

Steuerung der Elektronendonator- und
Akzeptoreigenschaften von guanidino-
funktionalisiertem Phenazin in di- und
tetranuklearen Übergangsmetallkomplexen

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M. Sc. Roxana Lorenz
aus Kaiserslautern

2019

Steuerung der Elektronendonator- und
Akzeptoreigenschaften von guanidino-
funktionalisiertem Phenazin in di- und
tetranuklearen Übergangsmetallkomplexen

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
M. Sc. Roxana Lorenz
aus Kaiserslautern

Tag der Disputation: 10. Mai 2019

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

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis November 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 beschriebenen Ergebnisse wurde von Kathrin Slota, Lena Steuer, Georg Uzunidis, Noémie Pichon, Frano Pranjkovic und Antonia Becker im Rahmen ihrer Forschungspraktika bzw. Bachelorarbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Himmel unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den, im Anhang dieser Arbeit, genannten Formen veröffentlicht.

Für Margot und Anneliese

'Singt ruhig, ich erhole mich inzwischen ein bisschen', sagte Pippi, 'Zuviel Gelehrsamkeit kann selbst den Gesundesten kaputtmachen.'

Aus Pippi Langstrumpf von Astrid Lindgren

Kurzzusammenfassung

Intramolekulare Elektronentransferprozesse in Übergangsmetallkomplexen sind nicht nur in der Grundlagenforschung, sondern ebenso für die Forschung in der Katalyse oder den Materialwissenschaften von Interesse. In dieser Dissertation wurden die Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die Grenzorbitalenergien von guanidino-funktionalisiertem Phenazin in freier Form sowie in zwei- und vierkernigen Übergangsmetallkomplexen untersucht. Dabei wurden insbesondere die Bedingungen, die zu einem intramolekularen Elektronentransfer führen, betrachtet. Bei der Verbindung 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph) handelt es sich um einen Vertreter der im Arbeitskreis Himmel entwickelten Ligandenklasse der guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA). Im Gegensatz zu den elektronenreichen Vertretern dieser Ligandenklasse mit kleinem aromatischem Grundgerüst, wie z. B. Benzol, führt die Substitution des elektronenarmen heteroaromatischen Phenazins mit elektronenschiebenden Guanidinogruppen nicht zur Bildung eines redoxaktiven Elektronendonors. Das ermöglicht die Weiterentwicklung sowohl zum Elektronendonors als auch zum Elektronenakzeptor-Liganden. Das ausgeprägte π -System mit kleiner HOMO-LUMO-Lücke erlaubt es außerdem, Änderungen der Grenzorbitalenergien unter anderem anhand von UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektroskopie zu verfolgen.

Die Auswirkung von Umgebungseinflüssen auf ttmgph im Festkörper und in Lösung konnte mittels Matrixisolationstechnik untersucht werden. Dadurch wurde gezeigt, dass die Wechselwirkungen in kondensierten Phasen, im Vergleich zum nahezu isoliert vorliegenden Molekül in der Argon-Matrix, eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands zur Folge hat. Der Stokes-Shift hingegen wird durch das Lösungsmittel nicht beeinflusst, während er im Festkörper eine Zunahme erfährt.

Die differenzierte Lewisbasizität der Phenazin- und Guanidin-Iminstickstoffatome ermöglicht die schrittweise Koordination verschiedener Metalle. So konnten zunächst dinukleare Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe, durch Koordination der Guanidinogruppen, erhalten werden. In diesen wurden Elektronendonoreigenschaften des Liganden in Form von Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen (LMCT) beobachtet, welche mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen identifiziert wurden. Die anschließende Koordination der Phenazin-Stickstoffatome an Kupfer(I)-chlorid führt zu gemischtvalenten bzw. hetero-bimetallischen vierkernigen Komplexen, in denen die zuvor beobachteten LMCT-Übergänge bei trigonaler Kupfer(I)-Koordination ausgeschaltet sind, während sie bei linearer Koordination erhalten bleiben.

Durch Benzylierung der Guanidinogruppen hingegen konnte deren elektronenschiebende Wirkung kompensiert und somit die Elektronenakzeptoreigenschaften des Phenazingerüsts wiedererlangt werden. Dies wurde anhand von Cyclovoltammetrie (CV) sowie, bei anschließender Kupfer(I)-Koordination der Phenazin-Stickstoffatome, in Form von Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen (MLCT) beobachtet. MLCT-Übergänge finden, laut Rechnung, auch bei Koordination der Guanidinogruppen an Kupfer(I)-chlorid statt. Anschließende Methylierung der Phenazin-Stickstoffatome senkt die LUMO-Energie des Liganden ab und ein intramolekularer Elektronentransfer vom Metall zum Liganden, der zur Reduktion des Phenazin-Systems führt, wird induziert.

So konnten die Grenzorbitalenergien von ttmgph gezielt beeinflusst und somit sowohl Elektronendonoreigenschaften als auch Elektronenakzeptoreigenschaften hervorgerufen werden, wodurch die Ligandenklasse der GFA, die bisher vor allem Elektronendonoren umfasste, um die Elektronenakzeptoreigenschaft ergänzt wird.

Abstract

Intramolecular electron transfer processes in transition-metal complexes are of interest not only in fundamental research, but also in catalysis or material science. In this thesis, the possibilities to influence the frontier molecular orbital energies of guanidino-functionalized phenazine itself and in bi- and tetranuclear transition metal complexes were investigated. In particular, the conditions leading to an intramolecular electron transfer were considered. 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)-phenazine (ttmgph) belongs to the ligand class of guanidino-functionalized aromatics (GFA) developed in the Himmel group. In contrast to the electron-rich representatives of this ligand class featuring a small aromatic backbone, such as benzene, substitution of the electron-deficient heteroaromatic phenazine with electron-donating guanidino groups does not lead to the formation of a redox-active electron donor. This allows further development to both, an electron donor and an electron acceptor ligand. The pronounced π -system with a small HOMO-LUMO gap allows to follow changes in the frontier molecular orbital energies, by methods including UV/Vis-absorption and emission spectroscopy.

Matrix isolation techniques enabled the investigation of environmental influences on the free ligand ttmgph in both solution and solid state. Thus, it was shown that interactions in condensed phases result in a reduction of the HOMO-LUMO gap, compared to the nearly isolated molecule in the argon matrix. On the other hand, the Stokes shift is unaffected by solvent interactions, but increases in the solid state.

The differentiated Lewis basicity of the guanidine and phenazine imine nitrogen atoms of the ligand allows for stepwise coordination of different metals. Thus, dinuclear nickel(II) and copper(II) complexes could be obtained by coordination of the guanidino groups. In these complexes the ttmgph ligand shows electron-donating properties resulting in ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transitions, which were identified by TD-DFT calculations. The subsequent coordination of copper(I)-chloride by the phenazine nitrogen atoms gave rise to mixed-valent as well as hetero-bimetallic tetranuclear complexes in which the previously observed LMCT transitions are quenched in case of trigonal copper(I) coordination, while they are still observable in case of linear coordination.

Benylation of the guanidino groups, however, leads to compensation of their electron-donating effect and thus the electron-accepting properties of the phenazine are recovered. This was observed by cyclic voltammetry (CV) measurements and, when copper(I) is subsequently coordinated by the phenazine nitrogen atoms, in terms of metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excitations. MLCT transitions, according to theory, also take place upon coordination of the guanidino groups to copper(I)-chloride. In addition, methylation of the phenazine nitrogen atoms of this copper(I) complex causes the lowering of the LUMO energy which allows an intramolecular electron transfer and leads to the reduction of the phenazine system.

Thus, specific influence on the frontier molecular orbital energies of ttmgph induces both electron donor and electron acceptor properties, whereby the ligand class of the GFAs, which up to now mainly included electron donors, is complemented by the electron acceptor property.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand.....	1
1.1	Motivation und Zielsetzung.....	1
1.2	Phenazin und seine Derivate	3
1.3	Guanidino-funktionalisierte Aromaten (GFA)	7
1.3.1	Guanidine	7
1.3.2	Synthese und Modifikationsmöglichkeiten von GFA	11
1.3.3	Koordinationschemie der GFA.....	15
2	Ergebnisse und Diskussion	21
2.1	Guanidino-funktionalisierte Phenazine.....	21
2.2	Koordinationschemie von vierfach guanidino-funktionalisiertem Phenazin	31
2.2.1	Zweikernige Komplexe mit Nickel(II) und Kupfer(II)	31
2.2.2	Vierkernige Komplexe mit Kupfer(I) und Nickel(II) bzw. Kupfer(II).....	42
2.3	Reduktion von vierfach guanidino-funktionalisiertem Phenazin	52
2.3.1	Alkylierung der Guanidin-Stickstoffatomen	54
2.3.2	Alkylierung der Phenazin-Stickstoffatome	62
3	Zusammenfassung.....	76
4	Experimenteller Teil	80
4.1	Allgemeine Angaben.....	80
4.1.1	Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel	80
4.1.2	Analysemethoden.....	80
4.1.3	Quantenchemische Rechnungen.....	83
4.2	Synthesevorschriften.....	85
	Literaturverzeichnis.....	129
	Anhang	140
A	Abkürzungsverzeichnis	140
B	Symbolverzeichnis	142
C	Verbindungsverzeichnis	143
	Liste wissenschaftlicher Beiträge	147
	Danksagung	149
	Eidesstattliche Versicherung	153

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Entwicklung funktionaler Liganden hat in der Koordinationschemie seit ihrer Begründung durch Alfred Werner zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es zeigte sich, dass durch Modifikation der Liganden die Eigenschaften von Koordinationsverbindungen, aufgrund von sterischen und elektronischen Einflüssen, gezielt gesteuert werden können. Hybridliganden beispielsweise, die eine harte und eine weiche Donorfunktion besitzen, können über differenzierte trans-Effekte Selektivitäten verbessern.^[1-5] So wurden eine Vielzahl von Metallkomplexen, nicht nur für den Einsatz als Katalysatoren, sondern auch als Sensitizer in Farbstoffsolarzellen^[6] oder für die zelluläre Bildgebung in der Biochemie^[7] entwickelt und durch Modifikation der Liganden optimiert.

