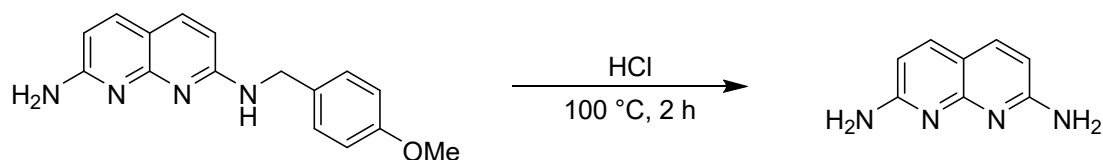
δ = 7.81 (d, ³J_{H-H} = 8.57 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 7.69 (d, ³J_{H-H} = 8.64 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 7.29 (d, ³J_{H-H} = 8.37 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 7.07 (s, 2H, -NH₂), 6.88 (d, ³J_{H-H} = 8.67 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 6.56 (d, ³J_{H-H} = 8.70 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 6.49 (d, ³J_{H-H} = 8.70 Hz, 1 H, -CH_{ar}), 4.52 (d, ³J_{H-H} = 5.49 Hz, 2 H, -CH₂-), 3.72 (s, 3 H, -OCH₃) ppm.⁷

Zusätzliche analytische Daten können der angegebenen Literaturstelle entnommen werden.

⁶ Auf die in der Literatur beschriebene Umkristallisation des Produkts im Anschluss an die säulenchromatographische Aufreinigung wurde verzichtet, da die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte Reinheit bereits zufriedenstellend war.

⁷ Das Signal für -NH- ist lediglich als Schulter des Signals bei 7.81 ppm zu sehen.

Synthese von 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin



Ansatz:

2.26 g 8.1 mmol *N*-(4-Methoxybenzyl)-2,7-diamino-1,8-naphthyridin

18 ml HCl (konz.)

Durchführung^[217]:

2.26 g (8.1 mmol) *N*-(4-Methoxybenzyl)-2,7-diamino-1,8-naphthyridin wurden in 18 ml HCl (konz.) gelöst und für 2 h unter Rückfluss bei 100 °C erhitzt. Danach wurde die Lösung im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und mit NaOH (25 %ig bzw. 1 M) neutralisiert. Bei der Neutralisation fiel ein hellgelber Feststoff aus. Die Suspension wurde nach Zugabe von 25 ml CH₂Cl₂ für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Feststoff mittels Filtration separiert, mit 25 ml CH₂Cl₂/H₂O (1:1) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt lag als hellgelber Feststoff (1.16 g, 7.1 mmol) in einer Ausbeute von 88 % vor.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200.13 MHz):

δ = 7.86 (d, ³J_{H-H} = 8.71 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 7.47 (s, 2H, -NH₂), 6.57 (d, ³J_{H-H} = 8.71 Hz, 2 H, -CH_{ar}) ppm.

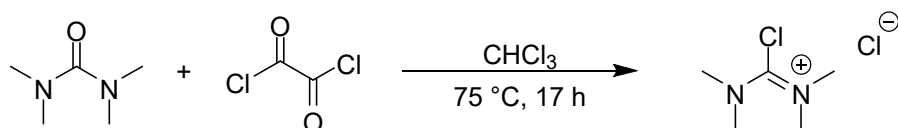
MS (ESI⁺, CH₃OH):

m/z = 161.3 ([M+H]⁺, 100 %).

Zusätzliche analytische Daten können der angegebenen Literaturstelle entnommen werden.

5.2.2 Synthese der aktivierten Harnstoffe

Synthese von 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid



Ansatz:

0.30 ml	2.43 mmol	1 Äq.	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff
1.04 ml	12.2 mmol	5 Äq.	Oxalylchlorid
7 ml			CHCl ₃

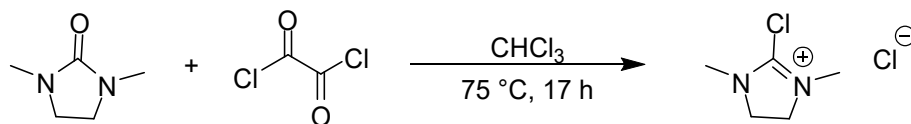
Durchführung^[35]:

0.30 ml (2.43 mmol, 1 Äq.) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff wurden in CHCl₃ vorgelegt und 1.04 ml (12.2 mmol, 5 Äq.) Oxalylchlorid rasch zugetropft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionslösung wurde für 17 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff dreimal mit jeweils 20 ml Et₂O gewaschen. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten und direkt weiter umgesetzt.

¹H-NMR (CD₃CN, 200.13 MHz):

δ = 3.29 (s, -CH₃) ppm.

Zusätzliche analytische Daten können der angegebenen Literaturstelle entnommen werden.

Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid

Ansatz:

0.68 ml	6.25 mmol	1.0 Äq.	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
2.64 ml	30.8 mmol	3.75 Äq.	Oxalylchlorid
7 ml			CHCl_3

Durchführung^[13]:

0.68 ml (6.25 mmol, 1.0 Äq.) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wurden in CHCl_3 vorgelegt und 2.64 ml (30.8 mmol, 3.75 Äq.) Oxalylchlorid rasch zugetropft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionslösung wurde für 17 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff dreimal mit jeweils 20 ml Et_2O gewaschen. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten und direkt weiter umgesetzt.

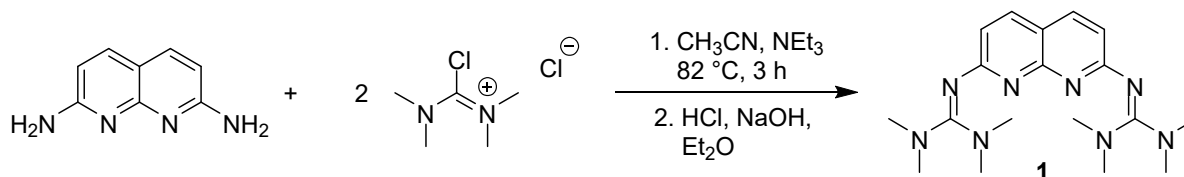
¹H-NMR (CD_3CN , 200.13 MHz):

$\delta = 3.96$ (s, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.13 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

Zusätzliche analytische Daten können der angegebenen Literaturstelle entnommen werden.

5.2.3 Synthese der Liganden

Synthese von 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**1**)



Ansatz:

115 mg	0.72 mmol	1.0 Äq.	2,7-Diamino-1,8-naphthyridin
416 mg	2.43 mmol	3.0 Äq.	2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid
0.80 ml	5.73 mmol	8.0 Äq.	NEt ₃
20 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

416 mg (2.43 mmol, 3.0 Äq) 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid wurden in 10 ml CH₃CN gelöst und zu einer Suspension von 115 mg (0.72 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin und 0.80 ml (5.73 mmol, 8.0 Äq.) Triethylamin in 10 ml CH₃CN zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch orange färbte. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 3 h bei 82 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein brauner Feststoff erhalten, der in 5 ml HCl (10 %ig) gelöst wurde. Die Lösung wurde solange mit NaOH (25 %ig) versetzt, bis ein gelber Feststoff ausfiel. Anschließend wurde dreimal mit jeweils 40 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, der durch Sublimation weiter aufgereinigt wurde. Das Produkt lag als gelber Feststoff (145 mg, 0.406 mmol) in einer Ausbeute von 57 % vor. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus CH₃CN bei RT erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN, 600.13 MHz):

$\delta = 7.72$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.45$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.48$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 2.73 (s, 24 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200.13 MHz):

$\delta = 7.67$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.39$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.32$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 2.77 (s, 24 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 150.90 MHz):

$\delta = 165.90$ (C_{ar}), 163.64 ($\text{C}_{\text{guanidin}}$), 158.27 (C_{ar}), 137.19 (C_{ar}), 116.11 (C_{ar}), 113.58 (C_{ar}), 40.12 ($-\text{CH}_3$) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2999$ (w), 2941 (w), 2887 (w), 1599 (s), 1558 (s), 1554 (s), 1538 (s), 1507 (s), 1491 (s), 1467 (s), 1421 (s), 1415 (s), 1406 (s), 1387 (s), 1361 (s), 1346 (s), 1301 (m), 1265 (w), 1219 (m), 1149 (s), 1124 (m), 1070 (w), 1059 (w), 1043 (w), 1020 (s), 918 (w), 860 (s), 828 (m), 813 (m), 788 (m), 780 (m), 723 (m), 705 (m), 622 (m), 582 (m), 559 (w), 508 (w), 448 (w), 412 (m) cm^{-1} .

MS (ESI⁺, CH₃OH):

$m/z = 356.4$ ([M+H]⁺, 100 %).

UV/Vis (CH₃OH, $c = 2.0 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 228 (34439), 260 (39007), 378 (32754) nm.

UV/Vis (CH₃CN, $c = 2.0 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 235 (26337), 264 (32736), 373 (28408) nm.

Fluoreszenz (CH_3OH , $\lambda_{\text{ex.}} = 378 \text{ nm}$):

$\lambda = 404 \text{ nm}$.

Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 373 \text{ nm}$):

$\lambda = 404, 424 \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{375 \text{ nm}} (\text{CH}_3\text{OH}) = 0.17 \pm 0.03$.

$\phi_{375 \text{ nm}} (\text{CH}_3\text{CN}) = 0.11 \pm 0.02$.

CV (CH_2Cl_2):

$E_{\text{ox}} = 0.38, 0.67 \text{ V}$.

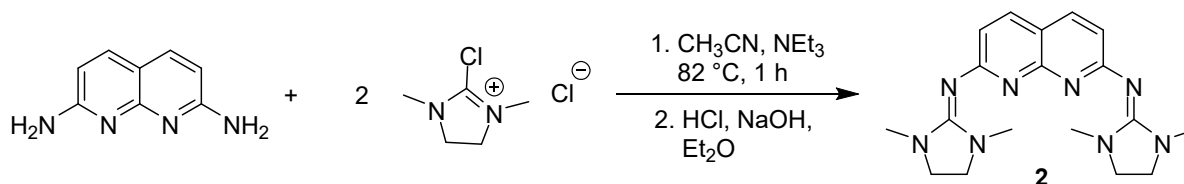
CV (CH_3CN):

$E_{\text{ox}} = 0.44, 0.61 \text{ V}$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_8$, $M_w = 356.48 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 60.65, H 7.92, N 31.43;

gef.: C 60.50, H 7.69, N 31.32.

Synthese von 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin (**2**)

Ansatz:

240 mg	1.51 mmol	1.0 Äq.	2,7-Diamino-1,8-naphthyridin
1.057 g	6.25 mmol	4.0 Äq.	2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazoliumchlorid
1.91 ml	13.8 mmol	9.1 Äq.	NEt ₃
20 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

1.057 g (6.25 mmol, 4.0 Äq) 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid wurden in 20 ml CH₃CN gelöst und dann 240 mg (1.51 mmol, 1.0 eq) 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin und 1.91 ml (13.8 mmol, 9.1 Äq.) Triethylamin zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch braun färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 82 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde ein brauner Feststoff erhalten, der in 5 ml HCl (10 %ig) gelöst wurde. Die Lösung wurde solange mit NaOH (25 %ig) versetzt, bis ein gelber Feststoff ausfiel. Anschließend wurde dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, der mit wenig, kaltem Acetonitril gewaschen wurde. Das Produkt (259 mg, 0.74 mmol) wurde in einer Ausbeute von 49 % erhalten. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus CH₃CN bei Raumtemperatur erhalten werden.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 600.13 MHz):

δ = 7.61 (d, ³J_{H-H} = 8.19 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 6.66 (d, ³J_{H-H} = 8.62 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 3.46 (s, 8 H, -CH₂₋), 2.73 (s, 12 H, -CH₃) ppm.

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

$\delta = 163.49$ (C_{ar}), 159.46 ($\text{C}_{\text{guanidin}}$), 157.19 (C_{ar}), 136.32 (C_{ar}), 115.88 (C_{ar}), 112.67 (C_{ar}), 48.61 ($-\text{CH}_2-$), 34.99 ($-\text{CH}_3$) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3049$ (w), 2932 (m), 2864 (m), 1631 (s), 1588 (s), 1555 (s), 1495 (s), 1474 (s), 1445 (s), 1409 (s), 1377 (s), 1340 (s), 1287 (s), 1233 (m), 1174 (w), 1127 (m), 1076 (w), 1032 (s), 972 (s), 852 (s), 803 (s), 783 (m), 748 (m), 696 (s), 631 (m), 592 (m), 545 (m), 512 (m), 476 (m), 437 (m) cm^{-1} .

MS (ESI^+ , CH_3OH):

$m/z = 353.4$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

UV/Vis (CH_3OH , $c = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 210 (23347), 233 (24132), 249 (24735), 260 (24974), 384 (28109) nm.

UV/Vis (CH_3CN , $c = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 215 (15221), 267 (19774), 381 (17878) nm.

Fluoreszenz (CH_3OH , $\lambda_{\text{ex.}} = 384 \text{ nm}$):

$\lambda = 403, 423 \text{ nm}$.

Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 381 \text{ nm}$):

$\lambda = 401, 421 \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$$\phi_{375\text{ nm}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.26 \pm 0.02.$$

$$\phi_{375\text{ nm}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.18 \pm 0.02.$$

CV (CH₂Cl₂):

$$E_{\text{ox}} = 0.23, 0.63\text{ V}.$$

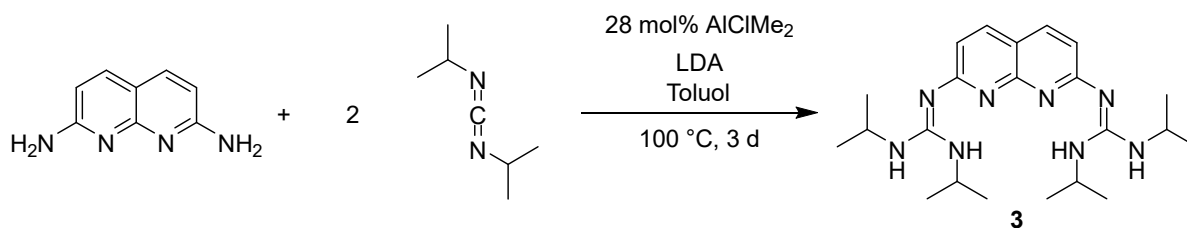
CV (CH₃CN):

$$E_{\text{ox}} = 0.26, 0.64\text{ V}.$$

Elementaranalyse (C₁₈H₂₄N₈, M_w = 352.45 g mol⁻¹, %):

ber.: C 61.34, H 6.86, N 31.79;

gef.: C 60.88, H 7.00, N 31.70.

Synthese von 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (**3**)

Ansatz:

400 mg	2.48 mmol	1.0 Äq.	2,7-Diamino-1,8-naphthyridin
2.10 ml	4.20 mmol	1.7 Äq	Lithiumdiisopropylamid (LDA) (2.0 M in Hexan)
1.90 ml	11.8 mmol	4.8 Äq.	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
0.70 ml	0.70 mmol	28 mol%	AlClMe ₂ (1.0 M in Hexan)
250 ml			Toluol

Durchführung:

400 mg (2.48 mmol, 1.0 Äq.) 2,7-Diamino-1,8-naphthyridin wurden in 250 ml Toluol suspendiert. Zur Suspension wurden 2.10 ml (4.20 mmol, 1.7 Äq.) einer 2.0 M Lösung Lithiumdiisopropylamid in Hexan gegeben. Anschließend wurden 1.90 ml (11.78 mmol, 4.8 Äq.) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid und 0.70 ml (0.70 mmol, 28 mol%) einer 1.0 M AlClMe₂-Lösung in Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei 100 °C gerührt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv gelborange und ein brauner Niederschlag bildete sich. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, Gradient von EtOAc nach EtOAc/MeOH 2:1). Das Produkt (0.640 mg, 1.55 mmol) lag als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 63 % vor.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 600.13 MHz):

δ = 7.59 (d, ³J_{H-H} = 8.51 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 6.70 (d, ³J_{H-H} = 8.43 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 3.99 (sept, 4 H, -CH-), 1.28 (d, ³J_{H-H} = 6.42 Hz, 24 H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 150.90 MHz):

δ = 165.03 (C_{ar}), 154.62 (C_{guanidin}), 154.50 (C_{ar}), 136.06 (C_{ar}), 119.03 (C_{ar}), 112.83 (C_{ar}), 43.06 (-CH-), 23.74 (-CH₃) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3436 (w), 3346 (w), 2971 (w), 2933 (w), 2875 (w), 1624 (s), 1603 (s), 1560 (s), 1506 (s), 1494 (s), 1465 (m), 1437 (m), 1399 (s), 1366 (m), 1341 (s), 1305 (w), 1287 (w), 1268 (w), 1239 (w), 1210 (w), 1175 (s), 1126 (s), 1070 (m), 1037 (w), 979 (w), 955 (w), 923 (w), 865 (w), 847 (s), 806 (s), 750 (w), 701 (w), 690 (w), 668 (w), 649 (m), 638 (w), 599 (w), 554 (w), 526 (w), 502 (w), 488 (w), 473 (w), 419 (w) cm⁻¹.

MS (HR-ESI⁺, CH₃OH):

m/z = 413.31348 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/Vis (CH₃OH, c = 2.0·10⁻⁵ mol l⁻¹, d = 1.0 cm):

λ (ε, L mol⁻¹ cm⁻¹) = 257 (36597), 294 (16864), 378 (30170), 392 (35329) nm.