Elektronentransferprozesse sind oftmals entscheidende Schritte in katalytischen Reaktionen, weshalb die eingesetzten Katalysatoren über mehrere leicht zugängliche Redoxzustände verfügen müssen. Beispielsweise findet in Übergangsmetallvermittelten Kreuzkupplungsreaktionen am Metallzentrum des Katalysators zunächst eine oxidative Addition und nach der Transmetallierung eine reduktive Eliminierung statt. Bei diesen Redoxschritten ändert das Metallzentrum seine Oxidationsstufe jeweils um zwei, während die Liganden als sogenannte Zuschauerliganden weitestgehend unbeteiligt sind. Im Gegensatz dazu können sogenannte nicht-unschuldige Liganden,^[8] zum Beispiel redoxaktive organische Elektronendonoren, ihre Oxidationsstufe ändern und so als Elektronenreservoir für das Metallzentrum dienen. Sie bieten somit die Möglichkeit, dass sich die elektronische Struktur des Komplexes am Liganden ändert, während das Metallzentrum unverändert bleibt. Durch Kombination von redoxaktiven Liganden mit redoxaktiven Metallen können außerdem valenztautomere Komplexe, also Komplexe mit zwei oder mehr isomeren Redoxzuständen, erhalten werden. Deren mögliche elektronischen Strukturen liegen in einem Gleichgewicht vor und können oftmals durch äußere Einflüsse wie Druck,^[9,10] Temperatur^[11,12] oder Licht^[13] gesteuert werden. Vor allem mit Kobalt, aber auch mit Kupfer konnten bereits einige solcher Verbindungen gefunden werden.^[14-17]

In der Arbeitsgruppe Himmel wurde mit den guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA) eine neue Klasse redoxaktiver Liganden entwickelt.^[18,19] Diese sind oftmals starke organische Elektronendonoren und elektronenreiche bidentate Liganden mit hoher Lewis-Basizität. Ihre Fähigkeit auch im zweifach oxidierten, dikationischen Zustand Übergangsmetalle zu koordinieren führt in Kombination mit dem redoxaktiven Metall Kupfer dazu, dass auch diese Komplexe zwei mögliche Redoxisomere besitzen. Dabei kann über die Wahl der Coliganden die elektronische Struktur der Komplexe gesteuert werden.^[20,21] Im Falle des auf Pyridin basierenden GFA ist die Potentialbarriere zwischen den beiden Valenzisomeren des Kupfer(II)-chlorid-Komplexes so niedrig, dass diese in Aceton in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegen. Durch den modularen Aufbau der GFA bietet sich die Möglichkeit durch Variation der Guanidinogruppen oder Änderungen am aromatischen Grundgerüst Einfluss auf die Eigenschaften dieser Liganden zu nehmen.^[22-26] Durch die Guanilylierung des elektronenarmen Heteroaromaten Phenazin wurde, im Gegensatz zu den klassischen GFA, kein Zwei-Elektronendonator erhalten. Das ausgedehnte π -System des Liganden bringt jedoch interessante optische Eigenschaften mit sich, da sie Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich besitzen und Fluoreszenz zeigen.^[27]

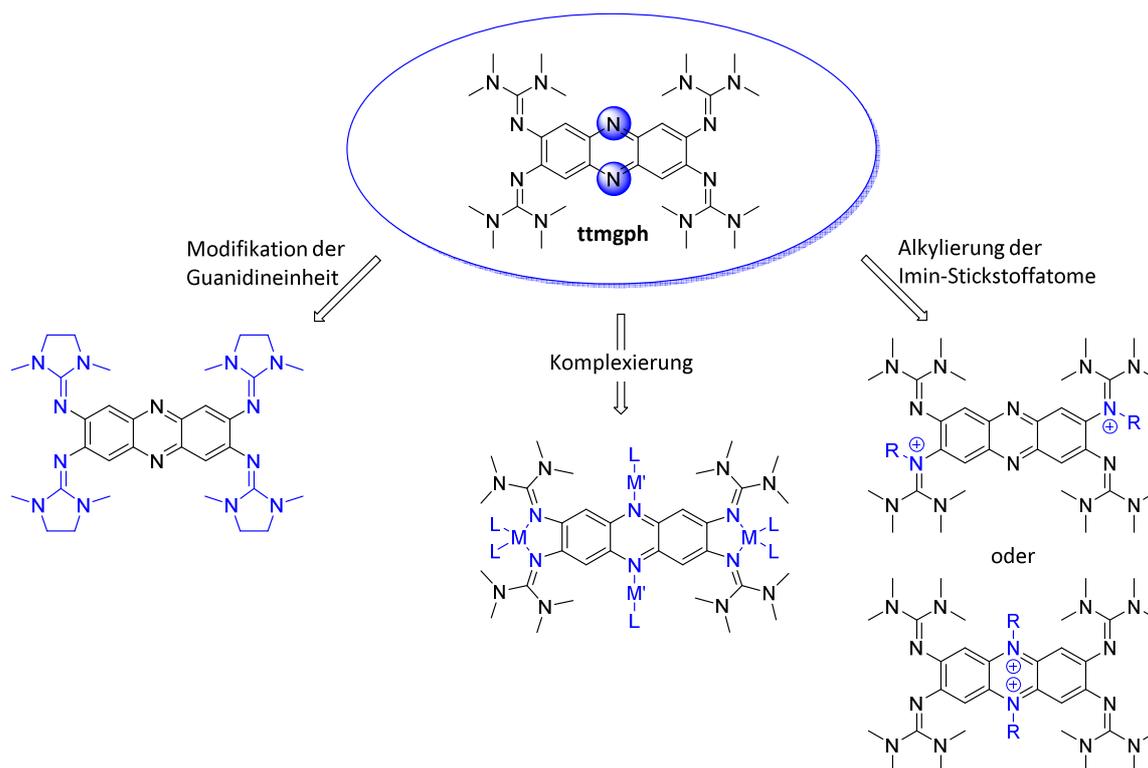


Abbildung 1-1 Neben der Modifikation der Guanidineinheiten von 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph), sollen die zusätzlichen reaktiven Stickstoffatome des Phenazingrundgerüsts genutzt werden um die Energie der Grenzorbitale gezielt zu beeinflussen.

Außerdem ergeben sich durch das heteroaromatische Grundgerüst neben den Guanidin-Iminstickstoffatomen, zwei zusätzliche reaktive Stellen (Abbildung 1-1). Diese eröffnen die Möglichkeit Substituenten an den Stickstoffatomen des Heterozyklus einzuführen oder Metalle daran zu koordinieren. Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie die Grenzorbitalenergien des vierfach guanidino-funktionalisierten Phenazins 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin gezielt beeinflusst werden können. Dazu sollen zum einen die Guanidinogruppen variiert und die Koordinationschemie mit Übergangsmetallen mit d^8 - und d^9 -Konfiguration sowie die zusätzliche Koordination an den Phenazin-Stickstoffatomen untersucht werden. Zum anderen sollen die Grenzorbitalenergien, durch Alkylierung der Guanidin- oder Phenazin-Stickstoffatome, so gesteuert werden, dass ein Elektronenakzeptor-System erhalten wird. Durch Koordination von niedervalenten Metallen soll schließlich ein intramolekularer Elektronentransfer induziert werden. So könnte die Ligandenklasse der GFA um die komplementäre Elektronenakzeptor-Eigenschaft ergänzt werden.

1.2 Phenazin und seine Derivate

Phenazin, das ebenso als Azophenylen, 9,10-Diazaanthracen oder Acridizin bekannt ist, ist ein dibenzokondensiertes Ringsystem des Pyrazins (Abbildung 1-2). Es dient als Grundgerüst zahlreicher synthetischer und natürlicher Farbstoffe sowie synthetischer antimalaria,^[28,29] antitumor,^[30] antimykotischer^[31] sowie insektizidischer^[32] Wirkstoffe.

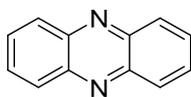


Abbildung 1-2 Phenazin, auch Azophenylen, 9,10-Diazaanthracen oder Acridizin genannt.

Fordos berichtete 1859 erstmals von der Isolation eines blauen Pigments, dem sogenannten Pyocyanin (siehe Abbildung 1-3), ein Phenazinderivat welches im Bakterium *Pseudomonas aeruginosa* gebildet wird. Das reduktive Pyocyanin erzeugt oxidativen Stress in Bakterien und Säugetierzellen durch die Bildung von Wasserstoffperoxid.^[33,34] Seit seiner Entdeckung konnten mehr als 180 weitere natürliche Phenazinderivate identifiziert werden, die von Bakteriengattungen wie *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Brevibacterium* und *Streptomyces* synthetisiert werden.^[35] Auch in einigen synthetischen Farbstoffen, wie z. B. Neutralrot, Safranin T und Mauvein (siehe Abbildung 1-3), findet sich Phenazin als Grundgerüst. Mauvein ist außerdem der erste synthetische Farbstoff, welcher von William Henry Perkin 1856 hergestellt wurde. Perkin war es auch, der als erster das Potential dieses synthetischen Farbstoffs zum Textilfärben erkannte und damit einen neuen Industriezweig schuf.^[36]

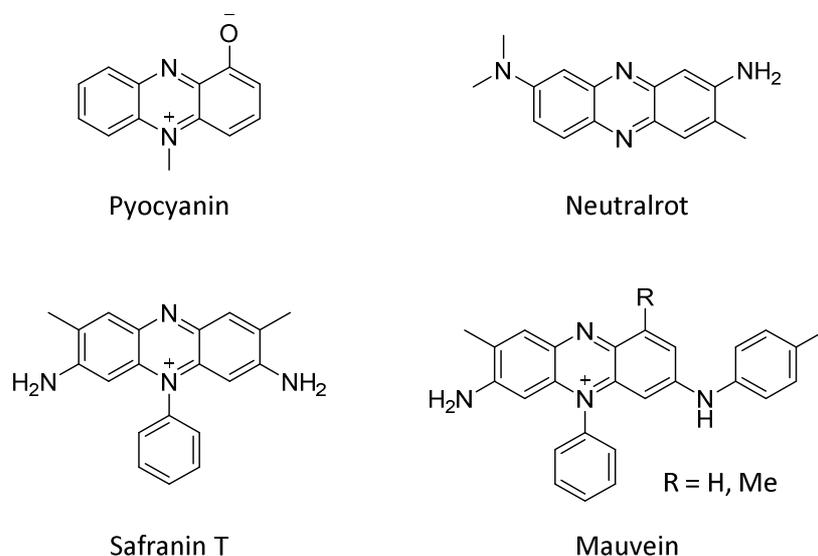
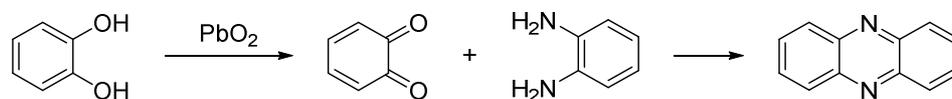


Abbildung 1-3 Lewisstrukturen des natürlichen Phenazin-Farbstoffs Pyocyanin sowie der synthetischen Farbstoffe Neutralrot, Safranin T und Mauvein.