UV/Vis (CH₃CN, c = 2.0·10⁻⁵ mol l⁻¹, d = 1.0 cm):

λ (ε, L mol⁻¹ cm⁻¹) = 261 (39515), 298 (21664), 379 (36289), 389 (29867), 399 (50206) nm.

UV/Vis (CH₂Cl₂, c = 2.0·10⁻⁵ mol l⁻¹, d = 1.0 cm):

λ (ε, L mol⁻¹ cm⁻¹) = 252 (28616), 296 (16978), 379 (29016), 389 (28313), 400 (33612) nm.

UV/Vis (Et₂O, c = 2.0·10⁻⁵ mol l⁻¹, d = 1.0 cm):

λ (ε, L mol⁻¹ cm⁻¹) = 262 (23292), 299 (14100), 358 (9621), 368 (11798), 377 (23867), 386 (17804), 399 (35864) nm.

Fluoreszenz (CH₃OH, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 392 nm):

λ = 410, 430 nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 399 nm):

λ = 410, 428 nm.

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 379 nm):

λ = 429 nm.

Fluoreszenz (Et₂O, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 377 nm):

λ = 402, 412, 424, 428 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{375 \text{ nm}}$ (CH₃OH) = 0.27 ± 0.03.

CV (CH₂Cl₂):

E_{ox} = 0.38, 0.73 V.

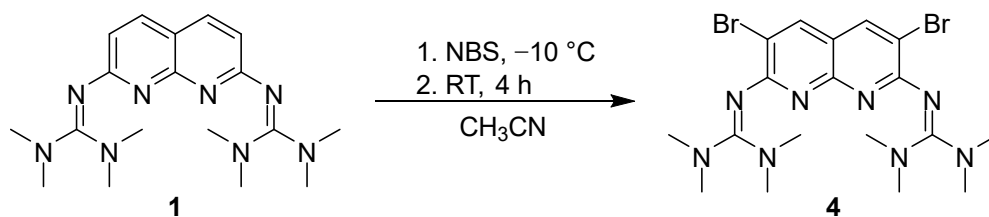
CV (CH₃CN):

E_{ox} = 0.39, 0.95 V.

Elementaranalyse (C₂₂H₃₆N₈, M_w = 412.59 g mol⁻¹, %):

ber.: C 64.05, H 8.80, N 27.15;

gef.: C 63.42, H 8.14, N 25.26.

Synthese von 3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (**4**)

Ansatz:

151.5 mg	0.42 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 1
154.4 mg	0.86 mmol	2.05 Äq.	<i>N</i> -Bromsuccinimid (NBS)
32 ml			CH_3CN

Durchführung:

151.5 mg (0.42 mmol, 1.0 Äq.) **1** wurden in 20 ml CH_3CN gelöst und mittels Kältemischung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend erfolgte die portionsweise Zugabe einer Lösung von 154.4 mg (0.86 mmol, 2.05 Äq.) NBS in 12 ml CH_3CN bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Dauer: 1 h). Nach beendeter Zugabe wurde für 30 min bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor die Kältemischung entfernt und bei Raumtemperatur für 4 h weitergerührt wurde. Die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich dabei gelbbraunlich. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene gelbbraune Feststoff in 4 ml H_2O gelöst. Die Lösung wurde mit 5 Tropfen NaOH (25 %ig) versetzt und anschließend erfolgte die Extraktion des Produkts mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2CO_3 getrocknet und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt lag als gelbbrauner Feststoff (146 mg, 0.28 mmol) in einer Ausbeute von 68 % vor. Durch Abdampfen einer CH_2Cl_2 /Hexan-Lösung bei Raumtemperatur konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

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

$\delta = 7.89$ (s, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 2.75 (s, 24 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 150.90 MHz):

δ = 165.06 (C_{ar}), 162.13 (C_{guanidin}), 156.12 (C_{ar}), 138.63 (C_{ar}), 115.79 (C_{ar}), 111.53 (C_{ar}), 40.13 (-CH₃) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2943 (w), 2876 (w), 1540 (s), 1456 (s), 1437 (s), 1412 (s), 1390 (s), 1353 (s), 1308 (w), 1231 (w), 1212 (w), 1185 (m), 1154 (s), 1105 (w), 1063 (w), 1030 (s), 917 (m), 851 (m), 800 (m), 789 (m), 722 (s), 599 (s), 569 (w), 502 (w), 456 (m) cm⁻¹.

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 515.1032 ([M+H]⁺, 100 %).

UV/Vis (CH₃OH, $c = 2.2 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 209 (31262), 262 (30539), 387 (24606) nm.

UV/Vis (CH₃CN, $c = 2.2 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 216 (27005), 267 (23275), 396 (19472) nm.

UV/Vis (CH₂Cl₂, $c = 2.2 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 268 (24524), 305 (10839), 401 (21707) nm.

UV/Vis (Et₂O, $c = 2.0 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 217 (25496), 268 (27218), 395 (22515) nm.

Fluoreszenz (CH₃OH, $\lambda_{\text{ex.}} = 387$ nm):

$\lambda = 418$ nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 396 nm):

λ = 444 nm.

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 401 nm):

λ = 420, 460 nm.

Fluoreszenz (Et₂O, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 395 nm):

λ = 417, 436 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{395 \text{ nm}}$ (CH₃OH) = 0.15 ± 0.02.

$\phi_{395 \text{ nm}}$ (CH₃CN) = 0.12 ± 0.02.

CV (CH₂Cl₂):

E_{ox} = 0.45 V.

E_{red} = 0.34 V.

Elementaranalyse (C₁₈H₂₆Br₂N₈·0.5 CH₂Cl₂, M_w = 514.27 g mol⁻¹, %):

ber.: C 39.91, H 4.89, N 20.13;

gef.: C 39.23, H 4.74, N 19.67.

5.2.4 Synthese der Komplexe

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$



Ansatz:

103 mg	0.29 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 1
182 mg	0.58 mmol	2.0 Äq.	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$
12 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

103 mg (0.29 mmol, 1.0 Äq.) **1** wurden in 12 ml CH₃CN gelöst und zu einer Lösung von 182 mg (0.58 mmol, 2.0 Äq.) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ in 5 ml CH₃CN gegeben, wobei sich die Lösung gelborange färbte. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dabei wurde ein gelber Feststoff erhalten, der in CH₂Cl₂ gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur über Nacht gelbe Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde abfiltriert und die Kristalle mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen. Das Produkt lag als gelbe Kristalle (92 mg, 0.07 mmol) in einer Ausbeute von 46 % vor.

¹H-NMR (CD₃CN, 399.89 MHz):

δ = 8.03 (d, ³J_{H-H} = 8.60 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 6.55 (d, ³J_{H-H} = 8.60 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 2.99 (s, 48 H, -CH₃), 1.96 (s, 6 H, CH₃CN) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100.55 MHz):

$\delta = 166.46$ (C_{ar}), 165.52 ($\text{C}_{\text{guanidin}}$), 154.70 (C_{ar}), 140.44 (C_{ar}), 114.47 (C_{ar}), 114.34 (C_{ar}), 40.94 ($-\text{CH}_3$) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2948$ (w), 1624 (m), 1617 (m), 1609 (m), 1507 (m), 1457 (m), 1473 (m), 1406 (m), 1350 (m), 1297 (m), 1230 (m), 1168 (m), 1054 (s), 861 (w), 849 (w), 832 (w), 791 (w), 732 (w), 678 (w), 519 (w), 503 (w) cm^{-1} .

MS (FAB^+ , NBA):

$m/z = 1226.8$ ($[\text{M}-2\text{CH}_3\text{CN}-\text{BF}_4]^+$, 15 %).

UV/Vis (CH_3CN , $c = 3.0 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} , $d = 1.0$ cm):

λ (ϵ , L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) = 208 (121597), 384 (68717), 399 (61729) nm.

Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 384$ nm):

$\lambda = 446$ nm.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{399 \text{ nm}} (\text{CH}_3\text{CN}) = 0.15 \pm 0.02$.

CV (CH_3CN , Vorschubgeschwindigkeit: 500 mV s $^{-1}$):

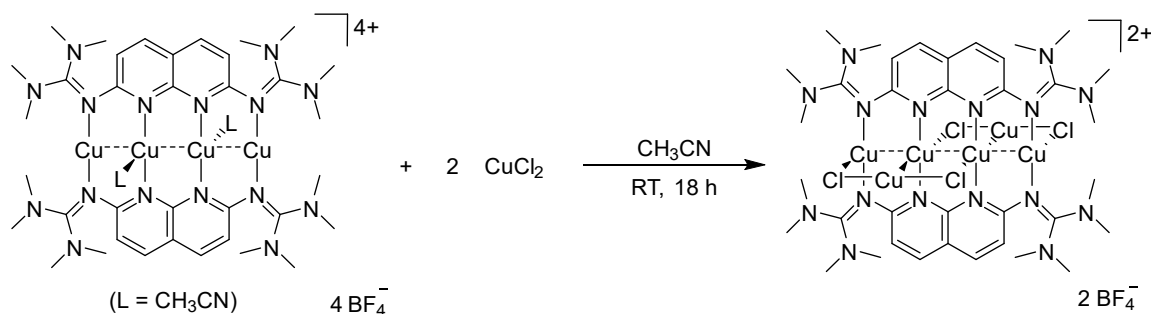
$E_{\text{ox}} = -0.71$ V, -0.54 V, 0.33 V.

$E_{\text{red}} = -1.07$ V, -0.69 V.

Elementaranalyse ($C_{40}H_{62}B_4Cu_4F_{16}N_{16}$, $M_w = 1566.31 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 32.21, H 4.28, N 16.10;

gef.: C 31.96, H 4.28, N 16.68.

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ 

Ansatz:

64.2 mg	0.05 mmol	1.0 Äq.	$[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
12.3 mg	0.09 mmol	2.0 Äq.	CuCl_2
5 ml			CH_3CN

Durchführung:

Zu einer Mischung von 64.2 mg (0.05 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und 12.3 mg (0.09 mmol, 2.0 Äq.) CuCl_2 wurden 5 ml CH_3CN zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein gelbbrauner Feststoff erhalten, der dann mit CH_2Cl_2 (2 x 4 ml) extrahiert wurde. Aus dieser Lösung wurden nach 2 d gelbe Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug 40 % (25.7 mg, 0.02 mmol).

 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 199.87 MHz)⁸:

$\delta = 8.29$ (s, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 7.12 (s, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 3.05 (s, 48 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2925$ (w), 2873 (w), 2856 (w), 1610 (m), 1592 (m), 1559 (m), 1507 (m), 1472 (m), 1407 (m), 1350 (m), 1301 (m), 1246 (m), 1228 (m), 1210 (m), 1154 (m), 1057 (s), 1034 (s), 851 (m), 801 (m), 557 (w), 527 (w), 520 (s), 503 (w) cm^{-1} .

⁸ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

$m/z = 925.3494$ ($[(\mathbf{1})_2 + 2\text{Cu} + \text{BF}_4]^+$, 3 %), 775.41649 ($[(\mathbf{1})_2 + \text{Cu}]^+$, 1 %), 616.9678 ($[\mathbf{1} + 2\text{Cu} + \text{CuCl}]^+$, 2 %), 517.0712 ($[\mathbf{1} + \text{Cu} + \text{CuCl}]^+$, 8 %), 455.1494 ($[\mathbf{1} + \text{CuCl} + \text{H}]^+$, 26 %), 419.1727 ($[(\mathbf{1})_2 + 2\text{Cu}]^{2+}$, 7 %), 357.2509 ($[\mathbf{1} + \text{H}]^+$, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 209 (83105), 380 (29218), 399 (25861) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 380 \text{ nm}$):

$\lambda = 456 \text{ nm}$.

CV (CH₃CN, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV s^{-1}):

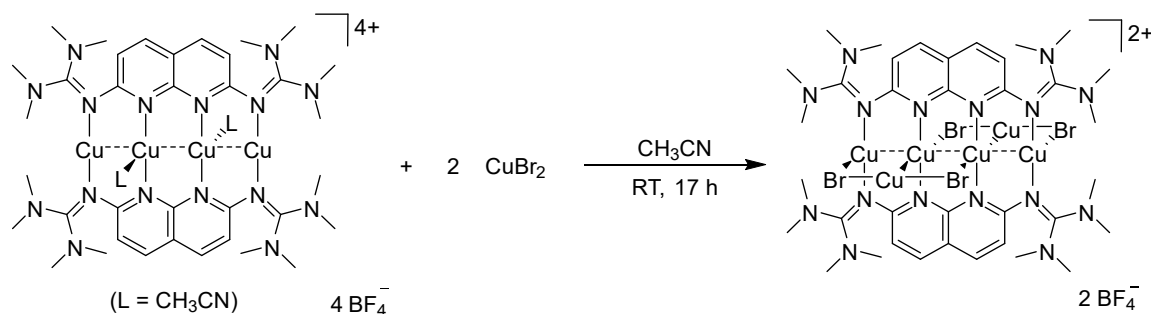
$E_{\text{ox}} = -0.55 \text{ V}, 0.20 \text{ V}$.

$E_{\text{red}} = -1.35 \text{ V}, -0.60 \text{ V}$.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₆B₂Cl₄Cu₆F₈N₁₆, $M_w = 1143.31 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 30.67, H 4.00, N 15.90;

gef.: C 30.68, H 4.38, N 16.11.

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ 

Ansatz:

25.0 mg	0.02 mmol	1.0 Äq.	$[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
8.0 mg	0.04 mmol	2.0 Äq.	CuBr_2
2.5 ml			CH_3CN

Durchführung:

25.0 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ wurden in 2.5 ml CH_3CN gelöst und dann 8.0 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) CuCl_2 zugegeben, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung rotbraun verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein gelbbrauner Feststoff erhalten. Dieser wurde dann in CH_2Cl_2 gelöst, wobei ein unlöslicher heller Feststoff zurückblieb. Die Lösung wurde abfiltriert und bei Raumtemperatur gelagert. Nach 1 d wurden daraus gelbe Kristalle erhalten, deren Struktur leider nicht mittels Röntgenkristallographie gelöst werden konnte. Das Produkt lag als gelbe Kristalle in einer Ausbeute von 31 % (9.0 mg, 5.5 μmol) vor.

 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 199.87 MHz)⁹:

$\delta = 8.27$ (s, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 7.12 (s, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 3.05 (s, 48 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

⁹ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 1653 (m), 1648 (m), 1595 (m), 1508 (m), 1473 (m), 1409 (m), 1349 (m), 1300 (m), 1260 (w), 1229 (w), 1170 (m), 1148 (m), 1068 (s), 1058 (s), 904 (w), 853 (m), 802 (m), 764 (w), 678 (w), 603 (w), 557 (w), 521 (w), 504 (w) cm^{-1} .

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 1063.1113 ([**1**]₂+2Cu+CuBr₂)⁺, 10 %), 501.0976 ([**1**+Cu+Br+H]⁺, 89 %), 357.2515 ([**1**+H]⁺, 31 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 0.2 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 207 (86621), 384 (33585), 401 (34388) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 384 \text{ nm}$):

$\lambda = 444 \text{ nm}$.

CV (CH₃CN, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV s^{-1}):

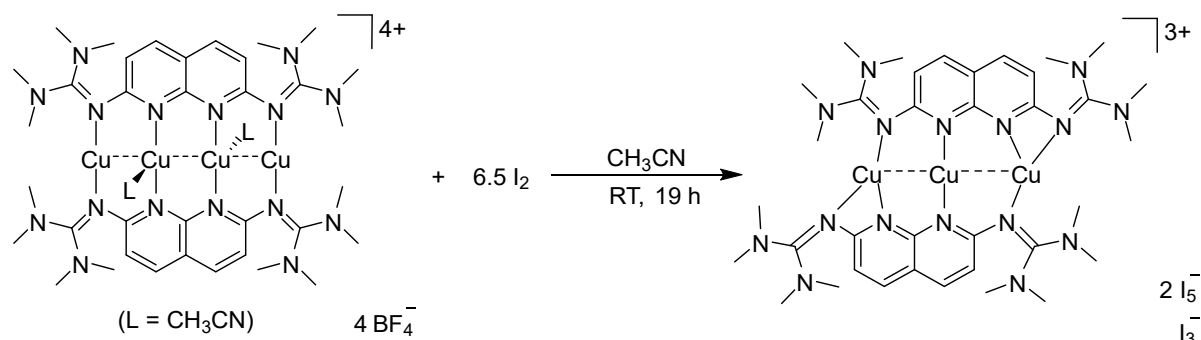
$E_{\text{ox}} = -0.61 \text{ V}, 0.23 \text{ V}$.

$E_{\text{red}} = -1.15 \text{ V}$.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₆B₂Br₄Cu₆F₈N₁₆·2CH₂Cl₂, $M_w = 1757.31 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 25.97, H 3.44, N 12.75;

gef.: C 25.09, H 3.86, N 12.38.

Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$ 

Ansatz:

50.8 mg	0.04 mmol	1.0 Äq.	[Cu ₄ (1) ₂](BF ₄) ₄ ·2 CH ₃ CN
46.2 mg	0.18 mmol	5.0 Äq.	Iod
14 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

Eine Lösung von 46.2 mg (0.18 mmol, 5.0 Äq) elementarem Iod in 4 ml CH₃CN wurde zu einer Lösung von 50.8 mg (0.04 mmol, 1.0 Äq) [Cu₄(**1**)₂](BF₄)₄·2 CH₃CN in 10 ml CH₃CN gegeben. Die nach Iod-Zugabe rötlich gefärbte Lösung wurde für 19 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese sich braun färbte. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein brauner Feststoff erhalten, aus dem mit CH₂Cl₂ das Produkt extrahiert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag das Produkt als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 35 % (17.1 mg, 0.01 mmol) vor. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer CH₃CN-Lösung gewonnen werden.