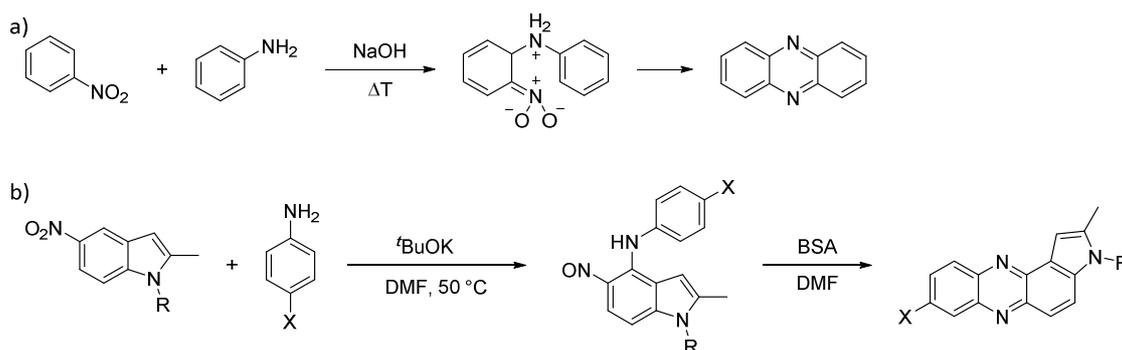
Heute sind Farbstoffe unter anderem für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen, den sogenannten Grätzel-Zellen,^[37] von Bedeutung. Bereits 1961 testeten Eisenberg und Silverman die ersten Photo-Elektrochemischen-Zellen, wobei unter anderen Phenosafranin als Farbstoff eingesetzt wurde.^[38] Auch heute werden Phenazinderivate noch immer als Farbstoffe für Solarzellen untersucht,^[39] außerdem dienen sie als Grundgerüst weiterer anwendungstechnisch relevanter Moleküle, die als elektroaktive Materialien für OFETs, OLEDs oder Festkörper-Speichermedien^[40,41] genutzt werden. Auch die Derivate von 5,10-Dihydrophenazin, dem reduzierten Phenazin, können z. B. als TADF-Emitter^[42] oder als Cyanid-Chemosimeter^[43] dienen.

Die erste Phenazin-Synthese wurde bereits 1886 von Ris, durch die Kondensation von *ortho*-Hydroxyphenol mit 1,2-Diaminobenzol in Anwesenheit von Blei(IV)-oxid entwickelt (Schema 1-1).^[44] Auf analoge Weise können Tetrahydrophenazine aus Cyclohexan-1,2-dion und Diaminen erhalten werden die mit DDQ zu Phenazinen oxidiert werden können.^[45]



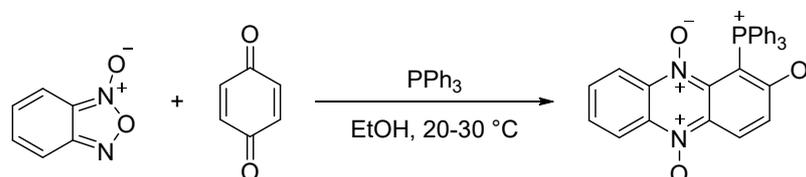
Schema 1-1 Die erste Phenazin-Synthese nach Ris, bei der zunächst *ortho*-Hydroxyphenol zum Diketon oxidiert wird, welches anschließend mit 1,2-Diaminobenzol zum Phenazin reagiert.

Alfred Wohl und Wilhelm Aue publizierten 1901 die Kondensation von Nitrobenzol und Anilin zu Phenazin in Anwesenheit einer Base.^[46] Die nach ihnen benannte Wohl-Aue-Reaktion ist eine etablierte Methode zur Synthese von Phenazinen. Nach einem möglichen Reaktionsmechanismus greift das Anilin zunächst in *ortho*-Position des Nitrobenzols an, bevor ein Ringschluss zum Phenazin stattfindet (siehe Schema 1-2a).^[47] Für diesen Mechanismus spricht, dass aus der Reaktion von Anilinen mit 5-Nitroindolen in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat 5-Nitroso-4-arylaminoindole erhalten werden, die erst nach Behandlung mit Bis(trimethylsilyl)acetylamid (BSA) zum Phenazin-Derivat zyklisieren (Schema 1-2b).^[48]



Schema 1-2 a) Von Bradley und Leete vorgeschlagener Mechanismus der Wohl-Aue-Reaktion und b) Reaktion von Anilinen mit 5-Nitroindolen zu 5-Nitroso-4-Arylaminoindolen, die nach Behandlung mit BSA zu Pyrrolo[3,2-*a*]phenazinen zyklisieren.

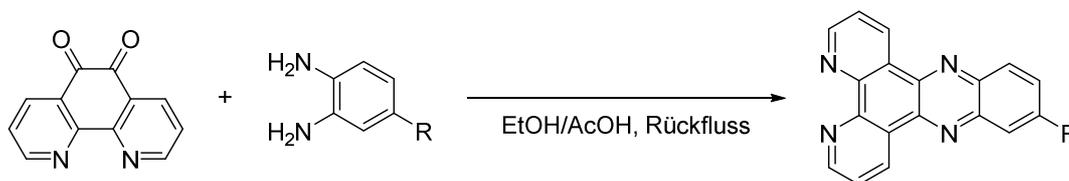
Eine Möglichkeit zur Synthese von Phenazin-5,10-dioxiden bietet die Beirut-Reaktion, bzw. Haddadin-Issidorides-Reaktion,^[49] von Benzofuroxan und zyklischen Enaminen, Dienen, α,β -ungesättigten Ketonen oder Enolaten. So konnten Ley und Mitarbeiter 1-(Triphenylphosphino)phenazin-2-olat-5,10-dioxid über die Reaktion von Benzofuroxan mit Benzochinon erhalten (Schema 1-3).^[50]



Schema 1-3 Synthese von 1-(Triphenylphosphino)phenazin-2-olat-5,10-dioxid mittels Beirut-Reaktion aus Benzofuroxan und Benzochinon.

Das Phenazin-Derivat Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (dppz) kann als ein Hybrid zwischen Bipyridin und Phenazin verstanden werden, das über seine Pyridin-Einheiten als Chelatligand fungieren und daher sehr stabile Metallkomplexe bilden kann. Außerdem verbessern die Pyridin-Einheiten die π -Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften für den Metall-Ligand-Elektronentransfer im angeregten

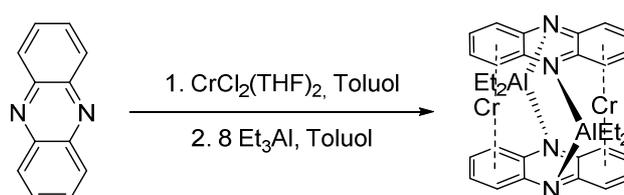
Zustand.^[51,52] Die Synthese kann über eine, in Ethanol oder Essigsäure unter Rückfluss stattfindende, Kondensationsreaktion von 1,2-Diaminobenzolen mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion erfolgen (Schema 1-4).^[53]



Schema 1-4 Synthese von Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin (dppz) durch Kondensation von 1,2-Diaminobenzolen mit 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion.

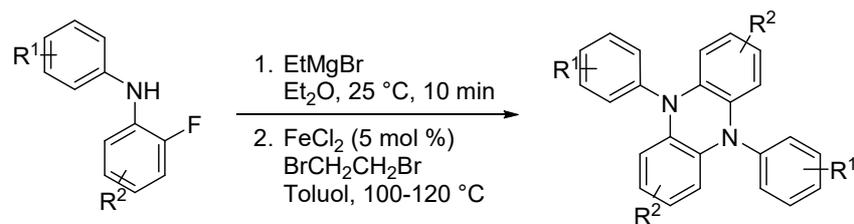
Bereits 1990 untersuchten Sauvage und Mitarbeiter den Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{+2}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand, in welchem Ladungstrennung zu $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{dppz}^{\cdot-})]^{2+}$ auftritt.^[54] Dabei konnte festgestellt werden, dass die Orbitale, die für die optischen Eigenschaften verantwortlich sind, auf der Bipyridin-Einheit lokalisiert sind, während die Orbitale der Phenazin-Einheit, als Elektronenakzeptor, die Redoxeigenschaften bestimmen. Ebenfalls im Jahr 1990 berichteten Barton *et al.*, dass der Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{+2}$ als nicht-radioaktive Lumineszenz-DNA-Sonde dienen könne.^[55] Die Verbindung zeigt keine Photolumineszenz in wässriger Lösung bei Raumtemperatur, während sie in Gegenwart von doppelt-helikaler DNA fluoresziert. Dieser sogenannte DNA-, „light-switch“-Effekt wurde seither dazu genutzt, um die Wechselwirkung von Polypyridyl-Metall-Komplexen mit DNA zu untersuchen. Auch die Effekte von elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten an dppz auf die optischen Eigenschaften des Liganden und seine Komplexe ist Gegenstand aktueller Forschung.^[52]

Phenazin selbst kann ebenfalls als Ligand an Metalle koordinieren, die Beispiele für solche Komplexe sind allerdings weniger zahlreich. Da Phenazin außerdem die homolytische Spaltung von Al-H^[56] und Al-C-Bindungen^[57,58] fördert, ergibt sich aus der Reaktion von Phenazin mit $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ und Et_3Al im Überschuss ein zweikerniger Chrom-Sandwich-Komplex mit zwei verknüpfenden Et_2Al -Einheiten (Schema 1-5).