¹H-NMR (CD₃CN, 200.13 MHz)¹⁰:

δ = 8.28 (d, ³J_{H-H} = 8.76 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 7.12 (d, ³J_{H-H} = 8.76 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 3.04 (s, 48 H, -CH₃) ppm.

¹⁰ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2928 (w), 2856 (w), 2814 (w), 1654 (m), 1648 (m), 1617 (m), 1595 (m), 1540 (m), 1508 (m), 1468 (m), 1420 (m), 1406 (m), 1379 (w), 1344 (m), 1331 (m), 1301 (m), 1248 (m), 1230 (m), 1170 (m), 1144 (s), 1056 (s), 1037 (s), 924 (w), 902 (w), 850 (s), 801 (m), 764 (m), 677 (m), 623 (m), 604 (m), 558 (m), 521 (s), 451 (w) cm^{-1} .

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 736.91895([1+2Cu+2I+H]⁺, 3 %), 547.08483 ([1+Cu+I+H]²⁺, 11 %), 357.25080 ([1+H]⁺, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 231 (138239), 290 (73823), 348 (68867), 370 (61571), 387 (64102), 412 (50417) nm.

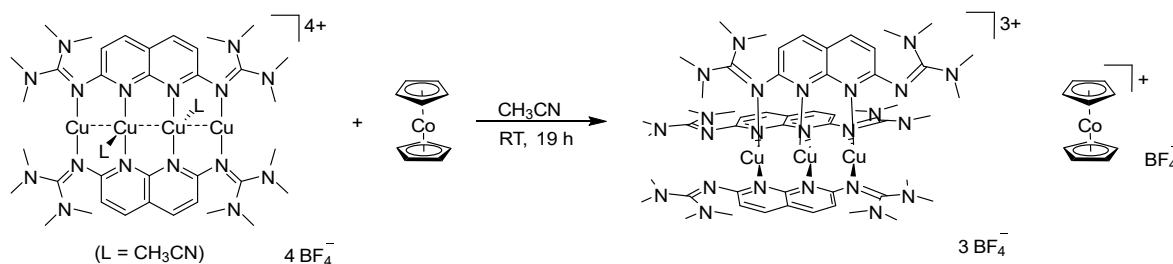
Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 387 \text{ nm}$):

$\lambda = 450 \text{ nm}$.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₆Cu₃I₁₃N₁₆, $M_w = 2553.35 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 16.93, H 2.21, N 8.78;

gef.: C 16.72, H 2.18, N 8.46.

Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3 \cdot [\text{CoCp}_2](\text{BF}_4)_2$ 

Ansatz:

47.0 mg	0.03 mmol	1.0 Äq.	$[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
12.7 mg	0.07 mmol	2.0 Äq.	Cobaltocen
14 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

47.0 mg (0.03 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und 12.7 mg (0.07 mmol, 2.0 Äq.) Cobaltocen wurden in 14 ml CH₃CN gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel ein schwarzer Feststoff aus, der im Anschluss abfiltriert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag das Produkt als gelber Feststoff (37.4 mg, 0.02 mmol) in einer Ausbeute von 57 % vor. Aus einer Lösung in CH₃CN/Et₂O konnten Kristalle bei -20 °C erhalten werden.

¹H-NMR (CD₃CN, 200.13 MHz):

$\delta = 7.89$ (d, ³J_{H-H} = 8.41 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 6.43 (d, ³J_{H-H} = 8.41 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 2.76 (s, 48 H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 150.90 MHz):

$\delta = 165.86$ (C_{ar}), 164.81 (C_{guanidin}), 154.60 (C_{ar}), 139.00 (C_{ar}), 115.72 (C_{ar}), 114.47 (C_{ar}), 40.54 (-CH₃) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3118 (w), 2956 (w), 2939 (w), 2801 (w), 1610 (s), 1544 (s), 1502 (s), 1473 (s), 1421 (s), 1405 (s), 1349 (s), 1336 (s), 1284 (s), 1262 (m), 1231 (m), 1215 (m), 1157 (s), 1054 (s), 1036 (s), 915 (w), 869 (m), 852 (m), 804 (s), 772 (m), 720 (m), 702 (m), 674 (m), 650 (w), 642 (w), 588 (m), 554 (m), 520 (m), 464 (m), 437 (m) cm^{-1} .

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 1077.27937 ($[(\mathbf{1})_2+3\text{Cu}+2\text{BF}_4]^+$, 6 %), 925.34915 ($[(\mathbf{1})_2+2\text{Cu}+\text{BF}_4]^+$, 22 %), 775.41649 ($[(\mathbf{1})_2+\text{Cu}]^+$, 52 %), 419.17269 ($[(\mathbf{1})_2+2\text{Cu}]^{2+}$, 32 %), 357.25093 ($[\mathbf{1}+\text{H}]^+$, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 224 (65836), 262 (77063), 384 (59817) nm.

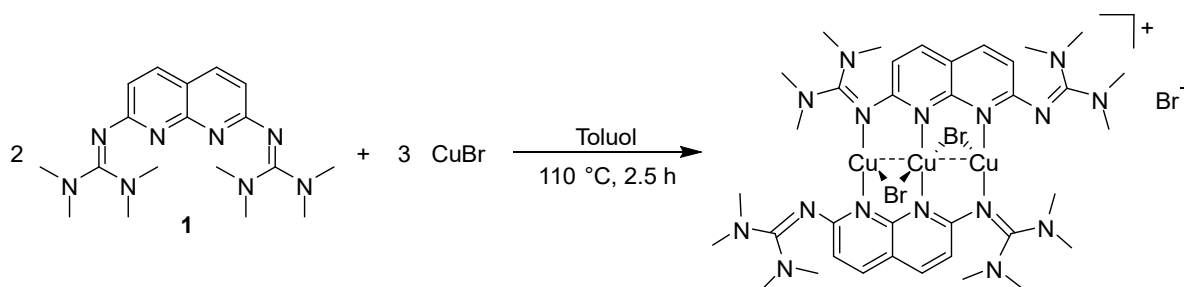
Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 384 \text{ nm}$):

$\lambda = 456 \text{ nm}$.

Elementaranalyse (C₅₄H₈₄B₃Cu₃F₁₂N₂₄·[CoCp₂]BF₄, $M_w = 1796.41 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 42.79, H 5.27, N 18.71;

gef.: C 41.19, H 5.31, N 17.96.

Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ 

Ansatz:

32.2 mg	0.09 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 1
26.0 mg	0.18 mmol	2.0 Äq.	CuBr
7 ml			Toluol

Durchführung:

32.2 mg (0.09 mmol, 1.0 Äq.) **1** und 26.0 mg (0.18 mmol, 2.0 Äq.) CuBr wurden in 7 ml Toluol suspendiert und anschließend für 2.5 h auf 110 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre von dem sich bildenden Niederschlag abfiltriert. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, so dass das Produkt als oranger Feststoff vorlag. Dieser wurde mit wenig Et₂O gewaschen. Die Ausbeute betrug 54 % (27.9 mg, 0.02 mmol). Aus einer Lösung in CH₂Cl₂ konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200.13 MHz)¹¹:

δ = 7.75 (d, ³J_{H-H} = 8.52 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 6.55 (d, ³J_{H-H} = 8.56 Hz, 4 H, -CH_{ar}), 2.87 (s, 48 H, -CH₃) ppm.

¹¹ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2933 (m), 2871 (m), 2801 (m), 1611 (s), 1577 (s), 1540 (s), 1517 (m), 1500 (m), 1469 (m), 1420 (m), 1403 (m), 1350 (m), 1340 (m), 1230 (m), 1217 (m), 1155 (m), 1110 (s), 1065 (m), 1038 (m), 1006 (m), 961 (m), 914 (m), 848 (s), 794 (m), 776 (m), 718 (m), 700 (m), 675 (m), 594 (m), 556 (w), 503 (m), 430 (m) cm^{-1} .

MS (ESI⁺, CH₂Cl₂):

m/z = 1068.73([M-2Br]⁺, 6 %), 419.39 ([**1**]₂+2Cu)²⁺, 29 %), 357.25 ([**1**+H]⁺, 100 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 205 (96842), 262 (48353), 384 (54639), 401 (52723) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 384 \text{ nm}$):

$\lambda = 446 \text{ nm}$.

CV (CH₃CN):

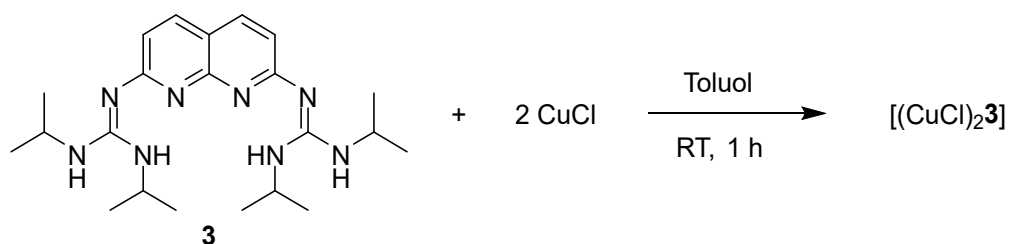
$E_{\text{ox}} = -0.78 \text{ V}, -0.34 \text{ V}, 0.15 \text{ V}, 0.76 \text{ V}$.

$E_{\text{red}} = -1.34 \text{ V}, -0.63 \text{ V}, 0.27 \text{ V}, 0.46 \text{ V}$.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₆Br₃Cu₃N₁₆, $M_w = 1143.31 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 37.82, H 4.94, N 19.60;

gef.: C 38.67, H 5.28, N 20.65.

Synthese von $[(\text{CuCl})_2\mathbf{3}]$ 

Ansatz:

31.5 mg	0.08 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(<i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin 3
14.8 mg	0.15 mmol	1.96 Äq.	CuCl
8 ml			Toluol

Durchführung:

Zu einer Suspension von 14.8 mg (0.15 mmol, 1.96 Äq.) CuCl in 8 ml Toluol wurden 31.5 mg (0.08 mmol, 1.0 Äq.) **3** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, sodass sich das CuCl vollständig löste. Nach beendeter Reaktion lag eine orange Lösung vor, aus der bei Raumtemperatur über Nacht ein oranger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde isoliert und mit 3 x 5 ml Et₂O gewaschen. Das Produkt lag als oranger Feststoff (25.7 mg, 0.04 mmol) in einer Ausbeute von 55 % vor. Aus einer Lösung in CH₂Cl₂ konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

¹H-NMR (CD₃CN, 200.13 MHz)¹²:

δ = 7.69 (d, ³J_{H-H} = 8.31 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 6.68 (d, ³J_{H-H} = 8.31 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 4.02 (m, 4 H, -CH-), 1.25 (d, ³J_{H-H} = 6.22 Hz, 24 H, -CH₃) ppm.

MS (FAB⁺):

m/z = 573.17 ($[\mathbf{3} + \text{Cu}_2\text{Cl}]^+$, 40 %).

¹² Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3274 (w), 2973 (w), 2934 (w), 2872 (w), 1602 (m), 1577 (m), 1570 (m), 1560 (m), 1556 (m), 1507 (s), 1461 (m), 1438 (m), 1411 (m), 1381 (m), 1374 (m), 1343 (m), 1233 (m), 1154 (s), 1128 (w), 1109 (w), 1015 (w), 962 (w), 830 (w), 783 (w), 705 (w), 555 (w), 503 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CH_3CN , $c = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 261 (84034), 299 (44885), 379 (75014), 389 (62736), 399 (105331) nm.

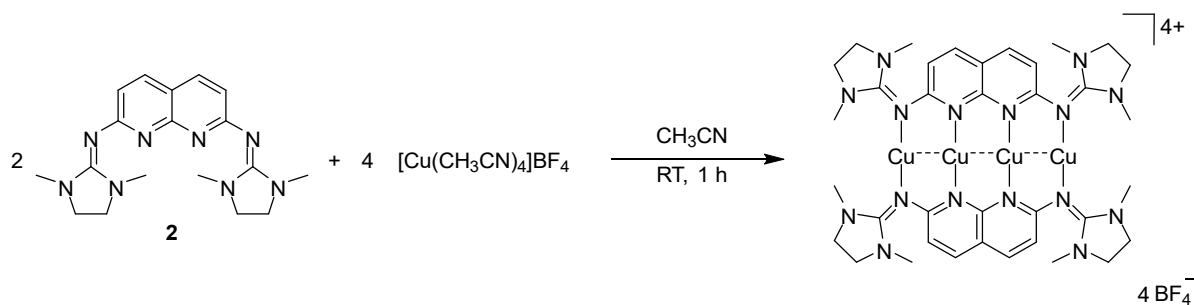
Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 379 \text{ nm}$):

$\lambda = 407, 428 \text{ nm}$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8$, $M_w = 610.58 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 43.28, H 5.94, N 18.35;

gef.: C 42.99, H 6.23, N 18.50.

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$ 

Ansatz:

40 mg	0.11 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(<i>N,N'</i> -dimethylethylenguanidino)-1,8-naphthyridin 2
71.5 mg	0.23 mmol	2.0 Äq.	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$
10 ml			CH_3CN

Durchführung:

71.5 mg (0.58 mmol, 2.0 Äq.) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in 5 ml CH_3CN wurden in 5 ml CH_3CN gelöst und zu einer Lösung von 40 mg (0.11 mmol, 1.0 Äq.) **2** in 5 ml CH_3CN gegeben, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dabei wurde ein gelber Feststoff erhalten, der in CH_2Cl_2 gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur über Nacht gelbe Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde abfiltriert und die Kristalle mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Das Produkt lag als gelbe Kristalle (71 mg, 0.05 mmol) in einer Ausbeute von 48 % vor.

 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 399.89 MHz):

$\delta = 7.88$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.60$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.80$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 3.72 (s, 16 H, $-\text{CH}_2-$), 2.87 (s, 24 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

5 Experimenteller Teil

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

$\delta = 168.5$ (C_{ar}), 165.3 ($\text{C}_{\text{guanidin}}$), 159.4 (C_{ar}), 139.4 (C_{ar}), 114.1 (C_{ar}), 109.6 (C_{ar}), 48.6 ($-\text{CH}_2-$), 34.4 ($-\text{CH}_3$) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2964$ (w), 2931 (w), 2895 (w), 1617 (m), 1560 (m), 1521 (m), 1473 , 1458 , 1444 , 1404 , 1360 (s), 1308 (m), 1300 (m), 1262 (m), 1236 (m), 1207 (m), 1178 (m), 1063 (s), 1039 (s), 980 (m), 964 (m), 901 (m), 881 (m), 857 (m), 836 (m), 802 (m), 789 (s), 766 (m), 757 (m), 702 (m), 669 (m), 657 (m), 547 (m), 522 (m), 502 (m) cm^{-1} .

MS (FAB^+ , NBA):

$m/z = 1218.6$ ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$, 16 %).

UV/Vis (CH_3CN , $c = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 208 (80945), 267 (47999), 385 (68996), 405 (51137) nm.

Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 385 \text{ nm}$):

$\lambda = 442 \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{405 \text{ nm}} (\text{CH}_3\text{CN}) = 0.08 \pm 0.02$.

CV (CH_3CN , Vorschubgeschwindigkeit: 500 mV s^{-1}):

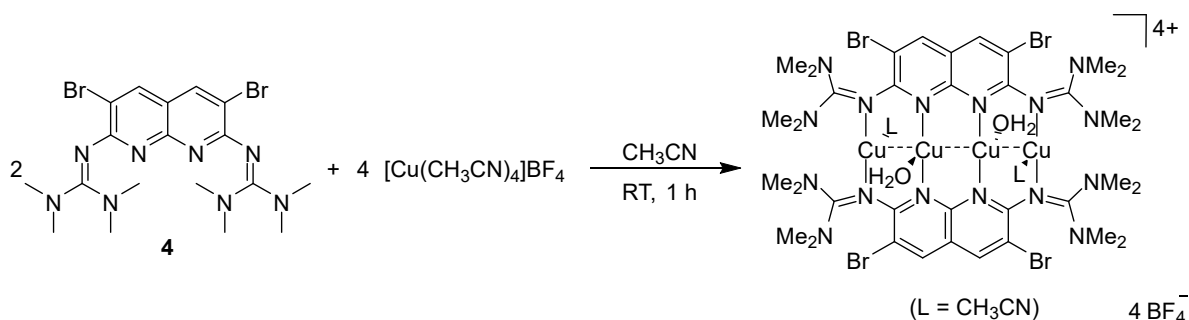
$E_{\text{ox}} = -0.76 \text{ V}$, -0.55 V .

$E_{\text{red}} = -1.18 \text{ V}$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{N}_{16}$, $M_w = 1306.29 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 33.10, H 3.70, N 17.16;

gef.: C 32.76, H 3.70, N 16.67.