Schema 1-5 Beispiel für die Bildung eines Phenazin-Sandwich-Komplexes mit verbrückenden Et_2Al -Einheiten an den Phenazin-Stickstoffatomen.

Sawyer und Komai untersuchten die Auswirkung der Anwesenheit von Protonen auf die elektrochemischen Eigenschaften von Phenazin. Es stellte sich heraus, dass in Acetonitril der reversible Zwei-Elektronen-Übergang durch Säurezugabe zu positiven Potentialen verschoben wird und in zwei reversible Ein-Elektronen-Übergänge aufspaltet.^[59] Auch das 5,10-Dihydrophenazin, also Phenazin in seiner reduzierten Form, findet vielseitig Anwendung. Rodriguez i Zubiri *et al.* substituierten die beiden Stickstoffatome nach der Reduktion des Phenazin mit Diphenylphosphin-Gruppen und erhielten so einen zweizähligen Liganden, der zu einem quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex umgesetzt werden konnte.^[60]



Schema 1-6 Eisen(II)-katalysierte C-F-Aminierung in einer Eintopfreaktion von Diarylaminen zu *N,N'*-Diaryl-5,10-dihydrophenazinen.

Zudem finden Dihydrophenazine in den letzten Jahren Beachtung als organische Photokatalysatoren, wie *N,N'*-Diaryl-5,10-dihydrophenazine, die beispielsweise in der organokatalysierten Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) eingesetzt werden können.^[61] Die Synthese kann über die Reduktion von Phenazinen und anschließender metallvermittelter C-N-Kupplungsreaktion erfolgen. Mit steigendem Interesse an *N,N'*-Diaryl-5,10-dihydrophenazinen werden in jüngster Zeit weitere Synthesewege erforscht. So berichteten Aoki *et al.* kürzlich von einer eisenvermittelten Eintopfreaktion zur regioselektiven Synthese von Diaryl-Dihydrophenazinen (Schema 1-6).^[62]

N-alkylierte Derivate des 5,10-Dihydrophenazins können außerdem als NIR-fluoreszierende Cyanid-Chemosensimeter^[43] oder als Anodenmaterial in organischen Batterien dienen.^[63] Die zweifach methylierte Verbindung 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin ist mit 16 π -Elektronen sehr elektronenreich und zeigt im CV zwei reversible Ein-Elektronen-Oxidationsschritte.^[63] In Gegenwart starker Nucleophile findet während der zweiten Oxidation allerdings eine Demethylierung statt.

1.3 Guanidino-funktionalisierte Aromaten (GFA)

In der Arbeitsgruppe Himmel wurde die neue Substanzklasse der **guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA)** entwickelt. Diese bestehen aus einem aromatischen Grundgerüst mit mehreren elektronenschiebenden Guanidino-Substituenten, die über ihr Iminstickstoffatom an den Aromaten gebunden sind. Nach dem der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, das 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb), 2008 synthetisiert wurde,^[64] konnten mittlerweile eine Vielzahl verschiedener Derivate dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht werden (Abbildung 1-4). Einige GFA sind starke Elektronendonoren,^[23,24,65-69] wobei der aromatische Kern als Elektronenreservoir dient^[19] und die resultierende positive Ladung über fast alle Atome des Moleküls delokalisiert und damit stabilisiert wird. Die Fähigkeit positive Ladung zu delocalisieren macht Guanidine im Allgemeinen zu starken Basen,^[70] sodass manche Derivate eine vergleichbare Brønstedt-Basizität wie Alkalihydroxide besitzen. Diese Basizität führt außerdem dazu, dass Guanidine gute Liganden in Übergangsmetallkomplexen sind. Konsequenterweise konnten auch mit GFA-Liganden bereits Übergangsmetallverbindungen dargestellt und deren Eigenschaften untersucht werden.^[20,27,71-77] Es zeigte sich, dass GFA auch in ihrer zweifach oxidierten Form dazu in der Lage sind Übergangsmetalle zu komplexieren, wodurch sie zur Klasse der redoxaktiven Liganden gezählt werden können.

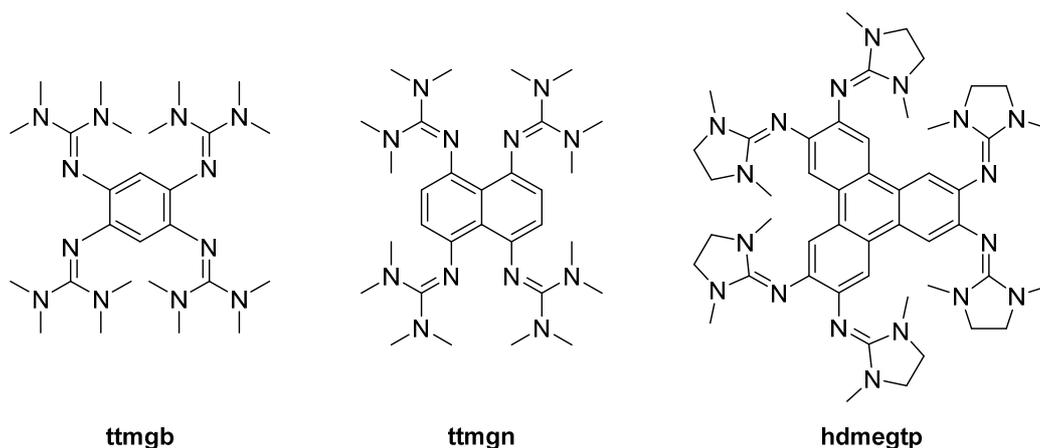
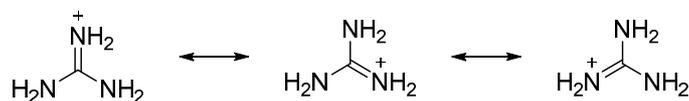


Abbildung 1-4 Beispiele einiger bereits untersuchter GFA: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb)^[64], 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn)^[67] und 2,3,6,7,10,11-Hexakis(dimethylethylenguanidino)triphenylen (hdmeqtp).^[73]

1.3.1 Guanidine

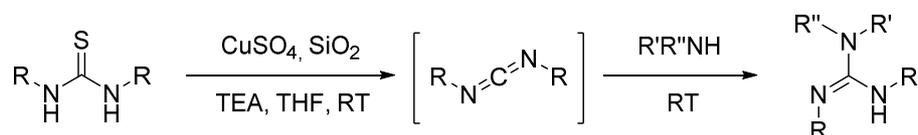
Guanidine sind eine in der Natur weit verbreitete Stoffklasse, die meist in Form ihrer korrespondierenden Säuren, den Guanidiniumkationen, auftreten.^[78] Im menschlichen Körper tritt Guanidin in der proteinogenen Aminosäure L-Arginin auf, die im aktiven Zentrum der Biotinsynthese Eisen(II) bindet.^[79] Guanidin selbst, das Iminderivat des Harnstoffs, konnte erstmals 1861 von Strecker durch den oxidativen Abbau der Purinbase Guanin synthetisiert werden.^[80] Die Kristallstruktur der freien molekularen Base konnte erst 2009 aufgeklärt werden,^[81] nachdem zwei Jahre zuvor bereits die Struktur von Guanidin als Addukt mit 2-Amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnte.^[82] Guanidin und ebenso methyl-substituierte Guanidine sind starke Basen, deren korrespondierende Säuren pK_s-Werte von 13.6-13.9 besitzen.^[83] Daher werden Guanidine in der organischen Synthese oftmals als basische Katalysatoren eingesetzt.^{[84-}

^{86]} Ihre hohe Brønstedt-Basizität lässt sich mit der Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations erklären (Schema 1-7), wodurch die positive Ladung über die gesamte CN₃-Einheit delokalisiert ist. Die außergewöhnliche Stabilität des Guanidiniumkations aufgrund der Y-förmigen Delokalisierung, bei der sechs π -Elektronen beteiligt sind, wurde schon oftmals als sogenannte Y-Aromatizität diskutiert.^[87-89] Seine Kristallstruktur bestätigt, dass alle drei C–N-Bindungen gleich lang sind und so die Aminogruppen symmetrisch um das Kohlenstoffzentrum angeordnet sind.^[90-93]



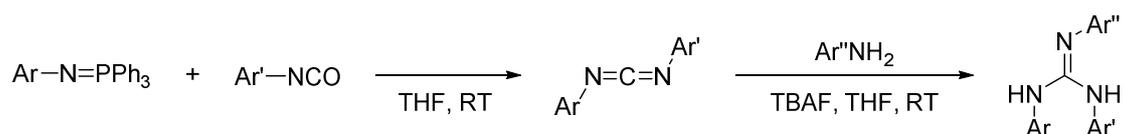
Schema 1-7 Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations über drei mesomere Grenzstrukturen.

Guanidine finden unter anderem auch Anwendung als superpotente Süßungsmittel,^[94,95] ionische Flüssigkeiten^[96] oder Biozide^[97] und eignen sich aufgrund ihrer sterischen und elektronischen Flexibilität sowie ihrer starken Lewis-Basizität hervorragend als Liganden für Übergangsmetalle. Bereits 1965 wurden die ersten Komplexverbindungen von neutralem Tetramethylguanidin mit zwei- (Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Pd^{II}, Ni^{II}) und dreiwertigen (Cr^{III}) Übergangsmetallen von Longhi und Drago dargestellt.^[98] Ihre guten Koordinationseigenschaften und die Notwendigkeit der besseren Kontrolle metallvermittelter chemischer Prozesse führten zur Weiterentwicklung der Synthesemöglichkeiten für Guanidine als Liganden. Neben der Möglichkeit bereits bestehende Guanidingrundstrukturen, beispielweise durch Alkylierung, Arylierung und Acylierung, zu funktionalisieren gibt es mittlerweile einige Guanylierungs-Reagenzien mit denen Amine umgesetzt werden können.^[99] Häufig eingesetzte Reagenzien sind Thioharnstoffe, die oftmals vor der Umsetzung zum Guanidin eine Aktivierung benötigen (Schema 1-8), wobei die aktive Spezies in den meisten Fällen allerdings nicht bekannt ist. Durch den Einsatz von Schutzgruppen und verschiedenster Hilfsreagenzien kann so eine Vielzahl unterschiedlicher di-, tri- sowie tetra-substituierter Guanidinderivate dargestellt werden.^[100,101]



Schema 1-8 Umsetzung von Thioharnstoff zum Guanidin in Gegenwart von Triethylamin und Kupfer(II)-sulfat auf Silicagel. Als Intermediat wird die Bildung eines Carbodiimides angenommen, das sich schnell zum di-, tri- oder tetra-substituierten Guanidin umsetzt.^[102]

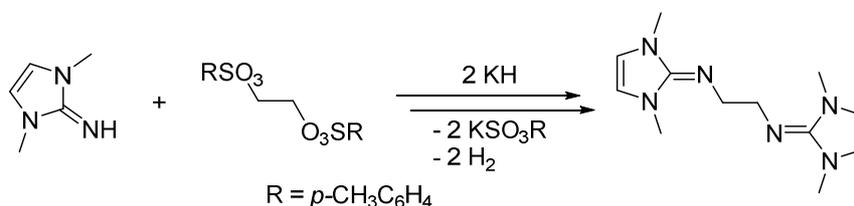
Ebenso wie die Thioharnstoffe sind auch die Isothioharnstoffe, insbesondere *S*-Methylthioharnstoffe, aufgrund ihrer einfachen Synthese und Verfügbarkeit, beliebte Guanylierungs-Reagenzien.^[99,103] Die Reaktion von *N*-Arylaminophosphanen mit Isocyanaten führt erneut intermediär zu Diarylcarbodiimiden, welche mit aromatischen Aminen in Gegenwart von TBAF in *N,N',N''*-Triarylguanidine umgewandelt werden (Schema 1-9).^[104]



Schema 1-9 Umsetzung von *N*-Arylaminophosphanen mit Isocyanaten zu Diarylcarbodiimiden, die mit aromatischen Aminen zu *N,N',N''*-Triarylguanidinen reagieren.

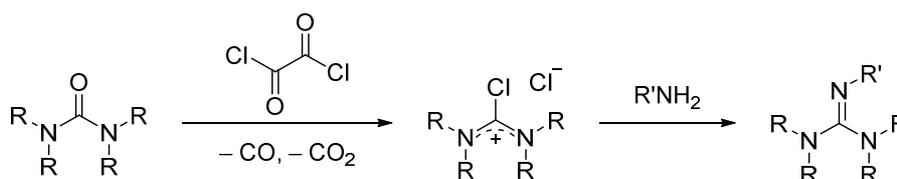
Auch zur Darstellung von peralkylierten Guanidinen sind einige Syntheserouten bereits bekannt. Tetramethylguanidin, das in einer mehrstündigen Reaktion mit α,ω -Dibromoalkanen umgesetzt wird,

führt zum entsprechenden peralkylierten Bisguanidin.^[105] Im 2-Iminoimidazolin ist die Guanidineinheit ebenfalls bereits vorhanden, weshalb die Substitution des verbleibenden Iminprotons bereits zum peralkylierten Guanidin führt. Durch dessen Umsetzung mit Bis-Tosylaten wird auch hier ein zweizähliger Bisguanidinligand erhalten (Schema 1-10). Dessen Koordinationsfähigkeit ist aufgrund des Imidazoliumcharakters seines ungesättigten Ringes in der Guanidineinheit noch stärker ausgeprägt als vergleichbare gesättigte, azyklische Guanidine.^[106]



Schema 1-10 Reaktion von 2-Iminoimidazolin mit einem Bis-Tosylat zum zweizähligen Bisguanidinliganden.

Bereits in den 1960er Jahren entwickelten Bredereck *et al.*^[107] und Eilingsfeld *et al.*^[108,109] etwa zeitgleich die Synthese von peralkylierten Guanidinen, bzw. Guanidinium-Salzen, über die Umsetzung von primären Aminen mit aktivierten tetrasubstituierten Harnstoffen. Die entsprechenden Harnstoffe wurden zunächst mit Phosphoroxchlorid, in Analogie zum Vilsmeier-Hack-Reagenz,^[110] zu Chlorformamidiniumchloriden umgesetzt. Diese Aktivierung zu sogenannten Vilsmeier-Salzen gelingt ebenso mit Hilfe von Phosgen^[108] oder Oxalylchlorid (Schema 1-11).^[111,112]



Schema 1-11 Harnstoffaktivierung mit Oxalylchlorid zum Chlorformamidiniumchlorid und anschließende Umsetzung mit einem primären Amin zum peralkylierten Guanidin.

Wird bei der anschließenden Umsetzung des aktivierten Harnstoffs mit einem Amin eine Hilfsbase, wie z. B. Triethylamin zugesetzt, kann die Ausbeute des erwünschten Guanidins erheblich gesteigert werden.^[113] Entsprechend dieser Syntheseroute, mit der bereits das Bisguanidin 2,2-*o*-Phenylen-bis(1,3-dimethylguanidin) dargestellt werden konnte,^[114] wurde von Himmel *et al.* 2008 die Synthese des ersten Vertreters der GFA 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) veröffentlicht.^[64]

Einen Aufschwung in der Koordinationschemie der Guanidine gab es Ende der 1990er Jahre, nachdem Schmidbaur *et al.* sowohl von homo- als auch heteroleptischen Goldkomplexen mit *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin berichteten.^[115] In den damals untersuchten Gold(I)-Komplexen findet die Koordination des Guanidins stets über das Iminstickstoffatom statt, ebenso bei den Bisligand-Addukten des 1,2,3-Triphenylguanidin mit Kobalt, Silber oder Palladium.^[116,117]

Besonders stabile Komplexe bilden sich mit chelatisierenden Bisguanidinen oder tri- bzw. tetradentaten Guanidinliganden aus.^[118,119] Diese Liganden können dann nicht nur über das Substitutionsmuster der Guanidineinheiten selbst modifiziert werden, sondern ebenso über die Änderung der organischen Verbindungseinheit (Linker). Durch die Variation des Linkers kann so direkt Einfluss auf die Form des, bei der Metallkoordination gebildeten, Metallzyklus genommen werden.

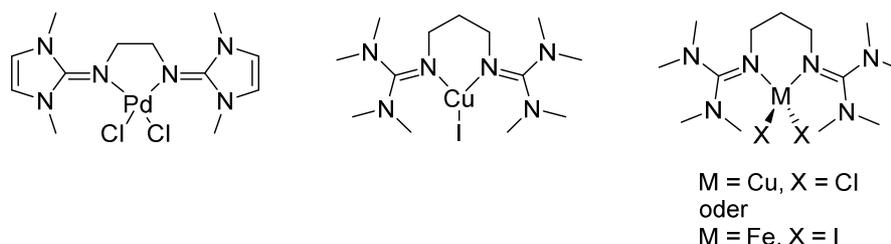
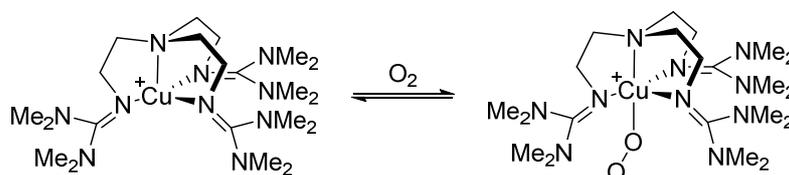


Abbildung 1-5 Beispiele für Komplexverbindungen mit Bisguanidinliganden, die über ihre Iminstickstoffatome verknüpft sind.

Die Guanidineinheiten können dabei entweder über den Substituenten des Iminstickstoffatoms oder über einen Substituenten der Aminstickstoffatome miteinander verknüpft werden. Mit dem bereits erwähnten ungesättigten Bisguanidin 1,2-Bis(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethan konnte eine Festkörperstruktur des quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplexes erhalten werden (Abbildung 1-5).^[118] Die propyl-verknüpfte Bis-tetramethylguanidino-Verbindung bildet mit monovalentem Kupfer(I)-Iodid einen trigonal-planaren Komplex. Mit den divalenten Metallen Kupfer(II) und Eisen(II) bilden sich Komplexe mit, für Kupfer(II) ungewöhnlicher, tetraedrischer Koordinationsstruktur.^[105] In allen vier vorgestellten Komplexen findet, wie für die meisten chelatisierenden Guanidinliganden üblich, die Koordination über die Iminstickstoffatome statt. Sundermeyer *et al.* setzten Tris(2-aminoethyl)amin als Linker dreier Guanidineinheiten ein, wodurch ein tetradentater Ligand erhalten wurde. Dieser komplexiert beispielsweise Mangan(II), Eisen(II) und Zink(II) zu trigonal-pyramidalen und Molybdän(0) mit Carbonyl-Coliganden zu oktaedrischen Komplexverbindungen.^[120] Von der analogen Kupfer(I)-Verbindung gelang es sogar eine Festkörperstruktur mit end-on gebundenem Sauerstoff zu erhalten (Schema 1-12).^[121,122]



Schema 1-12 Trigonal-pyramidaler Komplex [(TMG₃tren)Cu]⁺ mit reversibler end-on Bindung von Sauerstoff.