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ 

Ansatz:

77.7 mg	0.15 mmol	2 Äq.	3,6-Dibrom-2,7-bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 4
95.0 mg	0.30 mmol	4 Äq.	[Cu(CH ₃ CN) ₄]BF ₄
12 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

Zu 77.7 mg (0.15 mmol, 2 Äq.) **4** und 95.0 mg (0.30 mol, 4 Äq.) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ wurden 12 ml CH₃CN gegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag ein gelboranger Feststoff vor, der in CH₂Cl₂ gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur über Nacht orange Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristalle wurden mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen. Das Produkt lag als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 72 % (190.2 mg, 0.11 mmol) vor.

¹H-NMR (CD₃CN, 600.13 MHz):

δ = 8.21 (s, 4 H, -CH_{ar}), 3.11 (s, 8 H, -CH₃), 2.90 (s, 32 H, -CH₃), 2.41 (s, 8 H, -CH₃), 1.96 (s, 6 H, CH₃CN) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 100.55 MHz):

δ = 163.92 (C_{ar}), 163.52 (C_{guanidin}), 152.70 (C_{ar}), 141.58 (C_{ar}), 117.21 (C_{ar}), 112.24 (C_{ar}), 40.61 (-CH₃) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3548 (w), 2962 (w), 2308 (w), 2279 (w), 1588 (m), 1518 (m), 1453 (s), 1403 (s), 1359 (s), 1297 (w), 1277 (w), 1262 (w), 1207 (m), 1165 (m), 1065 (s), 1041 (s), 948 (w), 920 (w), 901 (w), 873 (m), 821 (m), 803 (m), 774 (m), 704 (m), 613 (m), 521 (w), 482 (w) cm^{-1} .

MS (HR-ESI⁺, CH₂Cl₂/CH₃OH):

m/z = 1242.8 ([**4**]₂+2Cu+BF₄)⁺, 6 %), 576.9 ([**4**+Cu]⁺, 19 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 0.76 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 213 (78658), 278 (50424), 398 (54977), 444 (6426) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 398 \text{ nm}$):

$\lambda = 448 \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{398 \text{ nm}}$ (CH₃CN) = 0.08 ± 0.02 .

CV (CH₃CN):

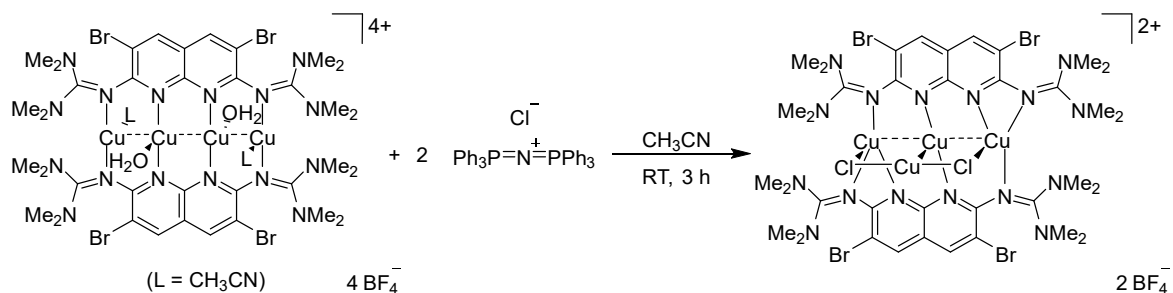
$E_{\text{ox}} = -0.76 \text{ V}, -0.58 \text{ V}, 0.14 \text{ V}$.

$E_{\text{red}} = -1.04 \text{ V}$.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₂B₄Br₄Cu₄F₁₆N₁₆·2H₂O·2CH₃CN, $M_w = 1748.07 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 27.47, H 3.58, N 14.42;

gef.: C 27.47, H 3.38, N 14.70.

Synthese von $[\text{Cu}_3(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)](\text{BF}_4)_2$ 

Ansatz:

37.5 mg	21.5 μmol	1 Äq.	$[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$
24.6 mg	42.9 μmol	2 Äq.	μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)chlorid (PPNCl)
8 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

Zu 37.5 mg (21.5 μmol, 1 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ und 24.6 mg (42.9 μmol, 2 Äq.) PPNCl wurden 8 ml CH₃CN zugegeben. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag ein oranger Feststoff vor. Anschließend wurde Methanol zugegeben und unlöslicher Feststoff abfiltriert. Aus dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur nach 2 d orange Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt lag als orange Kristalle in einer Ausbeute von 28 % (9.6 mg, 6.0 μmol) vor.

¹H-NMR (CD₃CN, 199.87 MHz)¹³:

δ = 8.13 (s, 4 H, -CH_{ar}), 3.10 (s, 8 H, -CH₃), 2.88 (s, 32 H, -CH₃), 2.42 (s, 8 H, -CH₃) ppm.

13 Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2930 (w), 1589 (m), 1559 (m), 1520 (m), 1473 (m), 1448 (m), 1402 (s), 1361 (m), 1299 (w), 1231 (w), 1203 (m), 1164 (m), 1057 (s), 1041 (s), 912 (w), 874 (w), 792 (w), 723 (w), 705 (w), 613 (w), 582 (w), 520 (w), 483 (w) cm^{-1} .

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 1190.9571 ([**(4)**₂+2Cu+Cl+H]⁺, 51 %), 1091.0596 ([**(4)**₂+Cu]⁺, 97 %), 515.0720 [**4**+H]⁺, 43 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 0.79 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 208 (112658), 267 (61092), 398 (52113) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 398 \text{ nm}$):

$\lambda = 446 \text{ nm}$.

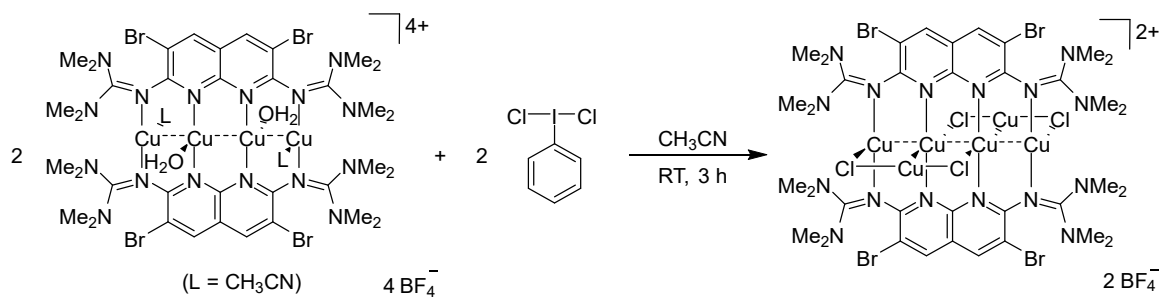
Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{398 \text{ nm}}$ (CH₃CN) = 0.06 ± 0.01 .

Elementaranalyse (C₃₆H₅₂B₂Br₄Cu₄F₈N₁₆·H₂O, $M_w = 1545.25 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 27.98, H 3.52, N 14.50;

gef.: C 27.94, H 3.81, N 13.57.

Synthese von $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ 

Ansatz:

40.6 mg	23.2 μmol	2 Äq.	$[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$
6.4 mg	23.2 μmol	2 Äq.	Iodobenzoldichlorid
8 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

Zu 40.6 mg (23.2 μmol , 2 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ und 6.4 mg (23.2 μmol , 2 Äq.) Iodobenzoldichlorid wurden 8 ml CH₃CN gegeben. Die Lösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lag ein brauner Feststoff vor, der in 7 ml CH₂Cl₂ gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur nach 5 d orange Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt lag als orange Kristalle in einer Ausbeute von 36 % (7.1 mg, 4.1 μmol) vor.

¹H-NMR (CD₃CN, 199.87 MHz)¹⁴:

δ = 8.10 (s, 4 H, -CH_{ar}), 2.88 (s, 48 H, -CH₃) ppm.

¹⁴ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2942 (w), 1590 (m), 1520 (m), 1473 (m), 1449 (m), 1403 (s), 1358 (m), 1296 (w), 1228 (w), 1206 (m), 1169 (m), 1068 (s), 1043 (s), 927 (w), 915 (w), 901 (w), 873 (w), 824 (w), 795 (w), 771 (w), 733 (w), 723 (w), 703 (w), 616 (m), 585 (w), 521 (w), 483 (w) cm^{-1} .

MS (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 1091.00 ([**4**]₂+Cu]⁺, 40 %), 514.93 ([**4**+H]⁺, 43 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 206 (128802), 266 (61134), 398 (51645) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 398 \text{ nm}$):

$\lambda = 445 \text{ nm}$.

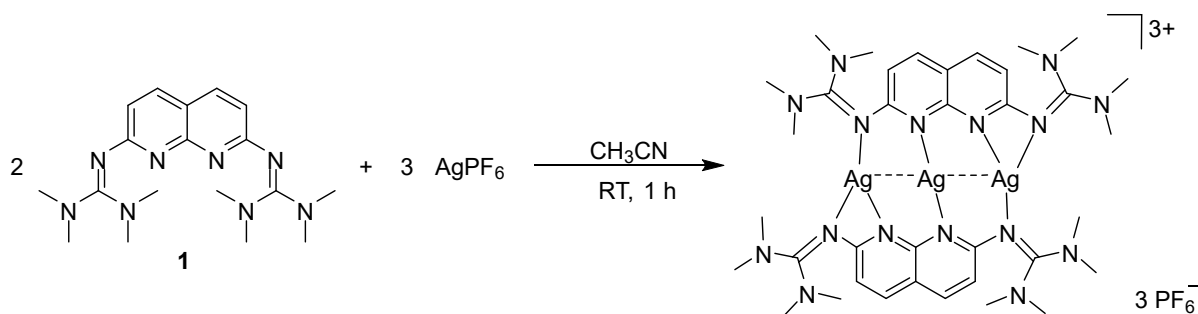
Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{398 \text{ nm}}$ (CH₃CN) = 0.05 ± 0.01 .

Elementaranalyse (C₃₆H₅₂B₂Br₄Cl₄Cu₆F₈N₁₆·2C₆H₅I, $M_w = 2256.40 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 28.74, H 3.17, N 11.79;

gef.: C 29.17, H 3.37, N 10.80.

Synthese von $[\text{Ag}_3(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ 

Ansatz:

40 mg	0.11 mmol	2.0 Äq.	2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 1
56.7 mg	0.17 mmol	3.0 Äq.	AgPF ₆
10 ml			CH ₃ CN

Durchführung:

Unter Lichtausschluss wurden zu 40 mg (0.11 mmol, 2.0 Äq.) **1** und 56.7 mg (0.17 mmol, 3.0 Äq.) AgPF₆ 10 ml CH₃CN gegeben. Die entstandene hellgelbe Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 79 % (72.8 mg, 0.04 mmol) erhalten. Aus einer CH₂Cl₂-Lösung wurden gelbe Kristalle erhalten, die zu einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (CD₃CN, 600.13 MHz):

δ = 8.11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.54$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.61$ Hz, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 2.98 (s, 48 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

¹³C-NMR (CD₃CN, 150.90 MHz):

δ = 165.82 ($C_{\text{ar}}/C_{\text{guanidin}}$), 165.75 ($C_{\text{guanidin}}/C_{\text{ar}}$), 154.69 (C_{ar}), 140.74 (C_{ar}), 114.65 (C_{ar}), 114.44 (C_{ar}), 40.91 ($-\text{CH}_3$) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2944 (w), 1609 (m), 1579 (m), 1522 (m), 1501 (m), 1472 (m), 1406 (m), 1343 (m), 1308 (m), 1231 (w), 1157 (m), 1110 (w), 1066 (w), 1043 (m), 832 (s), 790 (s), 740 (w), 718 (m), 702 (w), 677 (w), 642 (w), 598 (w), 558 (s), 502 (w) cm^{-1} .

MS (ESI⁺, CH₃CN):

m/z = 1324.61 ([M-PF₆]⁺, 30 %), 1072.89 ([Ag₂(**1**)₂(PF₆)⁺, 64 %), 464.08 ([Ag₂(**1**)]²⁺, 50 %).

UV/Vis (CH₃CN, $c = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 245 (72052), 264 (86195), 377 (97079) nm.

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 377 \text{ nm}$):

$\lambda = 411, 431 \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

$\phi_{377 \text{ nm}} (\text{CH}_3\text{CN}) = 0.08 \pm 0.02$.

CV (CH₃CN):

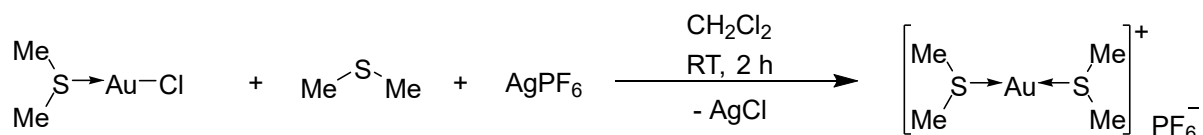
$E_{\text{ox}} = 0.02 \text{ V}$.

$E_{\text{red}} = -0.29 \text{ V}$.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₆Ag₃F₁₈N₁₆P₃·2CH₂Cl₂, $M_w = 1641.31 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 27.81, H 3.68, N 14.40;

gef.: C 27.43, H 3.95, N 14.69.

Synthese von $[\text{Au}(\text{SMe}_2)_2]\text{PF}_6$ 

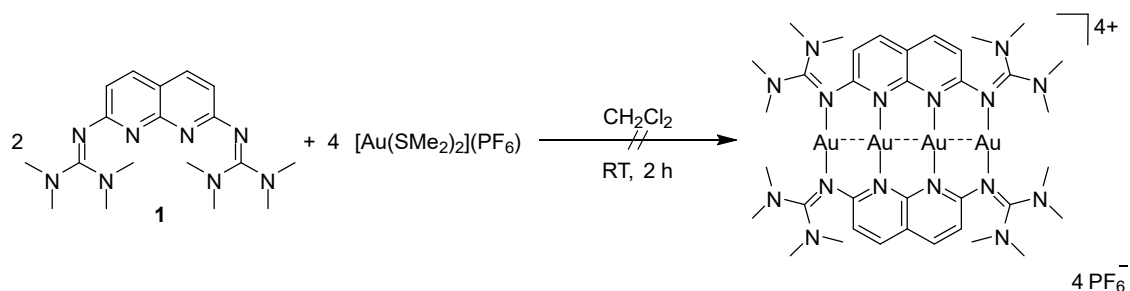
Ansatz:

50 mg	0.17 mmol	1.0 Äq.	Me_2SAuCl
42.9 mg	0.17 mmol	1.0 Äq.	AgPF_6
0.53 ml			Me_2S
10 ml			CH_2Cl_2

Durchführung:

Unter Lichtausschluss wurden 50 mg (0.17 mmol, 1.0 Äq.) Me_2SAuCl in 7 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.53 ml Me_2S zugegeben. Diese Lösung wurde dann zu einer Suspension von AgPF_6 in 3 ml CH_2Cl_2 gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag (AgCl), von dem das gelöste Produkt abfiltriert und direkt in der Folgereaktion umgesetzt wurde.¹⁵

¹⁵ Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet, da dieses sowohl als Feststoff als auch in Lösung sehr instabil ist und sich innerhalb weniger Stunden zersetzt. Für die Folgereaktion wurde von einem vollständigen Umsatz ausgegangen.

Syntheseversuch $[\text{Au}_4(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_4$ 

Ansatz:

79.2 mg	0.17 mmol	4.0 Äq.	$[\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})_2]\text{PF}_6$
30.2 mg	0.09 mmol	2.0 Äq.	2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 1

Durchführung:

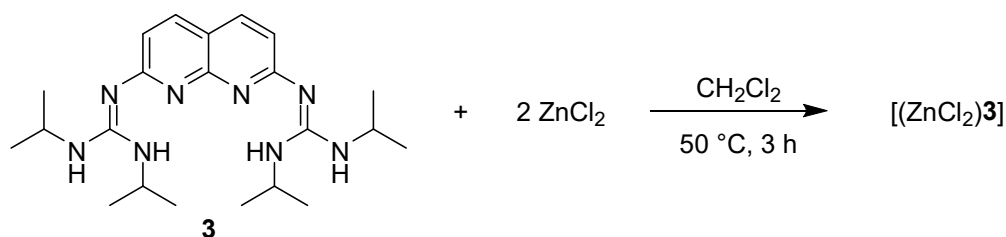
In 10 ml CH_2Cl_2 wurden 79.2 mg (0.17 mmol, 4.0 Äq.) $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})_2]\text{PF}_6$ gelöst, das nach der entsprechenden Vorschrift hergestellt wurde. Unter Lichtausschluss wurden 30.2 mg (0.09 mmol, 2.0 Äq.) **1** zugegeben. Die Lösung wurde anschließend für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein hellgelber Feststoff erhalten. Aus einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung konnten bei Raumtemperatur orangerote Kristalle erhalten werden, deren Struktur u.a. aufgrund von Fehlordnungen nicht gelöst werden konnte. Da sich das Reaktionsprodukt auch unter strengem Ausschluss von Licht schnell zersetzte, konnte die Struktur nicht aufgeklärt werden. Nähere Informationen sind im Kapitel Ergebnisse und Diskussion zu finden.

 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200.13 MHz):

$\delta = 8.19$ (bs, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.77 (bs, 2 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 3.03 (s, 24 H, $-\text{CH}_3$), 2.52 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{S-Au}$) ppm.

MS (HR-ESI $^+$, CH_3CN):

$m/z = 1251.3850$ ($[\text{Au}_2(\mathbf{1})(\text{PF}_6)]^+$, 10 %), 553.2098 ($[\mathbf{1}+\text{Au}]^+$, 100 %).