Zyklische Guanidinliganden unterscheiden sich in ihren chemischen und elektronischen Eigenschaften, aufgrund ihres starren Grundgerüsts, von den azyklischen Guanidinen. Ein häufiger Vertreter dieser Ligandenklasse ist das kommerziell erhältliche 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin, kurz hppH, dessen rigides bicyklisches Grundgerüst die Substituenten der Guanidineinheit in *E*_{anti}-Konformation fixiert (Abbildung 1-6).^[123,124]

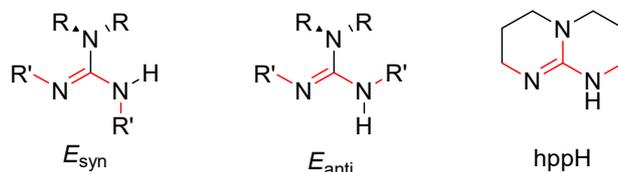


Abbildung 1-6 Mögliche *E*_{anti}- und *E*_{syn}-Konformation in tetra-substituierten Guanidinen sowie der zyklische Ligand hppH mit fixierter *E*_{anti}-Konformation.

Mit hppH in seiner neutralen Form konnten bereits einige Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen dargestellt werden, wobei die NH-Einheit dazu neigt intramolekulare Wasserstoffbindungen auszubilden.^[125,126] Das anionische Guanidinat hpp⁻ hingegen kann verschiedene Element-Element-Bindungen stabilisieren, z. B. im zweikernigen Rheniumkomplex

[Re₂(hpp)₄OTf₂]. Diese Koordinationsverbindung weist einen besonders kurzen Re–Re-Bindungsabstand von 2.1567(2) Å auf.^[127] In der Arbeitsgruppe Himmel konnten die stabilisierenden Eigenschaften des hpp⁻ genutzt werden um eine B–B-Bindung in der doppelt basenstabilisierten Diboran(4)-Verbindung [B₂H₂(hpp)₂] zu knüpfen (Abbildung 1-7).^[128]

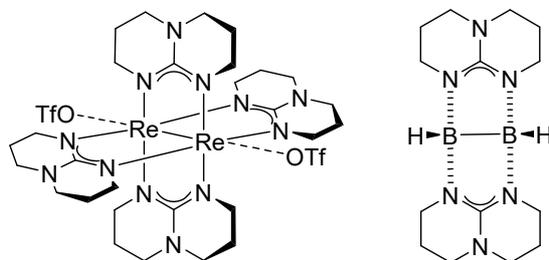


Abbildung 1-7 Zweikernige Koordinationsverbindungen des hpp-Anions mit Re–Re-Bindung im Komplex [Re₂(hpp)₄OTf₂] (links) und B–B-Bindung in der Diboran(4)-Verbindung [B₂H₂(hpp)₂] (rechts).

1.3.2 Synthese und Modifikationsmöglichkeiten von GFA

Aufgrund des modularen Aufbaus der GFA, können diese auf verschiedene Weise variiert werden (Abbildung 1-8). Durch die Modifikation der Guanidineinheiten kann vor allem Einfluss auf die Basizität, Sterik und Löslichkeit genommen werden, während der Austausch des aromatischen Grundgerüsts zu Änderungen der Grenzorbitalenergien und somit den optischen Eigenschaften sowie der Redoxaktivität führt. Die zusätzliche Substitution der verbleibenden aromatischen Protonen mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Gruppen beeinflusst ebenfalls die Grenzorbitalenergien, wodurch eine Feintuning möglich ist.^[22-24]

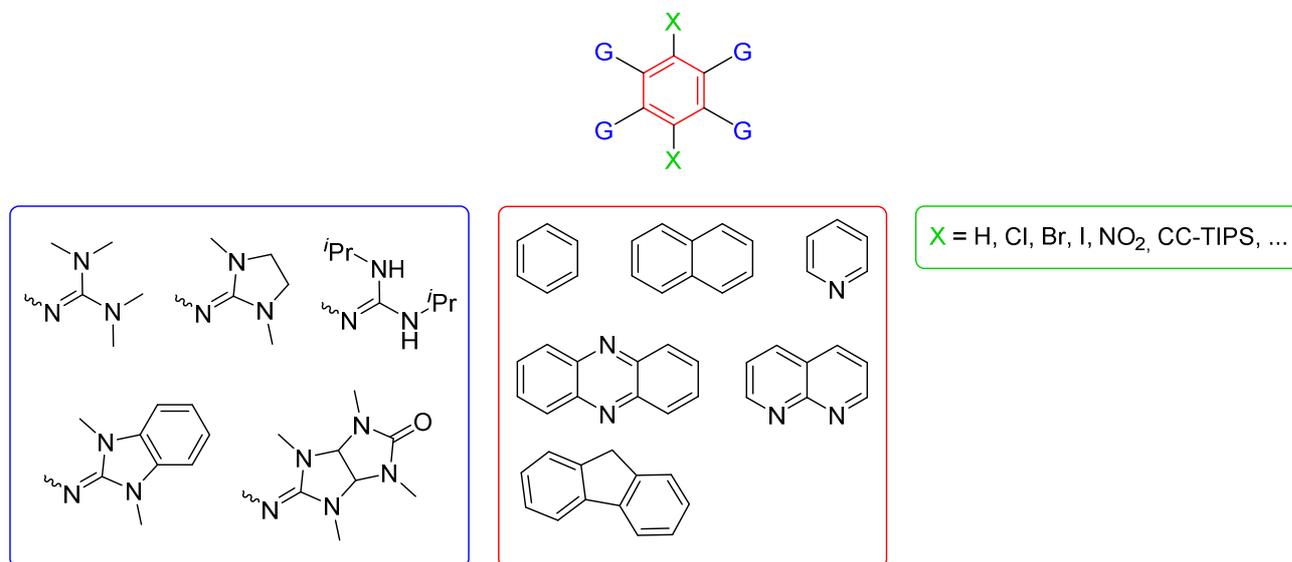
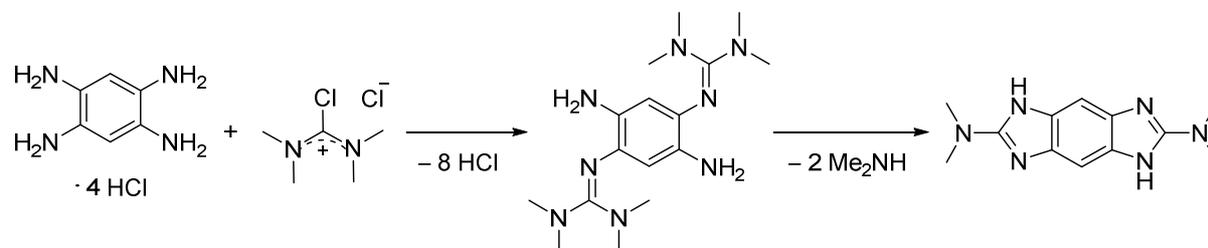


Abbildung 1-8 Modularer Aufbau der GFA: Durch Variation der Guanidineinheiten, des aromatischen Grundgerüsts und der Substituenten am Aromaten lassen sich GFA auf vielfältige Art modifizieren.

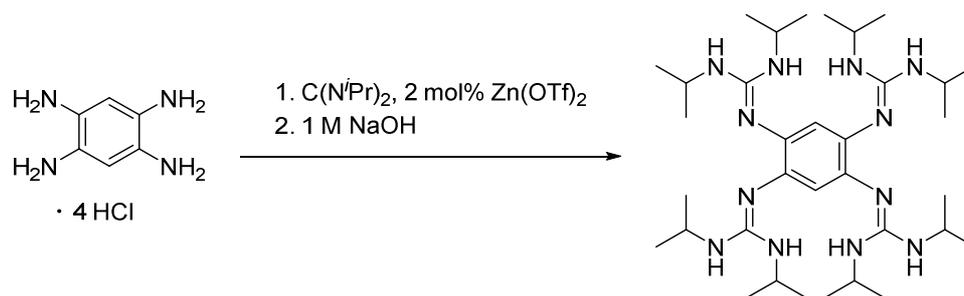
Wie bereits erwähnt, ist die Umsetzung aromatischer, primärer Amine mit aktiviertem Harnstoff die in der Arbeitsgruppe Himmel etablierte Methode zur Synthese von GFA. Auf diese Weise wurde schon eine Vielzahl verschiedener GFA mit peralkylierten Guanidinogruppen dargestellt.^[19,23-25,27,64,67,69,72,73,129-131] Bei der Verwendung des Vilsmeier-Salzes Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylform-

amidiniumchlorid kann es unter Umständen zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte kommen, die auf eine Ringschlussreaktion zurückzuführen sind. Die Zyklisierung findet dabei zwischen einer Amino- und einer dazu orthoständigen Guanidinogruppe unter Eliminierung von Dimethylamin statt (Schema 1-13).^[22-24] Diese Nebenreaktion kann unterdrückt werden, indem erst nach Zugabe des aktivierten Harnstoffs im Überschuss, die Hilfsbase zugegeben wird und die Reaktion bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt wird.



Schema 1-13 Mögliche Ringschlussreaktion bei der Guanilyierung von aromatischen Aminen mit Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid.

Die Synthese von GFA mit trisubstituierten Guanidineinheiten erfolgt über eine katalytisch vermittelte Reaktion des entsprechenden aromatischen Amins mit Carbodiimiden (Schema 1-14).^[26,72] Durch die zusätzliche protische NH-Funktion kann die so erhaltene GFA-Verbindung mit Benzolgrundgerüst als Redoxschalter für die reversible Bildung von wasserstoffverbrückten Aggregaten verwendet werden.^[26]



Schema 1-14 Synthese von GFA mit trisubstituierten Guanidineinheiten über eine Zink(II)-triflat-vermittelte Reaktion eines aromatischen Amins mit Carbodiimiden.

Während der Einfluss der Guanidinogruppen auf das Redoxverhalten der GFA relativ klein ist, ist der Einfluss des aromatischen Grundgerüsts und das Substitutionsmuster umso entscheidender. Die GFA-Verbindungen ttmgb und ttmgbp (Abbildung 1-9a), deren aromatische Grundgerüste die kleinstmöglichen darstellen, sind starke Elektronendonoren mit nahezu identischen $E_{1/2}$ -Werten von -0.76 V (vs. Fc^+/Fc).^[64,69] Beide Verbindungen geben, wie die meisten GFA, zwei Elektronen in einem konzertierten Schritt ab. Dabei wird ein Dikation erhalten, dessen Struktur im Falle des ttmgb als zwei über C–C-Einfachbindungen verknüpfte Bisguanidino-Allylkationen beschrieben werden kann. Die hervorragenden Elektronendonoreigenschaften des ttmgb konnten kürzlich dazu genutzt werden, um n-Typ Feldeffekt-Transistoren (FET) mit SWNCTs (engl.: *single walled carbon nanotubes*) herzustellen.^[132] Die Dotierung der SWNCTs mit ttmgb führt dazu, dass der Lochtransport in den FET vollständig unterdrückt wird und so exzellente An/Aus-Stromverhältnisse beobachtet werden. Des Weiteren wird die Elektronenmobilität auf das Drei- bis Fünffache erhöht. Bemerkenswerterweise bleiben unter Umgebungsbedingungen die Transistoren sogar im Dauerbetrieb stabil.