Synthese von $[(\text{ZnCl}_2)_3\mathbf{3}]$ 

Ansatz:

200 mg	0.48 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(<i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin 3
66.0 mg	0.48 mmol	1.0 Äq.	ZnCl ₂
20 ml			CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

66.0 mg (0.48 mmol, 1.0 Äq.) Zinkchlorid wurden in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Zur Suspension wurden 200 mg (0.48 mmol, 1.0 Äq.) **3** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 3 h auf 50 °C erhitzt. Nach 3 h lag eine intensiv gelb gefärbte Lösung vor, aus der beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein oranger Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert. Anschließend wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt, sodass ein gelber Feststoff vorlag, der mit 3 x 10 ml Hexan gewaschen wurde. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 73 % (195 mg, 0.36 mmol) erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200.13 MHz)¹⁶:

δ = 7.68 (d, ³J_{H-H} = 8.33 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 6.85 (d, ³J_{H-H} = 8.57 Hz, 2 H, -CH_{ar}), 4.04 (m, 4 H, -CH-), 1.31 (d, ³J_{H-H} = 6.19 Hz, 24 H, -CH₃) ppm.

MS (FAB⁺):

m/z = 549.3 ($[\mathbf{3}+\text{ZnCl}+\text{H}]^+$, 2 %), 413.4 ($[\mathbf{3}+\text{H}]^+$, 50 %).

¹⁶ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3379 (w), 3310 (w), 2972 (w), 2930 (w), 2873 (w), 1642 (s), 1603 (s), 1587 (s), 1555 (s), 1539 (s), 1522 (s), 1503 (s), 1472 (s), 1465 (s), 1451 (s), 1389 (s), 1371 (s), 1341 (m), 1302 (m), 1274 (m), 1234 (m), 1221 (m), 1173 (s), 1151 (s), 959 (w), 849 (s), 796 (m), 503 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (CH_3OH , $c = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 257 (35024), 294 (15899), 379 (28564), 392 (34515) nm.

UV/Vis (CH_3CN , $c = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 261 (20196), 295 (17429), 379 (28923), 388 (27150) 392 (36516) nm.

Fluoreszenz (CH_3OH , $\lambda_{\text{ex.}} = 379 \text{ nm}$):

$\lambda = 410, 428 \text{ nm}$.

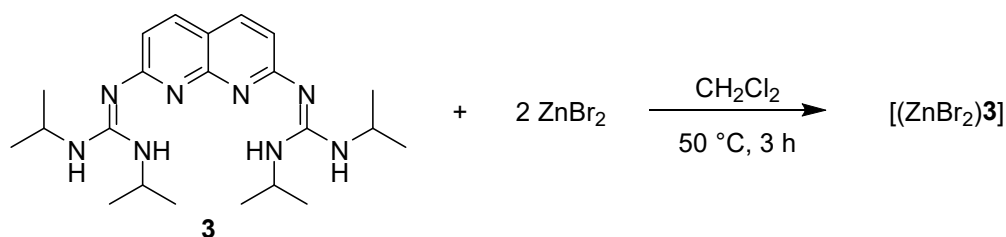
Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 379 \text{ nm}$):

$\lambda = 409, 428 \text{ nm}$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Zn}$, $M_w = 548.87 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 48.14, H 6.61, N 20.42;

gef.: C 47.94, H 6.31, N 19.72.

Synthese von $[(\text{ZnBr}_2)\mathbf{3}]$ 

Ansatz:

100 mg	0.24 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(<i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin 3
54.6 mg	0.24 mmol	1.0 Äq.	ZnBr ₂
20 ml			CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

54.6 mg (0.24 mmol, 1.0 Äq.) Zinkbromid wurden in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Zur Suspension wurden 100 mg (0.24 mmol, 1.0 Äq.) **3** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 3 h auf 50 °C erhitzt. Nach 3 h lag eine intensiv gelb gefärbte Lösung vor, aus der beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein oranger Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert. Anschließend wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt, sodass ein gelber Feststoff vorlag, der mit 3 x 10 ml Hexan und 3 x 5 ml Et₂O gewaschen wurde. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 57 % (104 mg, 0.16 mmol) erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200.13 MHz)¹⁷:

$\delta = 7.76$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.80$ Hz, 2 H, -CH_{ar}), 6.96 (bs, 2 H, -CH_{ar}), 4.07 (m, 4 H, -CH-), 1.32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.32$ Hz, 24 H, -CH₃) ppm.

MS (FAB⁺, NPOE):

$m/z = 640.5$ ($[\mathbf{3}+\text{ZnBr}_2]^+$, 10 %), 555.2 ($[\mathbf{3}+\text{ZnBr}]^+$, 20 %).

¹⁷ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3270 (m), 2974 (m), 2933 (m), 2876 (m), 1636 (s), 1585 (s), 1555 (s), 1506 (s), 1466 (s), 1449 (s), 1396 (s), 1388 (s), 1371 (s), 1342 (s), 1306 (s), 1263 (m), 1234 (m), 1172 (s), 1149 (s), 1130 (s), 1073 (m), 1019 (m), 953 (m), 931 (m), 906 (m), 848 (s), 799 (s), 741 (m), 711 (m), 682 (m), 651 (m), 555 (m), 503 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CH_3CN), $c = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 1.0 \text{ cm}$):

λ (ϵ , $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 220 (31305), 260 (30264), 294 (17141), 380 (29658), 388 (29171), 399 (34427) nm.

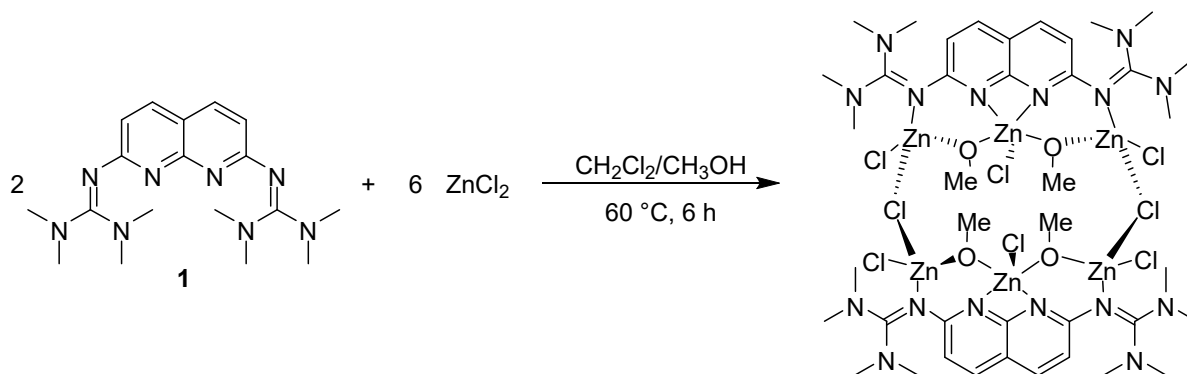
Fluoreszenz (CH_3CN , $\lambda_{\text{ex.}} = 385 \text{ nm}$):

$\lambda = 436 \text{ nm}$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_8\text{Zn}$, $M_w = 637.77 \text{ g mol}^{-1}$, %):

ber.: C 41.43, H 5.69, N 17.57;

gef.: C 42.55, H 6.25, N 17.09.

Synthese von $[(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{ZnCl})_3(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mathbf{1})_2\}]$ 

Ansatz:

50.5 mg	0.14 mmol	1.0 Äq.	2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin 1
38.2 mg	0.28 mmol	2.0 Äq.	ZnCl_2
2.5 ml			CH_3OH
10 ml			CH_2Cl_2

Durchführung:

50.5 mg (0.14 mmol, 1.0 Äq.) **1** wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zu einer Lösung von 38.2 mg (0.28 mmol, 2.0 Äq.) ZnCl_2 in 2.5 ml CH_3OH gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 6 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fiel ein heller Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 19 % (27.4 mg, 0.02 mmol) erhalten. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden bei Raumtemperatur aus CH_3CN erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600.13 MHz)¹⁸:

$\delta = 7.94$ (bs, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 6.41 (bs, 4 H, $-\text{CH}_{\text{ar}}$), 3.01 (s, 48 H, $-\text{CH}_3$) ppm.

MS (EI^+):

$m/z = 491.9$ ($[\mathbf{1}+\text{ZnCl}_2]^+$, 20 %).

¹⁸ Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

UV/Vis (CH₃CN):

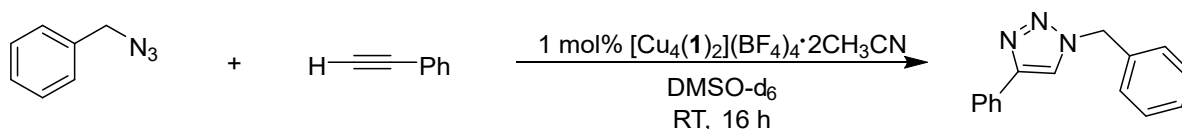
$\lambda = 236, 257, 360, 375 \text{ nm.}$

Fluoreszenz (CH₃CN, $\lambda_{\text{ex.}} = 375 \text{ nm}$):

$\lambda = 415, 430 \text{ nm.}$

5.2.5 Katalyse

Synthese von 1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol



Ansatz:

5.9 mg	4.2 μmol	1.0 mol%	$[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$
50 μl	0.46 mmol	1.04 Äq.	Phenylacetylen
55 μl	0.44 mmol	1.00 Äq.	Benzylazid
0.5 ml			DMSO-d_6

Durchführung:

5.9 mg (4.2 μmol , 1.0 mol%) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden in 0.5 ml DMSO-d_6 gelöst. Dann wurden 50 μl (0.46 mmol, 1.04 Äq.) Phenylacetylen und 55 μl (0.44 mmol, 1.00 Äq.) Benzylazid¹⁹ zugegeben und die Lösung für 16 h gerührt. Im gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein vollständiger Umsatz beobachtet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 199.87 MHz)²⁰:

δ = 8.60 (s, 1H, $-\text{CH}-$), 7.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.86$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.24-7.43 (m, 8 H, CH_{ar}), 5.61 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$) ppm.

19 Das eingesetzte Benzylazid wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[274] Alternativ kann es auch kommerziell erworben werden.

20 Da die beobachteten Signale mit den in der Literatur angegebenen Signalen^[240] übereinstimmen, wurde auf weitere Analytik verzichtet. Zusätzliche analytische Daten sind in der angegebenen Literaturstelle zu finden.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Krogmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 35-42.
- [2] T.-W. Tsai, Q.-R. Huang, S.-M. Peng, B.-Y. Jin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3641-3644.
- [3] T. Tanase, H. Ukaji, H. Takahata, H. Toda, T. Igoshi, Y. Yamamoto, *Organometallics* **1998**, *17*, 196-209.
- [4] S.-Y. Lin, I.-W. P. Chen, C.-h. Chen, M.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, T.-W. Lin, Y.-H. Chen, S.-M. Peng, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 959-964.
- [5] L. A. Barrios, D. Aguil, O. Roubeau, P. Gamez, J. Ribas-Arino, S. J. Teat, G. Arom, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11235-11243.
- [6] C.-H. Chien, J.-C. Chang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, J.-M. Fang, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2006**, *17*, 2106-2113.
- [7] I. P.-C. Liu, M. Bénard, H. Hasanov, I.-W. P. Chen, W.-H. Tseng, M.-D. Fu, M.-M. Rohmer, C.-h. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8667-8677.
- [8] R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-A. Hua, Y. Song, M.-M. Rohmer, M. Bénard, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2045-2048.
- [9] Y. Takemura, T. Nakajima, T. Tanase, M. Usuki, H. Takenaka, E. Goto, M. Mikuriya, *Chem. Commun.* **2009**, *13*, 1664-1666.
- [10] M.-M. Yu, Z.-X. Li, L.-H. Wei, D.-H. Wei, M.-S. Tang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5115-5118.
- [11] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Hertel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467-3485.
- [12] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620-1631.
- [13] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783-4789.
- [14] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151-177.
- [15] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362-2372.
- [16] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651-5655.
- [17] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141.
- [18] M. Eckert-Maksic, Z. Glasovac, P. Troselj, A. Kütt, T. Rodima, I. Koppel, I. A. Koppel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5176-5184.
- [19] H. Tapiero, G. Mathé, P. Couvreur, K. D. Tew, *Biomed. Pharmacother.* **2002**, *56*, 439-445.
- [20] M. A. Tarnopolsky, *Ann. Nutr. Metab.* **2010**, *57*, 1-8.

- [21] R. H. Andres, A. D. Ducray, U. Schlattner, T. Wallimann, H. R. Widmer, *Brain Res. Bull.* **2008**, *76*, 329-343.
- [22] R. G. S. Berlinck, S. Romminger, *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 456-490.
- [23] R. G. S. Berlinck, A. F. Bertonha, M. Takaki, J. P. G. Rodriguez, *Nat. Prod. Rep.* **2017**, *34*, 1264-1301.
- [24] F. Saczewski, L. Balewski, *Expert Opin. Ther. Pat.* **2009**, *19*, 1417-1448.
- [25] A. Andreani, S. Burnelli, M. Granaiola, A. Leoni, A. Locatelli, R. Morigi, M. Rambaldi, L. Varoli, G. Farruggia, C. Stefanelli, L. Masotti, M. W. Kunke, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 7897-7901.
- [26] A. Sankaranarayanan, L. Mallick, N. R. Kumbhakarna, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131*, 427-441.
- [27] M. Nakashima, T. Itaura, H. Matsunaga, E. Higashi, S. Takagi, K. Katoh, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131*, 95-100.
- [28] N. Wang, Y. Liu, Y. Liu, Q. Wang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *128*, 224-231.
- [29] K. Muirhead, S. Earnshaw, C. J. Easton, A. Philbrook, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E372-E377.
- [30] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117-120.
- [31] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297-309.
- [32] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295.
- [33] K. T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590-595.
- [34] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
- [35] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907-5914.
- [36] H. Ube, D. Uraguchi, M. Terada, *J. Org. Chem.* **2007**, *692*, 545-549.
- [37] S. Usachev, A. Gridnev, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3683-3688.
- [38] H. Biltz, E. Topp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 1387-1404.
- [39] K. S. Kim, L. Qian, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7677-7680.
- [40] K. Ramadas, N. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2841-2844.
- [41] C. Krämer, U. Wild, O. Hübner, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 1044-1055.
- [42] C. Neuhäuser, M. Reinmuth, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1250-1260.
- [43] U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5914-5925.

- [44] H. Herrmann, M. Reinmuth, S. Wiesner, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2345-2361.
- [45] C. N. Rowley, T.-G. Ong, J. Priem, T. K. Woo, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9660-9668.
- [46] C. N. Rowley, T.-G. Ong, J. Priem, D. S. Richeson, T. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12024-12031.
- [47] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8100-8101.
- [48] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Synlett* **2006**, *8*, 1213-1216.
- [49] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4037-4051.
- [50] Y. Wu, S. Wang, L. Zhang, G. Yang, X. Zhu, C. Liu, C. Yin, J. Rong, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2814-2819.
- [51] X. Zhang, C. Wang, C. Qian, F. Han, F. Xu, Q. Shen, *Tetrahedron* , *67*, 8790-8799.
- [52] X. Zhu, F. Xu, Q. Shen, *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 19-22.
- [53] X. Zhu, Z. Du, F. Xu, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6347-6349.
- [54] C. Alonso-Moreno, F. Carrillo-Hermosilla, A. Garces, A. Otero, I. Lopez-Solera, A. M. Rodriguez, A. Antinolo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2789-2795.
- [55] X. Zhu, F. Xu, Q. Shen, *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 3419-3422.
- [56] J. Koller, R. Bergman, *Organometallics* **2010**, 295946-5952, .
- [57] S. Pottabathula, B. Royo, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5156-5158.
- [58] M. Lakshmi Kantam, S. Priyadarshini, P. J. Amal Joseph, P. Srinivas, A. Vinu, K. J. Klabunde, Y. Nishina, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5730-5737.
- [59] H.-J. Li, W.-F. Fu, L. Li, X. Gan, W.-H. Mu, W.-Q. Chen, X.-M. Duan, H.-B. Song, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2924-2927.
- [60] Y.-J. Luo, Y.-M. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 562-565.
- [61] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253-2268.
- [62] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511-2517.
- [63] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [64] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14.
- [65] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 997-1003.
- [66] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1583-1590.
- [67] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.

- [68] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 106-112.
- [69] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937-1948.
- [70] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964-6971.
- [71] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867-3869.
- [72] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815-3824.
- [73] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154-1169.
- [74] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o3301-o3302.
- [75] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813-7821.
- [76] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795-4808.
- [77] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770-4782.
- [78] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682-1693.
- [79] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* **1968**, 723-724.
- [80] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185-1193.
- [81] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 64-69.
- [82] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362-2376.
- [83] J. Börner, I. dos Santos Vieira, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4441-4456.
- [84] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Polymers* **2014**, *6*, 995-1007.
- [85] A. Hoffmann, J. Stanek, B. Dicke, L. Peters, B. Grimm-Lebsanft, A. Wetzel, A. Jesser, M. Bauer, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4731-4743.

- [86] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302-1314.
- [87] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1940-1952.
- [88] U. Wild, S. Federle, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11971-11976.
- [89] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16410-16413.
- [90] 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.
- [91] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115-126.
- [92] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4833-4845.
- [93] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9876-9896.
- [94] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163-171.
- [95] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3360-3363.
- [96] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5288-5297.
- [97] S. Wiesner, P. Walter, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 29, 5045-5054.
- [98] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10438-10445.
- [99] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4848-4860.
- [100] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8578-8590.
- [101] C. Wagner, *laufende Dissertation*, Universität Heidelberg, **2018**.
- [102] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16187-16199.
- [103] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 13607-13611.
- [104] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11636-11648.
- [105] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593-1604.

- [106] A. Maronna, O. Hübner, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8958-8977.
- [107] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791-3800.
- [108] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220-4233.
- [109] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839-1846.
- [110] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6039-6050.
- [111] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111-19125.
- [112] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695-704.
- [113] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3671-3679.
- [114] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156-3167.
- [115] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102-3108.
- [116] R. Lorenz, *laufende Dissertation*, Universität Heidelberg, **2018**.
- [117] A. Reissert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2137-2144.
- [118] A. Albert, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1790-1793.
- [119] B. Bobranski, E. Sucharda, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1927**, *60*, 1081-1084.
- [120] G. Koller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1927**, *60*, 1572-1575.
- [121] N. Ikekawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1958**, *6*, 263-269.
- [122] N. Ikekawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1958**, *6*, 401-404.
- [123] N. Ikekawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1958**, *6*, 269-272.
- [124] G. Giacomello, F. Gualtieri, F. M. Riccieri, M. L. Stein, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *16*, 1117-1121.
- [125] R. Tan, A. Taurins, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *16*, 2737-2744.
- [126] G. Y. Leshner, E. J. Froelich, M. D. Gruett, J. H. Bailey, R. P. Brundage, *J. Med. Pharm. Chem.* **1962**, *5*, 1063-1065.
- [127] P. D. Williams, D. D. Staas, S. Venkatraman, H. M. Loughran, R. D. Ruzek, T. M. Booth, T. A. Lyle, J. S. Wai, J. P. Vacca, B. P. Feuston, L. T. Ecto, J. A. Flynn, D. J. DiStefano, D. J. Hazuda, C. M. Bahnck, A. L. Himmelberger, G. Dornadula, R. C.

- Hrin, K. A. Stillmock, M. V. Witmer, M. D. Miller, J. A. Grobler, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 6754-6757.
- [128] S. Huang, J. Qing, S. Wang, H. Wang, L. Zhang, Y. Tang, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2344-2348.
- [129] T. Kuroda, F. Suzuki, T. Tamura, K. Ohmori, H. Hosoe, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 1130-1136.
- [130] M. H. Sherlock, J. J. Kaminski, W. C. Tom, J. F. Lee, S. C. Wong, W. Kreutner, R. W. Bryant, A. T. McPhail, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 2108-2121.
- [131] S. Olepu, P. K. Suryadevara, K. Rivas, K. Yokoyama, C. L. M. J. Verlinde, D. Chakrabarti, W. C. Van Voorhis, M. H. Gelb, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 494-497.
- [132] X.-D. Jia, S. Wang, M.-H. Wang, M.-L. Liu, G.-M. Xia, X.-J. Liu, Y. Chai, H.-W. He, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *28*, 235-239.
- [133] D. Sriram, P. Senthilkumar, M. Dinakaran, P. Yogeewari, A. China, V. Nagaraja, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6232-6239.
- [134] J. Egea, C. de los Rios, *Curr. Top. Med. Chem.* **2011**, *11*, 2807-2823.
- [135] U. Lüning, C. Kühn, A. Uphoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4063-4070.
- [136] H. Suda, A. Kobori, J. Zhang, G. Hayashi, K. Nakatani, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4507-4512.
- [137] W. W. Paudler, T. J. Kress, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 832-833.
- [138] Y. Hamada, I. Takeuchi, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 1857-1862.
- [139] G. R. Lappin, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3348-3350.
- [140] C. R. Hauser, M. J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 453-459.
- [141] B. Nammalwar, M. Murie, C. Fortenberry, R. A. Bunce, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3181-3183.
- [142] G. R. Lappin, Q. R. Petersen, C. E. Wheeler, *J. Org. Chem.* **1950**, *15* (2), 377-380.
- [143] M. A. S. Anwair, T. H. Zeglam, O. N. Fhid, M. M. Siaan, M. A. Elmajeri, *J. Biomed. Pharm. Res.* **2013**, *2*, 34-38.
- [144] W. W. Paudler, T. J. Kress, *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (4), 1384-1387.
- [145] E. M. Hawes, D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 315-321.
- [146] G. Koller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1927**, *60*, 407-410.
- [147] G. R. Newkome, S. J. Garbis, V. K. Majestic, F. R. Fronczek, G. Chiari, *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (5), 833-839.
- [148] K. Mogilaiah, J. U. Rani, B. Sakram, *J. Chem. Res.* **2005**, *8*, 516-519.

- [149] P. L. Ferrarini, C. Mori, M. Badawneh, C. Manera, A. Martinelli, M. Miceli, F. Romagnoli, G. Saccomanni, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 1501-1510.
- [150] L. Váradi, M. Gray, P. W. G., A. J. Hall, A. L. James, S. Orenge, J. D. Perryd, R. J. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2578-2589.
- [151] W. L. F. Armarego, *J. Org. Chem.* **1967**, *5*, 377-383.
- [152] G. Koller, E. Kandler, *Monatsh.* **1931**, *58*, 213-237.
- [153] W. Czuba, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1979**, *15*, 1-13.
- [154] R. L. Bodner, D. G. Hendricker, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 33-37.
- [155] D. G. Hendricker, R. J. Foster, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 49-52.
- [156] M. Munakata, M. Maekawa, S. Kitagawa, M. Adachi, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 181-188.
- [157] W. P. Griffith, T. Y. Koh, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **1995**, *14* (15), 2019-2025.
- [158] D. Gatteschi, C. Mealli, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2774-2778.
- [159] C. He, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5225-5231.
- [160] L. Sacconi, C. Mealli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1985-1991.
- [161] R. K. Das, M. Sarkar, S. M. W. Rahaman, H. Doucet, J. K. Bera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1680-1687.
- [162] R. K. Das, B. Saha, S. M. W. Rahaman, J. K. Bera, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14459-14468.
- [163] B.-S. Liao, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1158-1164.
- [164] I. Dutta, S. De, S. Yadav, R. Mondol, J. K. Bera, *J. Org. Chem.* **2017**, *849-850*, 117-124.
- [165] T. J. Steiman, C. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6104-6110.
- [166] Y.-Y. Zhou, C. Uyeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3171-3175.
- [167] S. Pal, Y.-Y. Zhou, C. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, DOI: 10.1021/jacs.7b05901.
- [168] D. Sieb, K. Schuhen, M. Morgen, H. Herrmann, H. Wadepohl, N. T. Lucas, R. W. Baker, M. Enders, *Organometallics* **2012**, *31*, 356-364.
- [169] D. Sieb, R. W. Baker, H. Wadepohl, M. Enders, *Organometallics* **2012**, *31*, 7368-7374.
- [170] *Multible Bonds Between Metal Atoms*, Vol. 3, F. A. Cotton, C. A. Murrilo, R. A. Walton, Springer Science and Business Media, Inc., New York, **2005**.
- [171] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murrilo, I. Pacual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223-10224.
- [172] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, *Chem. Commun.* **1997**, 421-422.

- [173] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10377-10381.
- [174] J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2418-2427.
- [175] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 377-382.
- [176] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, K. Kirschbaum, C. A. Murillo, A. A. Pinkerton, A. J. Schultz, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6226-6236.
- [177] R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2655-2657.
- [178] M.-M. Rohmer, I. P.-C. Liu, J.-C. Lin, M.-J. Chiu, C.-H. Lee, G.-H. Lee, M. Bénard, X. López, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3533-3536.
- [179] I. P.-C. Liu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, M. Bénard, M.-M. Rohmer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9602-9608.
- [180] I. P.-C. Liu, C.-H. Chen, C.-F. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2009**, 577-579.
- [181] S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *209*, 80-83.
- [182] W.-Z. Wang, D. Zhao, T.-B. Tsao, R. Ismayilov, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4329-4334.
- [183] P.-J. Chen, M. Sigrist, E.-C. Horng, G.-M. Lin, G.-H. Lee, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4673-4676.
- [184] S.-A. Hua, G.-C. Huang, I. P.-C. Liu, J.-H. Kuo, C.-H. Jiang, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5018-5020.
- [185] S.-A. Hua, I. P.-C. Liu, H. Hasanov, G.-C. Huang, R. H. Ismayilov, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3890-3896.
- [186] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. Gu, C. A. Murillo, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4488-4493.
- [187] Z.-K. Chan, Y.-Y. Wu, J.-D. Chen, C.-Y. Yeh, C.-C. Wang, Y.-F. Tsai, J.-C. Wang, *Dalton Trans.* **2005**, *5*, 985-990.
- [188] Z.-K. Chan, C.-H. Lin, C.-C. Wang, J.-D. Chen, J.-C. Wang, C. W. Liu, *Dalton Trans.* **2008**, *16*, 2183-2189.
- [189] C.-H. Chien, J.-C. Chang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, J.-M. Fang, Y. Song, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2006**, *26*, 3249-3256.
- [190] M. Stollenz, J. E. Raymond, L. M. Pérez, J. Wiederkehr, N. Bhuvanesh, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2396-2405.

- [191] T. Murahashi, T. Uemura, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8436-8437.
- [192] T. Murahashi, Y. Mino, K. Chiyoda, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **2008**, *34*, 4061-4063.
- [193] E. Goto, R. A. Begum, S. Zhan, T. Tanase, K. Tanigaki, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5029-5032.
- [194] K. Nakamae, Y. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, Y. Kitagawa, T. Tanase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1016-1021.
- [195] E. I. Solomon, M. D. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575-1581.
- [196] S. Shleev, J. Tkac, A. Christenson, T. Ruzgas, A. I. Yaropolov, J. W. Whittaker, L. Gorton, *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *20*, 2517-2554.
- [197] A. Messerschmidt, R. Ladenstein, R. Huber, *J. Mol. Biol.* **1992**, *224*, 179-205.
- [198] H. Claus, *Micron* **2004**, *35*, 93-96.
- [199] N. E. Hellman, J. D. Gitlin, *Annu. Rev. Nutr.* **2002**, *22*, 439-458.
- [200] P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4132-4140.
- [201] P. P.-Y. Chen, P. Nagababu, S. S.-F. Yu, S. I. Chan, *ChemCatChem* **2013**, *6*, 429-437.
- [202] R. S. Dhayal, W. E. van Zyl, C. W. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 86-95.
- [203] A. Escuer, J. Mayans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1604-1613.
- [204] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625-3647.
- [205] C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, *21*, 2153-2156.
- [206] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [207] G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. Lon.* **1852**, *142*, 463-562.
- [208] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition, J. R. Lakowicz, Springer, New York, **2006**.
- [209] S. W. Hell, *Science* **2007**, *316*, 1153-1158.
- [210] B. H. Soffer, B. B. McFarland, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10*, 266-267.
- [211] H. S. Jung, P. S. Kwon, J. W. Lee, J. Il Kim, C. S. Hong, J. W. Kim, S. Yan, J. Y. Lee, J. H. Lee, T. Joo, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2008-2012.
- [212] X. Liu, M. Chen, Z. Liu, M. Yu, L. Wei, Z. Li, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 658-663.
- [213] Z. Li, W. Zhao, X. Li, Y. Zhu, C. Liu, L. Wang, M. Yu, L. Wei, M. Tang, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12444-12449.
- [214] M. Yu, R. Yuan, C. Shi, W. Zhou, L. Wei, Z. Li, *Dyes Pigm.* **2013**, *99*, 887-894.
- [215] P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, P. A. Thiessen, N. A. Hawryluk, T. J. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10475-10488.

- [216] M. L. Pellizzaro, S. A. Barrett, J. Fisher, A. J. Wilson, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4899-4906.
- [217] T. Park, M. F. Mayer, S. Nakashima, S. C. Zimmerman, *Synlett* **2005**, *9*, 1435-1436.
- [218] S. Goswami, R. Mukherjee, R. Mukherjee, S. Jana, A. C. Maity, A. K. Adak, *Molecules* **2005**, *10*, 929-936.
- [219] P. Wormell, A. R. Lacey, *Chem. Phys.* **1987**, *118*, 71-89.
- [220] S. Wiesner, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2016**.
- [221] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protocols* **2013**, *8*, 1535-1550.
- [222] D. W. Boldridge, G. W. Scott, T. A. Spiglanin, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1976-1979.
- [223] C. Hoock, J. Reichert, M. Schmidtke, *Molecules* **1999**, *4*, 264-271.
- [224] A. Lebkücher, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2014**.
- [225] A. Clearfield, M. J. Sims, P. Singh, *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 350-355.
- [226] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [227] B. A. Blight, C. A. Hunter, D. A. Leigh, H. McNab, P. I. T. Thomson, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 244-248.
- [228] G. F. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176-2179.
- [229] M. P. Barnes, R. T. Carter, N. M. Lakin, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3205-3215.
- [230] H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 271-274.
- [231] C. Sambriago, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525-3550.
- [232] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- [233] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [234] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
- [235] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [236] C. O. Kappe, E. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1280-1290.
- [237] H. Hiroki, K. Ogata, S.-I. Fukuzawa, *Synlett* **2013**, *24*, 843-846.
- [238] S. Lal, S. Diez-Gonzalez, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2367-2373.
- [239] A. Kolarovic, M. Schnürch, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2613-2618.
- [240] T. Miao, L. Wang, *Synthesis* **2008**, *3*, 363-368.
- [241] R. A. Polunin, K. S. Gavrilenko, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, S. V. Kolotilov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2016**, *42*, 487-493.
- [242] O. P. Anderson, A. B. Packard, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1940-1947.

- [243] A. A. Mohamed, A. P. Mayer, H. E. Abdou, M. D. Irwin, L. M. Perez, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11165-11172.
- [244] W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1417-1422.
- [245] G. Revol, T. McCallum, M. Morin, F. Gagosz, L. Barriault, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13342-13345.
- [246] M. B. E. Griffiths, P. J. Pallister, D. J. Mandia, S. T. Barry, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 44-46.
- [247] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16966-16983.
- [248] H. W. Chen, T. S. A. Hor, R. Pattacini, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16242-16245.
- [249] P. Chandrasekaran, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2009**, 5478-5486.
- [250] Y. Chen, X.-J. Zhao, X. Gan, W.-F. Fu, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2335-2342.
- [251] *DENZO-SMN, data processing software*, Nonius, **1998**, <http://www.nonius.nl>.
- [252] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97/2014, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**, <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>.
- [253] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97/2014, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**, <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/index.php>.
- [254] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, J. A. Ibers, W. C. Hamilton, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [255] L. Zsolnai, G. Huttner, *XMPA*, **1994**, Universität Heidelberg.
- [256] *Mercury, Version 3.10*, The Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC), **2018**, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>.
- [257] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 2331-2339.
- [258] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380-388.
- [259] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput Mol Sci* **2014**, *4*, 91-100.
- [260] TURBOMOLE, V7.1 **2016**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, <http://www.turbomole.com>.
- [261] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.

- [262] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [263] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [264] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [265] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.
- [266] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [267] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [268] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [269] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [270] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [271] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [272] F. Weigend, *Phys. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [273] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView*, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, **2009**, <http://www.gaussian.com>.
- [274] C. Niu, G. Li, A. Tuerxuntayi, H. A. Asia, *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 486-494.