Bei der Betrachtung von GFA-Verbindungen mit dem nächstgrößeren aromatischen Grundgerüst, dem Naphthalin, ergeben sich mehrere Substitutionsmuster für ein vierfach funktionalisiertes GFA. Die beiden Derivate mit Guanidino-Substituenten in 1,4,5,8- und 1,2,5,6-Position (Abbildung 1-9b bzw. c) konnten bereits hergestellt und auf ihre Redox Eigenschaften hin untersucht werden. Beide GFA sind im Vergleich zum ttmgb und ttmgp schwächere Elektronendonoren, wobei das in 1,4,5,8-Position substituierte ttmgn insgesamt vier Elektronen in zwei reversiblen Zwei-Elektronen-Schritten abgeben kann ($E_{1/2} = -0.65, +0.10$ V vs. Fc^+/Fc),^[67] während das 1,2,5,6-ttmgn nur einen reversiblen Zwei-Elektronen-Oxidationsprozess im CV zeigt ($E_{1/2} = -0.47$ V vs. Fc^+/Fc).^[133] Bei weiterer Vergrößerung des aromatischen Systems zum Triphenylen (htmgt) ist sogar die reversible Abgabe von dreimal zwei Elektronen möglich, wobei die Elektronendonator-Stärke ebenfalls weiter abnimmt ($E_{1/2} = -0.39, +0.02, +0.38$ V vs. Fc^+/Fc).^[73] Einzelne deutlich voneinander getrennte Ein-Elektronen-Übergänge konnten bisher nur bei einem Biphenyl-GFA beobachtet werden.^[129]

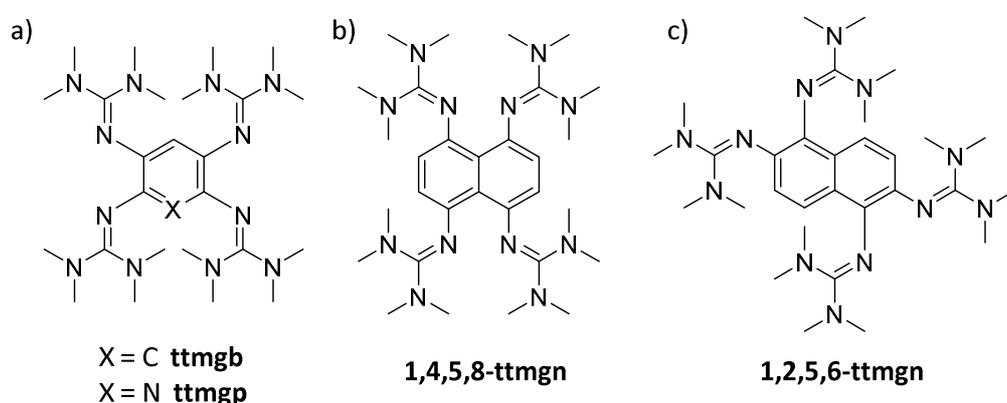
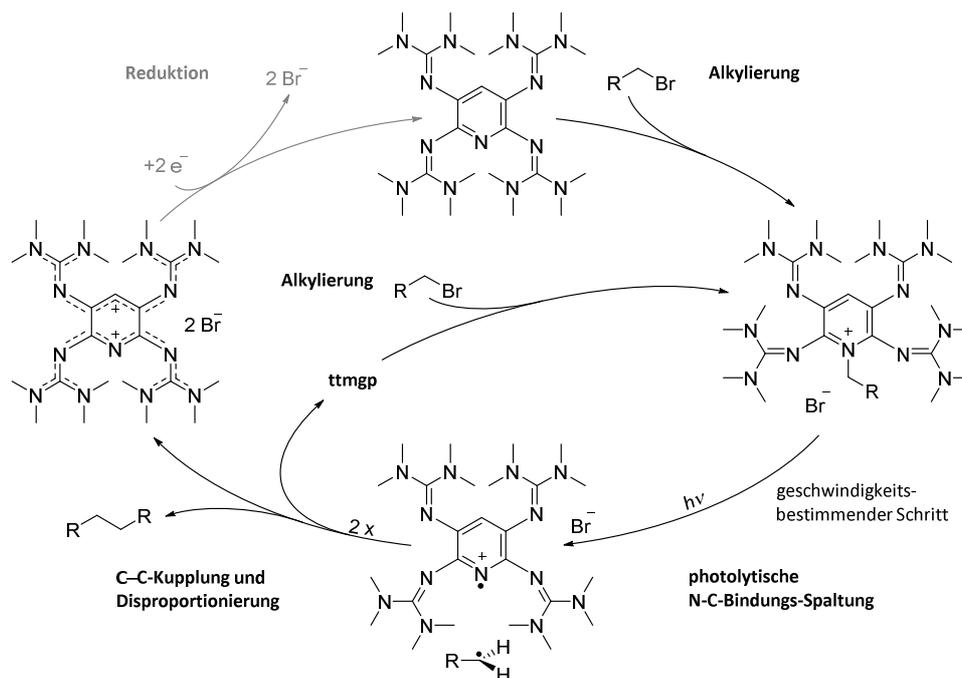


Abbildung 1-9 Beispiele für die Modifikation des aromatischen Grundgerüsts und Substitutionsmusters von GFA: a) 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (ttmgb) bzw. 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp), b) 1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (1,4,5,8-ttmgn) und c) 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin (1,2,5,6-ttmgn).

Wie bereits erwähnt kann durch die Substitution der verbleibenden aromatischen Protonen ebenfalls Einfluss auf die Grenzorbitalenergien und somit die Redoxaktivität der GFA genommen werden. Durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten wie Halogene oder Nitrogruppen am ttmgb kann die Energie des LUMO herabgesenkt werden, während die Elektronendonatorstärke ebenfalls abnimmt.^[22,65] Die Substitution der aromatischen Protonen durch zwei weitere elektronenschiebende Guanidinogruppen hat den entgegengesetzten Effekt. Mit der Synthese des ersten stabilen Hexakis(guanidino)benzols konnte nicht nur das Halbstufenpotential zur Abgabe von zwei Elektronen nochmals herabgesetzt werden ($E_{1/2} = -0.96$ V vs. Fc^+/Fc), es wurde außerdem der stärkste neutrale organische Elektronendonator für die Abgabe von vier Elektronen erhalten ($E_{1/2} = -0.43$ V vs. Fc^+/Fc).^[23,24]



Schema 1-15 Vereinfachter Reaktionsweg der reduktiven C–C-Kupplung von Alkylbromiden mit 2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin (ttmgp).

Die Verwendung eines Heteroaromaten als Grundgerüst für GFA bietet zusätzliche Möglichkeiten der Reaktivität. So stellte sich heraus, dass das auf Pyridin basierende GFA eine photochemische C–C-Kupplung von Alkylbromiden ermöglicht.^[68,134] Der angenommene Reaktionsweg ist in Schema 1-15 dargestellt. Als erstes wird durch Alkylierung des Pyridin-Stickstoffatoms ein Pyridinium-Salz erhalten, dessen Bestrahlung zur C–N-Bindungsspaltung und zur zwischenzeitlichen Bildung eines Alkylradikals sowie eines GFA-Radikalmonokations führt. Zwei dieser GFA-Radikale disproportionieren zum neutralen GFA und zur zweifach oxidierten Spezies, die Alkylradikale reagieren zum entsprechenden C–C-Kupplungsprodukt. Das zweifach oxidierte GFA kann mit Hydrazin oder Cobaltocen wieder zum neutralen GFA reduziert werden. Die Reduktion erfolgt bisher allerdings in einem separaten Schritt, sodass hier kein Katalysezyklus vorliegt.

GFA-Verbindungen mit polyzyklischen Heteroaromaten sind bisher nur wenige bekannt, zum einen die Bisguanidine mit 1,8-Naphthyridin als Grundgerüst und zum anderen die Bis- und Tetrakisguanidine des Phenazins (Abbildung 1-10). Diese GFA-Derivate zeigen keine reversiblen Oxidationsprozesse im Cyclovoltammogramm, besitzen aber interessante optische Eigenschaften, da sie Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich besitzen und Fluoreszenz zeigen.^[27,72] Durch die elektronenschiebende Wirkung wird die HOMO-LUMO-Lücke der Verbindungen verringert, sodass die Absorption in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben wird. Diese liegt bei den 1,8-Naphthyridin-Derivaten im Bereich von 370–400 nm, die Absorptionsbande des Bisguanidino-Phenazins (btmgph) liegt bei 393 nm, die des Tetrakisguanidino-Phenazins (ttmgph) bei 481 nm.