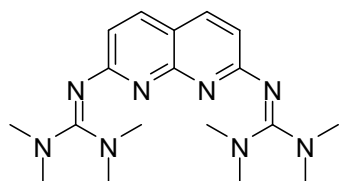
Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

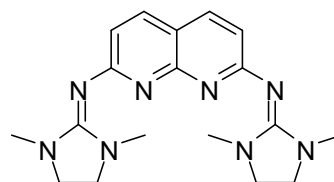
Äq.	Äquivalent(e)
BODIPY	<i>engl.: boron dipyrromethene and its derivatives</i>
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	<i>engl.: correlation spectroscopy</i>
CuAAC	kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
DEPT	<i>engl.: distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDG	<i>engl.: electron donating group</i>
EI	<i>engl.: electron ionization</i>
EMAC	<i>engl.: extended metal atom chains</i>
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere (<i>lat.: et alii</i>)
EWG	<i>engl.: electron withdrawing group</i>
FAB	<i>engl.: fast atom bombardment</i>
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar
GFA	guanidinofunktionalisierter Aromat
HOMO	<i>engl.: highest occupied molecular orbital</i>
HMBC	<i>engl.: heteronuclear multiple bond correlation</i>
HR-ESI	hochaufgelöste Elektrospray-Ionisation (<i>engl.: high resolution electrospray ionization</i>)
HSAB	<i>engl.: hard and soft acids and basis</i>

HSQC	<i>engl.: heteronuclear single quantum coherence (NMR)</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarot (ca. 780 nm bis 1 mm)
J	Kopplungskonstante im NMR
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	<i>engl.: lowest unoccupied molecular orbital</i>
MLCT	Metall-Ligand Charge Transfer
MS	Massenspektrometrie
napy	1,8-Naphthyridin
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
nm	Nanometer (1 nm = 10 ⁻⁹ m)
NMR	Kernresonanz (<i>engl.: nuclear magnetic resonance</i>)
ppm	<i>engl.: parts per million</i>
PPNCI	μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)chlorid
<i>rac.</i>	racemisch
RI	<i>engl.: resolution-of-identity</i>
RT	Raumtemperatur
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (<i>engl.: time-dependent density functional theory</i>)
tht	Tetrahydrothiophen
tmg	Tetramethylguanidin
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
UV	ultraviolett (ca. 10-380 nm)
Vis	sichtbarer Spektralbereich (ca. 380-780 nm, <i>engl.: visible</i>)

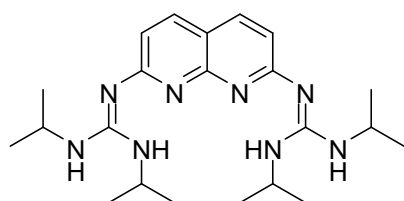
B Verbindungsverzeichnis



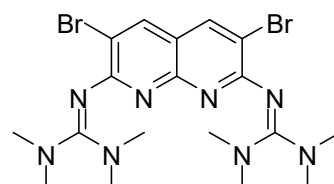
1
 $C_{18}H_{28}N_8$
 356.48



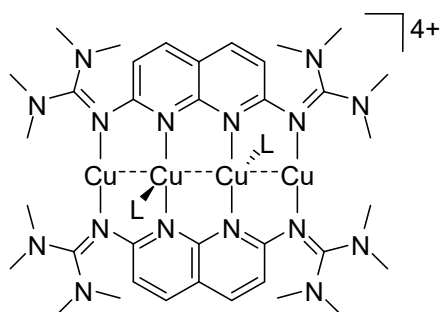
2
 $C_{18}H_{24}N_8$
 352.45



3
 $C_{22}H_{36}N_8$
 412.59

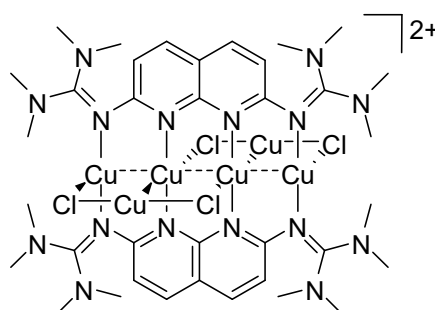


4
 $C_{18}H_{26}Br_2N_8$
 514.27



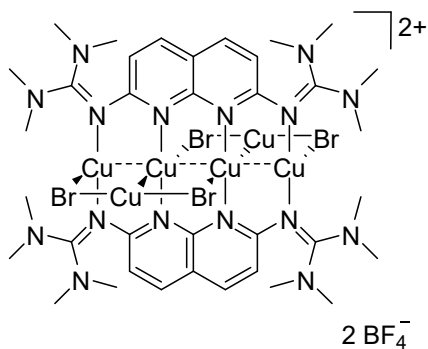
(L = CH_3CN) $4 BF_4^-$

$[Cu_4(1)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_4$
 $C_{42}H_{66}B_4Cl_4Cu_4F_{16}N_{18}$
 1566.33

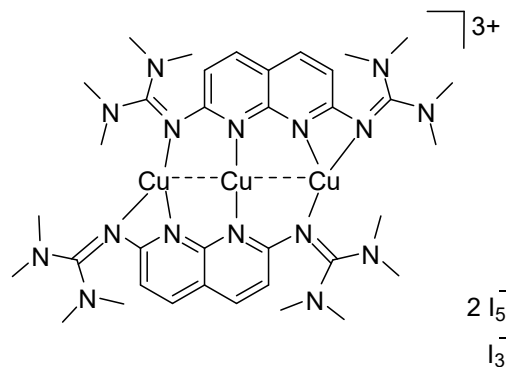


$2 BF_4^-$

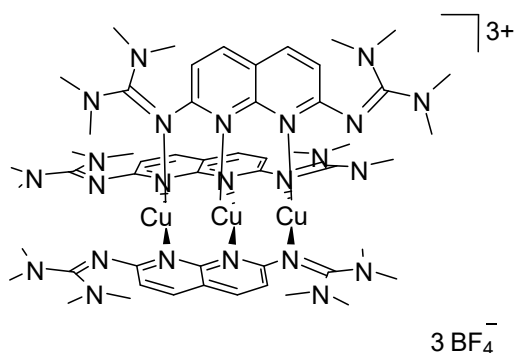
$[Cu_4(1)_2(CuCl_2)_2](BF_4)_2$
 $C_{36}H_{56}B_2Cl_4Cu_6F_8N_{16}$
 1409.62



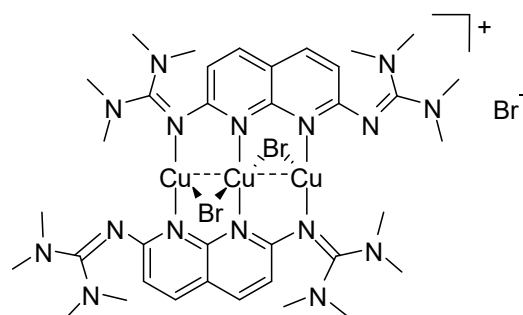
$[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuBr}_2)_2](\text{BF}_4)_2$
 $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{Br}_4\text{Cu}_6\text{F}_8\text{N}_{16}$
 1757.31



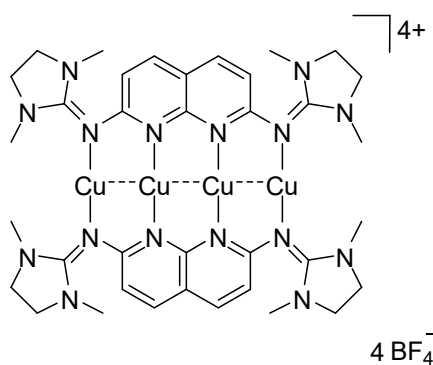
$[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2](\text{I}_5)_2(\text{I}_3)$
 $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Cu}_3\text{I}_{13}\text{N}_{16}$
 2553.35



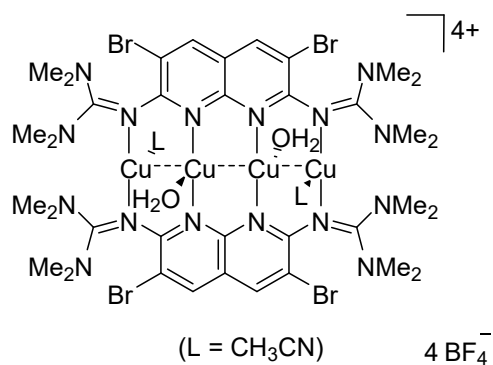
$[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_3](\text{BF}_4)_3$
 $\text{C}_{54}\text{H}_{84}\text{B}_3\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{N}_{24}$
 1520.48



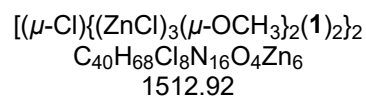
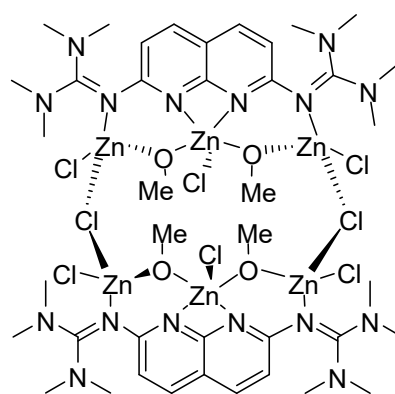
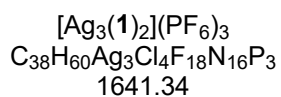
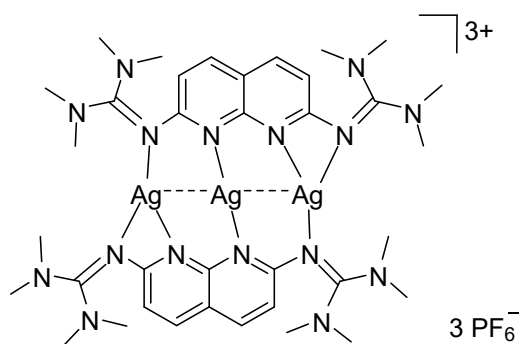
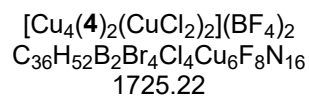
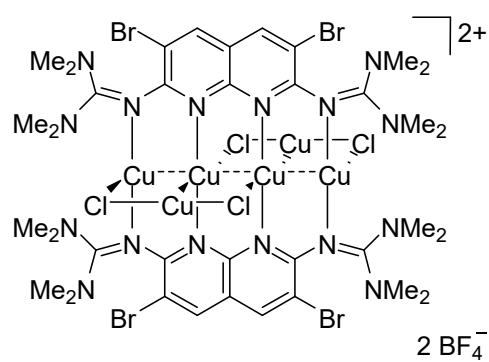
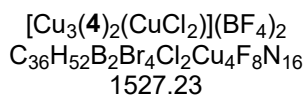
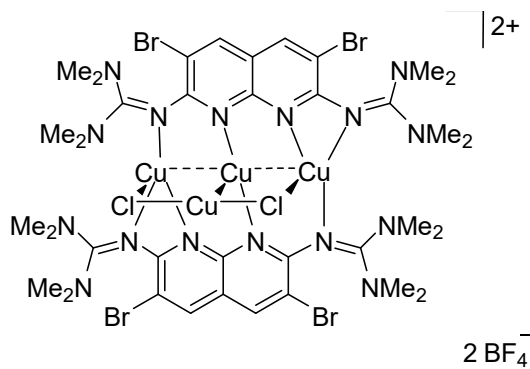
$[\text{Cu}_3(\mathbf{1})_2\text{Br}_2]\text{Br}$
 $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{Br}_3\text{Cl}_4\text{Cu}_3\text{N}_{18}$
 1313.17



$[\text{Cu}_4(\mathbf{2})_2](\text{BF}_4)_4$
 $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{N}_{16}$
 1306.30



$[\text{Cu}_4(\mathbf{4})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$
 $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{B}_4\text{Br}_4\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{N}_{18}\text{O}_2$
 1748.12



C Kristallographische Daten

Verbindung	1	2
Summenformel	C ₁₈ H ₂₈ N ₈	C ₁₈ H ₂₄ N ₈
Molmasse [g mol ⁻¹]	356.48	352.45
Messtemperatur [K]	100	100
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	12.442(3)	12.567(3)
b [Å]	11.747(2)	9.4180(19)
c [Å]	13.211(3)	15.448(3)
α [°]	90	90
β [°]	97.68(3)	98.81
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1913.6(7)	1806.8(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.237	1.296
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.080	0.084
<i>F</i> ₀₀₀	768	752
Kristalldimension [mm ³]	0.60 x 0.50 x 0.50	0.35 x 0.30 x 0.10
Messbereich θ [°]	2.11 bis 30.05	1.95 bis 30.04
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 21
gemessene Reflexe	11004	10522
unabhängige Reflexe	5581 [<i>R</i> _{int} = 0.0377]	5279 [<i>R</i> _{int} = 0.0279]
Daten / Restriktionen / Parameter	5581 / 0 / 243	5279 / 0 / 239
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.040	1.051
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0442 <i>wR</i> ₂ = 0.1187	<i>R</i> ₁ = 0.0535 <i>wR</i> ₂ = 0.1336
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0705 <i>wR</i> ₂ = 0.1379	<i>R</i> ₁ = 0.0801 <i>wR</i> ₂ = 0.1488
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.397 und -0.410	0.502 und -0.531

Verbindung	[H ₂ 3]Cl ₂ ·3.6CHCl ₃	4
Summenformel	C _{25.60} H _{41.60} Cl _{12.80} N ₈	C ₁₉ H ₂₈ Br ₂ Cl ₂ N ₈
Molmasse [g mol ⁻¹]	915.23	599.21
Messtemperatur [K]	100	120
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	Cc
a [Å]	23.191(5)	17.138(3)
b [Å]	14.615(3)	16.428(3)
c [Å]	16.702(3)	10.186(2)
α [°]	90	90
β [°]	126.50(3)	116.77(3)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4550.8(16)	2560.4(9)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.336	1.554
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.805	3.398
F ₀₀₀	1875	1208
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.25	0.40 x 0.30 x 0.30
Messbereich θ [°]	2.18 bis 30.10	2.37 bis 30.09
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 32 -20 ≤ k ≤ 20 -23 ≤ l ≤ 23	-24 ≤ h ≤ 24 -23 ≤ k ≤ 23 -14 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	12965	20995
unabhängige Reflexe	6669 [R _{int} = 0.0601]	7040 [R _{int} = 0.0402]
Daten / Restriktionen / Parameter	6669 / 0 / 297	7040 / 2 / 288
Goodness-of-Fit on F ²	1.035	0.982
Endgültige R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0629 wR ₂ = 0.1906	R ₁ = 0.0310 wR ₂ = 0.0593
R Indizes	R ₁ = 0.0961 wR ₂ = 0.2151	R ₁ = 0.0421 wR ₂ = 0.0625
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.931 und -0.439	0.406 und -0.579

Verbindung	2,7-Diamino-3,6-dibrom-1,8-naphthyridin·DMF	2-Amino-3,6-dibrom-7-tetramethylguanidino-1,8-naphthyridin
Summenformel	C ₁₉ H ₁₉ Br ₄ N ₉ O	C ₁₃ H ₁₆ Br ₂ N ₆
Molmasse [g mol ⁻¹]	709.07	416.14
Messtemperatur [K]	120	120
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	9.2750(19)	10.359(2)
b [Å]	11.801(2)	13.944(3)
c [Å]	12.084(2)	11.175(2)
α [°]	101.93(3)	90
β [°]	96.06(3)	109.92(3)
γ [°]	112.23(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	1172.9(4)	1517.6(5)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	2.008	1.821
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.895	5.345
<i>F</i> ₀₀₀	688	824
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.10 x 0.10	0.50 x 0.35 x 0.20
Messbereich θ [°]	1.76 bis 30.16	2.32 bis 30.15
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14 -19 ≤ k ≤ 19 -15 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	19298	26254
unabhängige Reflexe	6816 [<i>R</i> _{int} = 0.0663]	4461 [<i>R</i> _{int} = 0.0691]
Daten / Restriktionen / Parameter	6816 / 2 / 310	4461 / 0 / 195
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.040	1.024
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0526 <i>wR</i> ₂ = 0.1187	<i>R</i> ₁ = 0.0510 <i>wR</i> ₂ = 0.1055
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1242 <i>wR</i> ₂ = 0.1464	<i>R</i> ₁ = 0.1133 <i>wR</i> ₂ = 0.1236
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.835 und -1.174	1.192 und -0.676

Verbindung	[Cu ₄ (1) ₂ (CH ₃ CN) ₂](BF ₄) ₄ ·2CH ₂ Cl ₂	[Cu ₄ (1) ₂](BF ₄) ₄ , [Cu ₄ (1) ₂ (CH ₂ Cl) ₂](BF ₄) ₄ , [Cu ₄ (1) ₂ (CuCl ₂) ₂](BF ₄) ₂
Summenformel	C ₄₂ H ₆₆ B ₄ Cl ₄ Cu ₄ F ₁₆ N ₁₈	C ₁₁₆ H ₁₈₄ B ₁₀ Cl ₂₀ Cu ₁₄ F ₄₀ N ₄₈
Molmasse [g mol ⁻¹]	1566.33	4717.76
Messtemperatur [K]	100	120
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	8.3220(17)	12.7803(3)
b [Å]	12.133(2)	15.1583(4)
c [Å]	16.453(3)	23.8968(6)
α [°]	108.68(3)	100.103(2)
β [°]	100.32(3)	100.290(2)
γ [°]	92.76(3)	91.496(2)
Zellvolumen [Å ³]	1538.4(5)	4476.5(2)
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.691	1.750
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.635	2.024
<i>F</i> ₀₀₀	792	2372
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.25 x 0.25	0.101 x 0.079 x 0.062
Messbereich θ [°]	2.50 bis 33.14	3.246 bis 26.372
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -18 ≤ k ≤ 18 -25 ≤ l ≤ 25	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -29 ≤ l ≤ 29
gemessene Reflexe	21391	165973
unabhängige Reflexe	11687 [<i>R</i> _{int} = 0.0254]	18252 [<i>R</i> _{int} = 0.0833]
Daten / Restriktionen / Parameter	11687 / 0 / 406	18252 / 485 / 1141
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.032	1.021
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0397 <i>wR</i> ₂ = 0.0973	<i>R</i> ₁ = 0.0486 <i>wR</i> ₂ = 0.1096
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0569 <i>wR</i> ₂ = 0.1056	<i>R</i> ₁ = 0.0689 <i>wR</i> ₂ = 0.1191
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.090 und -1.385	2.650 und -1.236

Verbindung	[Cu ₄ (1) ₂ (CuCl ₂) ₂](BF ₄) ₂	[Cu ₃ (1) ₂](I ₅) ₂ (I ₃)·CH ₃ CN
Summenformel	C ₃₆ H ₅₆ B ₂ Cl ₄ Cu ₆ F ₈ N ₁₆	C ₃₈ H ₅₉ Cu ₃ I ₁₃ N ₁₇
Molmasse [g mol ⁻¹]	1409.62	2594.34
Messtemperatur [K]	120(1)	100
λ [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	9.36083(19)	14.331(3)
b [Å]	10.8067(2)	28.599(6)
c [Å]	13.0128(2)	17.554(4)
α [°]	88.2314(16)	90
β [°]	81.4761(16)	111.43(3)
γ [°]	82.3836(17)	90
Zellvolumen [Å ³]	1290.26(4)	6697(2)
Formeleinheiten pro Zelle	1	4
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.814	2.573
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.262	6.978
<i>F</i> ₀₀₀	708	4728
Kristalldimension [mm ³]	0.11 x 0.07 x 0.05	0.15 x 0.10 x 0.10
Messbereich θ [°]	3.4 bis 70.8	1.89 bis 30.00
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15	-20 ≤ h ≤ 20 -40 ≤ k ≤ 40 -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	79658	137445
unabhängige Reflexe	4945 [<i>R</i> _{int} = 0.0336]	19527 [<i>R</i> _{int} = 0.1486]
Daten / Restriktionen / Parameter	4945 / 60 / 361	19527 / 0 / 660
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.118	1.017
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0306 <i>wR</i> ₂ = 0.0918	<i>R</i> ₁ = 0.0548 <i>wR</i> ₂ = 0.0766
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0319 <i>wR</i> ₂ = 0.0927	<i>R</i> ₁ = 0.1588 <i>wR</i> ₂ = 0.0994
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.542 und -0.461	1.788 und -1.612

Anhang

Verbindung	[Cu ₃ (1) ₃](BF ₄) ₃ ·[CoCp ₂](BF ₄)	[Cu ₃ (1) ₂ Br ₂]Br·2CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C _{67.6} H _{99.4} B ₄ CoCu ₃ F ₁₆ N _{25.8}	C ₃₈ H ₆₀ Br ₃ Cl ₄ Cu ₃ N ₁₈
Molmasse [g mol ⁻¹]	1870.32	1313.17
Messtemperatur [K]	100	100
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	16.074(3)	9.4390(19)
b [Å]	16.837(3)	17.862(4)
c [Å]	18.684(3)	15.593(3)
α [°]	93.06(3)	90
β [°]	112.92(3)	103.57(3)
γ [°]	108.97(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	4309.5(15)	2555.5(9)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.441	1.707
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.009	3.838
<i>F</i> ₀₀₀	1927	1320
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.10 x 0.10	0.50 x 0.40 x 0.25
Messbereich θ [°]	1.96 bis 30.21	2.28 bis 30.04
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -23 ≤ k ≤ 23 -26 ≤ l ≤ 26	-12 ≤ h ≤ 13 -25 ≤ k ≤ 25 -21 ≤ l ≤ 21
gemessene Reflexe	73717	44038
unabhängige Reflexe	25288 [<i>R</i> _{int} = 0.0687]	7478 [<i>R</i> _{int} = 0.0523]
Daten / Restriktionen / Parameter	25288 / 0 / 1127	7478 / 0 / 322
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	0.946	1.029
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0628 <i>wR</i> ₂ = 0.1338	<i>R</i> ₁ = 0.0430 <i>wR</i> ₂ = 0.1037
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1408 <i>wR</i> ₂ = 0.1559	<i>R</i> ₁ = 0.0693 <i>wR</i> ₂ = 0.1160
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.813 und -0.554	1.409 und -1.512

Verbindung	[Cu ₄ (2) ₂](BF ₄) ₄	[Cu ₄ (4) ₂ (H ₂ O) ₂ (CH ₃ CN) ₂](BF ₄) ₄
Summenformel	C ₃₆ H ₄₈ B ₄ Cu ₄ F ₁₆ N ₁₆	C ₄₀ H ₆₂ B ₄ Br ₄ Cu ₄ F ₁₆ N ₁₈ O ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	1306.30	1748.12
Messtemperatur [K]	100	120
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	12.124(2)	11.653(2)
b [Å]	13.969(3)	12.410(3)
c [Å]	14.043(3)	12.448(3)
α [°]	90	70.72(3)
β [°]	95.19(3)	67.76(3)
γ [°]	90	69.69(3)
Zellvolumen [Å ³]	2368.6(8)	1521.2(5)
Formeleinheiten pro Zelle	2	1
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.832	1.908
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.885	4.108
<i>F</i> ₀₀₀	1312	864
Kristalldimension [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.15	0.35 x 0.30 x 0.20
Messbereich θ [°]	2.0 bis 30.08	2.24 bis 33.83
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 18 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	39750	40511
unabhängige Reflexe	6926 [<i>R</i> _{int} = 0.0669]	12135 [<i>R</i> _{int} = 0.0491]
Daten / Restriktionen / Parameter	7040 / 0 / 347	12135 / 0 / 407
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.014	1.018
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0393 <i>wR</i> ₂ = 0.0804	<i>R</i> ₁ = 0.0396 <i>wR</i> ₂ = 0.0816
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0758 <i>wR</i> ₂ = 0.0923	<i>R</i> ₁ = 0.0751 <i>wR</i> ₂ = 0.0920
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.568 und -0.523	1.079 und -0.584

Anhang

Verbindung	[Cu ₃ (4) ₂ (CuCl ₂)](BF ₄) ₂	[Cu ₄ (4) ₂ (CuCl ₂) ₂](BF ₄) ₂ ·4CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₃₆ H ₅₂ B ₂ Br ₄ Cl ₂ Cu ₄ F ₈ N ₁₆	C ₄₀ H ₆₀ B ₂ Br ₄ Cl ₄ Cu ₆ F ₈ N ₁₆
Molmasse [g mol ⁻¹]	1725.22	2064.93
Messtemperatur [K]	120	120
λ [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	14.2988(2)	13.556(3)
b [Å]	32.6000(4)	16.006(3)
c [Å]	12.13393(16)	31.763(6)
α [°]	90	90
β [°]	103.9652(14)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	5488.93	6891.9(2)
Formeleinheiten pro Zelle	-	4
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	-	1.990
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	-	4.669
<i>F</i> ₀₀₀	-	4048
Kristalldimension [mm ³]	-	6892(2)
Messbereich θ [°]	-	1.0 bis 26.0
Indexbereich	-	-19 ≤ h ≤ 18
	-	-22 ≤ k ≤ 22
	-	-44 ≤ l ≤ 44
gemessene Reflexe	162197	87916
unabhängige Reflexe	9065	10091
Daten / Restriktionen / Parameter	-	10091 / 0 / 405
Goodness-of-Fit on F ²	-	1.020
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	-	<i>R</i> ₁ = 0.0339
	-	<i>wR</i> ₂ = 0.0790
<i>R</i> Indizes	-	<i>R</i> ₁ = 0.0523
	-	<i>wR</i> ₂ = 0.0863
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	5.57 und -1.22	0.934 und -1.084

Verbindung	[Ag ₃ (1) ₃](PF ₆) ₃	[(μ -Cl){(ZnCl) ₃ (μ -OCH ₃) ₂ (1) ₂] ₂]
Summenformel	C ₃₈ H ₆₀ Ag ₃ Cl ₄ F ₁₈ N ₁₆ P ₃	C ₄₀ H ₆₈ Cl ₈ N ₁₆ O ₄ Zn ₆
Molmasse [g mol ⁻¹]	1641.34	1512.92
Messtemperatur [K]	120	100
λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pnnm</i>
a [Å]	8.65681(15)	8.5030(17)
b [Å]	10.44441(15)	20.156(4)
c [Å]	17.0238(3)	21.507(4) A
α [°]	90.0298(14)	90
β [°]	90.6540(15)	90
γ [°]	106.2855(14)	90
Zellvolumen [Å ³]	1477.35(5)	3686.0(13)
Formeleinheiten pro Zelle	1	4
berechnete Dichte [Mg m ⁻³]	1.845	1.363
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.350	2.253
<i>F</i> ₀₀₀	816	1536
Kristalldimension [mm ³]	0.125 x 0.076 x 0.022	0.25 x 0.25 x 0.20
Messbereich θ [°]	2.954 bis 32.249	2.02 bis 30.03
Indexbereich	-12 \leq h \leq 12 -15 \leq k \leq 15 -25 \leq l \leq 24	-11 \leq h \leq 11 -28 \leq k \leq 28 -30 \leq l \leq 30
gemessene Reflexe	36239	10306
unabhängige Reflexe	9830 [<i>R</i> _{int} = 0.0590]	5518 [<i>R</i> _{int} = 0.0221]
Daten / Restriktionen / Parameter	9830 / 0 / 381	5518 / 0 / 179
Goodness-of-Fit on <i>F</i> ²	1.187	1.045
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0650 <i>wR</i> ₂ = 0.0904	<i>R</i> ₁ = 0.0351 <i>wR</i> ₂ = 0.1100
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0900 <i>wR</i> ₂ = 0.0966	<i>R</i> ₁ = 0.0486 <i>wR</i> ₂ = 0.1133
Maximale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.766 und -1.653	0.567 und -0.576

D Versuche zu Coligandenaustausch und Oxidation

I) Versuche zum Coligandenaustausch

Im Folgenden sind Experimente beschrieben, die das Ziel hatten im Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ die koordinierten CH_3CN Liganden gegen andere Liganden auszutauschen, jedoch nicht erfolgreich waren.

a) 7.30 mg (0.06 mmol, 4.0 Äq.) 4-(Dimethylamino)pyridin wurden zu einer Lösung von 20.0 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ in 4 ml CH_3CN gegeben. Die Lösung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein brauner Feststoff wurde erhalten. Sowohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als auch im Massenspektrum war keine Reaktion zu beobachten.

b) 3.72 mg (0.03 mmol, 2.0 Äq.) 2-Nitropyridin wurden zu einer Lösung von 20.0 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ in 4 ml CH_3CN gegeben. Nach dem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde der Feststoff erneut in CH_3CN gelöst und die Lösung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die analytischen Daten zeigten keinen Hinweis auf eine Reaktion.

c) 34.5 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden in 3 ml Benzonitril gelöst. Die Lösung wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Überschuss Benzonitril unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wobei unlöslicher Feststoff abfiltriert wurde. Der unlösliche Feststoff wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ identifiziert. Aus CH_2Cl_2 wurden Kristalle erhalten, die mittels Röntgenkristallographie als eine Mischung von $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2](\text{BF}_4)_4$, $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2](\text{BF}_4)_4$ und $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CuCl}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ charakterisiert werden konnten. Die zugehörigen kristallographischen Daten sind im Anhang C aufgeführt.

d) 23.6 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ und 19.4 mg Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium chlorid wurden in 5 ml CH_3CN gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Sowohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als auch im Massenspektrum war keine Reaktion zu beobachten.

II) Oxidationsversuche

Die nachfolgenden Experimente beschreiben Oxidationsversuche mit dem Komplex $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$.

a) 22.2 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden in 4 ml CH_3CN gelöst. Dann wurden 9.28 mg (0.04 mmol, 2.0 Äq.) Ferrocenium tetrafluoroborat zugegeben. Die Lösung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Da keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde die Lösung für 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die analytischen Daten zeigten keinen Hinweis auf eine Reaktion.

b) 15.3 mg (0.01 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden in 3 ml CH_3CN gelöst und 2.70 mg (0.02 mmol, 2.0 Äq.) *p*-Benzochinon hinzugefügt. Die Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dann für 1.5 h bei 50 °C und schließlich bei 80 °C über Nacht. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein brauner Feststoff erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte keine Reaktion beobachtet werden.

c) 17.9 mg (0.01 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden in 5 ml CH_3CN gelöst und auf -35 °C abgekühlt. Dann wurde eine Lösung von 1.5 mg (0.01 mmol, 1.0 Äq.) NOBF_4 in 2 ml CH_3CN tropfenweise zugegeben, wobei sich die Lösung entfärbte. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 1 h bei -35 °C gerührt. Hierbei färbte sich die Lösung schwach grün. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die analytischen Daten zeigten eine Zersetzung der Verbindung.

d) 20.0 mg (0.01 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$ wurden in 4.5 ml CH_3CN gelöst und eine Lösung von 5.6 mg (0.03 mmol, 2.0 Äq.) AgBF_4 in 2.5 ml CH_3CN tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 min rühren änderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach farblos. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein hellgelber Feststoff erhalten. Die analytischen Daten zeigten eine Zersetzung der Verbindung.

e) 15.2 mg (0.01 mmol, 1.0 Äq.) $[\text{Cu}_4(\mathbf{1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$, 1.70 mg (0.02 mmol, 1.0 Äq.) KCl und 2.20 mg (0.02 mmol, 2.0 Äq.) CuCl wurden in 4 ml CH_3CN suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der vorliegende

gelbe Feststoff wurde in CH_2Cl_2 gelöst, um Kristalle zu züchten. Ein unlöslicher Rückstand wurde dabei abfiltriert. Es bildeten sich keine Kristalle und weitere analytische Daten zeigten, dass lediglich die Edukte vorlagen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Ohne sie wäre die Arbeit nicht das geworden, was sie jetzt ist.

Meinen besonderen Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Hans-Jörg Himmel*, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Ich möchte ihm vor allem für die mir gewährte Freiheit und das damit verbundene Vertrauen bei der Ausführung der Doktorarbeit sowie die gute persönliche Betreuung danken. Hierbei ist besonders die stetige Unterstützung hervorzuheben, die sich insbesondere in Form zahlreicher fachlicher Diskussionen ausdrückte, aus denen sehr viele neue Ideen und Anregungen hervorgingen.

Herrn *Prof. Dr. Gerald Linti* danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Einen besonderen Dank geht an meine Laborkollegin *Simone Leingang*, die mit mir eine Box im Labor geteilt und dabei sehr viele Routinearbeiten erledigt hat, so dass ich mich auf die wesentlichen Dinge meiner Doktorarbeit konzentrieren konnte. Danke dafür!

Meinem SQUID-Team- und Laborkollegen *Conrad Wagner* danke ich für seine herzliche und immer freundliche Art. Durch ihn habe ich viel über Brasilien und seine Kultur und Politik lernen können. Obrigado! *Florian Schön*, *Marco Werr* und *Lena Steuer* – meine Nachfolgerin im SQUID-Team – haben das angenehme Arbeitsklima im neuen Labor abgerundet. Danke für die schöne Zeit!

Karin Gissmann danke ich für ihre herzliche Art und ihre Talent die organisatorischen Angelegenheiten schnell und doch so unbürokratisch wie möglich zu erledigen.

Ein ganz großes Danke möchte ich dem Team X-Ray der Arbeitsgruppe *Himmel*, namentlich *Elisabeth Kaifer*, *Ute Wild*, *Jana Elias*, *Anna Lebkücher* und *Anna Widera* sagen. Ich bzw. meine meist winzigen Kristalle haben euch alles abverlangt.

Prof. Hubert Wadepohl und *Heidrun Haungs* danke ich für das Messen und Lösen einiger meiner Kristallstrukturen.

Raymond Hakim möchte ich für seinen Einsatz während seines Forschungspraktikums danken.

Für die Möglichkeit die Quantenausbeuten meiner fluoreszierenden Verbindungen zu bestimmen, möchte ich *Andreas Kretzschmar* und *Michael Ganschow* von der Arbeitsgruppe *Bunz* danken.

Danksagung

Des Weiteren danke ich den Serviceeinrichtungen der Chemischen Institute der Universität Heidelberg (Massenspektrometrie, NMR-Labor, Werkstätte und Mikroanalyse).

Alexandra Ziesak und *Roxana Lorenz* danke ich für die geduldige Hilfe bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme, was sich häufiger als schwieriges Unterfangen für meine Verbindungen herausstellte.

Meinem Praktikumpartner *Hendrik Herrmann* danke ich für die gemeinsamen Jahre, in denen wir die Studenten im ersten Semester zusammen betreut haben. Durch seine strenge Hand wurden die Studenten optimal auf die folgenden Semester des Bachelorstudiums vorbereitet.

Bei *Olaf Hübner*, *Benjamin Eberle* und *Arne Wagner* möchte ich mich für die Hilfe bei quantenchemischen Rechnungen bedanken. Ihr habt mir dieses Thema von Grund auf näher gebracht und hattet auf meine vielen Fragen stets eine Antwort.

Des Weiteren möchte ich mich bei *Julian Horn* für die Lösung von Computerproblemen aller Art bedanken. Ein Dankeschön geht auch an *David Schrempp* für die vielen fachlichen Diskussionen.

Meinen Korrekturlesern *Hendrik Herrmann*, *Conrad Wagner*, *Florian Schön*, *Roxana Lorenz* und *Sebastian Haaf* gilt großer Dank. Sie haben mit jedem gefunden Fehler dafür gesorgt, dass diese Arbeit besser wird.

Allen Mitglieder der Arbeitsgruppe *Himmel* danke ich für die schöne Zeit, die ich nicht mehr missen möchte. Ich hoffe, dass auch zukünftigen Doktorandengenerationen in den Genuss der tollen Arbeitsatmosphäre und der Hilfsbereitschaft innerhalb der Gruppe kommen werden. Mir hat es stets große Freude bereitet, nach Feierabend einer gemeinsamen Aktivität nachzugehen, sei es Grillen, Kinoseminar, eine Gesprächsrunde beim FAB oder eine der vielen anderen Aktivitäten.

Meinen langjährigen Freunden *Alexander*, *Mathias*, *Patrick* und *Mathis* danke ich für all die schönen Momente, die wir bisher gemeinsam erleben durften und hoffe, dass noch viele weitere dazukommen.

Abschließend möchte ich meinen *Eltern* danken, die mich in allen Lebenslagen großartig unterstützt haben. Ohne ihren Rückhalt wäre ich nicht bis zu diesem Punkt in meinem Leben gekommen. Vielen Dank!

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

1. Bei der eingereichten Dissertation zum Thema „Synthese von Kupferketten mit fluoreszierenden guanidinofunktionalisierten Naphthyridinliganden“ 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 Auslandes als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift (Christoph Krämer)