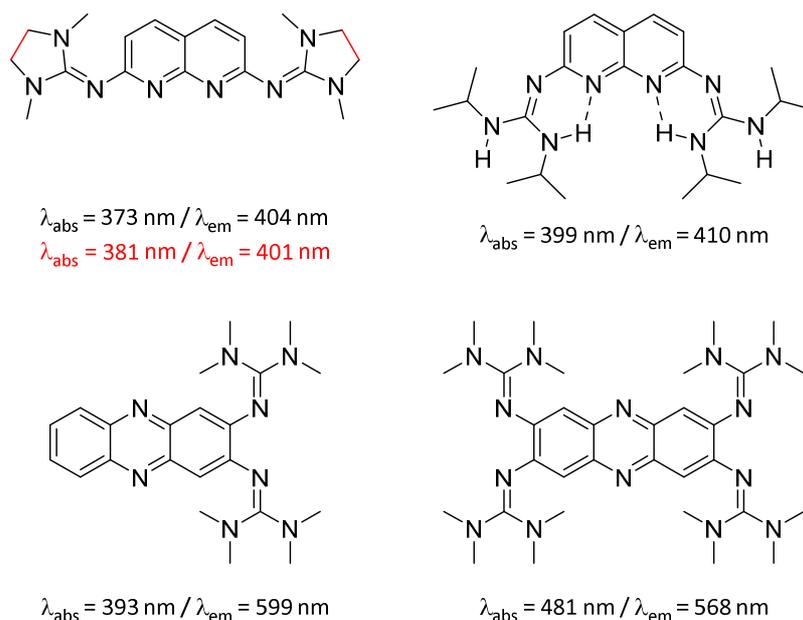


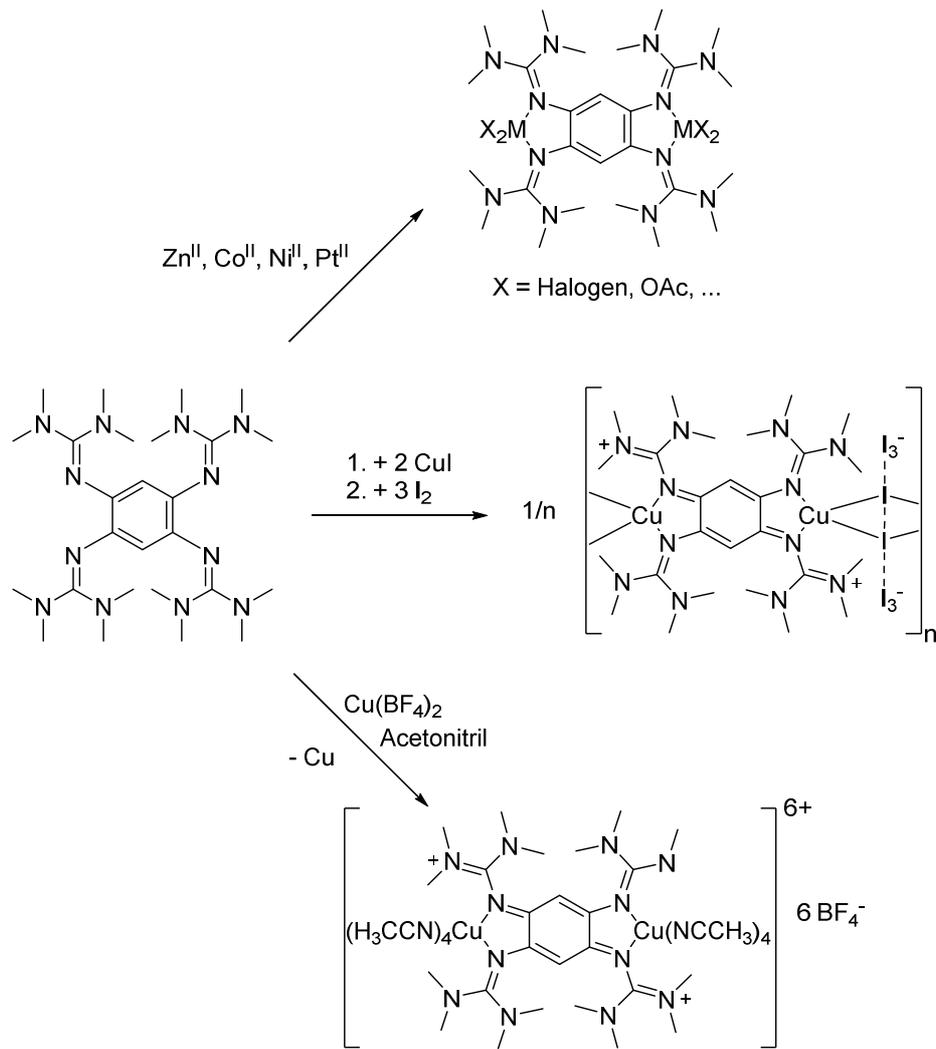
Abbildung 1-10 Lewisstrukturen der bekannten GFA-Derivate mit polyzyklischen Heteroaromaten als Grundgerüst. 2,7-Bis(tetramethylguanidino)-1,8-naphthyridin (oben links, schwarz), 2,7-Bis(*N,N'*-dimethylethylguanidino)-1,8-naphthyridin (oben links, schwarz und rot), 2,7-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-1,8-naphthyridin (oben rechts), 2,3-Bis(tetramethylguanidino)phenazin (btmgph, unten links) und 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph, unten rechts).

Während die Naphthyridin-Derivate blau fluoreszieren, liegt die Fluoreszenz der Phenazin-Derivate eher im gelben bis orangefarbenen Bereich und hängt stark vom Lösungsmittel ab. Anhand der auf Phenazin basierenden GFA konnte außerdem gezeigt werden, dass die Substitution mit Guanidinogruppen die Fluoreszenzquantenausbeute erhöht.^[27]

1.3.3 Koordinationschemie der GFA

GFA bilden meistens, je nach Anzahl der zueinander orthoständigen Guanidinogruppen, mehrkernige Übergangsmetallkomplexe aus. Die gebildeten Komplexverbindungen sind aufgrund der chelatisierenden Koordination der GFA und ihren starken σ - und π -Bindungsbeiträgen^[135] besonders stabil. Sogar in ihrer oxidierten, zweifach kationischen Form sind einige GFA noch fähig Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen einzugehen. Damit heben sie sich von den meist neutralen bzw. anionischen, redoxaktiven Liganden ab. Da die Guanidinogruppen eher weiche Lewisbasen sind konnten mit GFA-Liganden vor allem Komplexe mit späten Übergangsmetallen wie Cobalt(II),^[67,73,136,137] Zink(II), und den Elementen der Nickel-^[25,66,71,135-139] und Kupfergruppe^[20,21,27,66,74-77,140-147] dargestellt werden.

Die Koordinationschemie des ersten GFA-Vertreters ttmgph ist besonders gut untersucht. Die Umsetzung mit divalenten Übergangsmetallen wie Zink(II), Nickel(II), Cobalt(II) und Platin(II) führt zur Bildung dinuklearer Komplexverbindungen mit oktaedrisch oder tetraedrisch koordinierten Metallzentren (Schema 1-16). Wird ttmgph mit Kupfer(II)-Tetrafluoroborat in Acetonitril zur Reaktion gebracht, bildet sich im Reaktionsgefäß ein Kupferspiegel und es wird der sechsfach kationische Komplex $[\text{ttmgph}(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4)_2]^{6+}$ mit zweifach oxidiertem ttmgph-Liganden erhalten.^[66] In Konkurrenz zur Metallkoordination findet hier eine Redoxreaktion mit ttmgph als Reduktions- und Kupfer(II) als Oxidationsmittel statt.

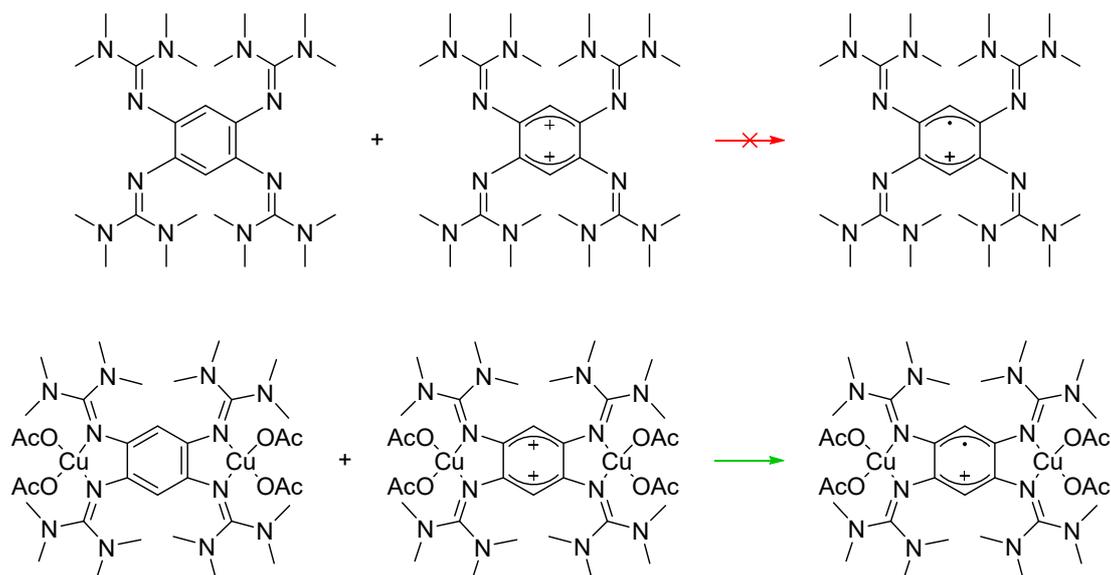


Schema 1-16 Umsetzung von ttmgb zu Koordinationspolymeren oder dinuklearen Komplexen mit neutralem oder zweifach oxidiertem ttmgb-Liganden.

Bei der Umsetzung von ttmgb mit Kupfer(I)-bromid bzw. -iodid werden neutrale, dinukleare Komplexe mit trigonaler Koordination erhalten. Die Oxidation des Komplexes $[ttmgb(CuI)_2]$ mit Iod führt schließlich nicht zu den erwarteten molekularen Komplexen $[Cu^{II}|ttmgb|Cu^{II}]$ oder $[Cu^I|ttmgb^{2+}|Cu^I]$, sondern zur Bildung eines Koordinationspolymers mit zweifach oxidiertem ttmgb-Liganden und über Iodo-Liganden verbrückten Kupfer(I)-Atomen (Schema 1-16).^[148] Elektrische Messungen zeigen, dass dieses Polymer Halbleitereigenschaften mit einer Bandlücke von 1 eV besitzt. Ebenso konnten bei der Umsetzung von ttmgb mit Silber(I)-Salzen dinukleare Komplexe und Koordinationspolymere dargestellt werden.^[146,147] Im Falle schwach koordinierender Anionen wie Hexafluorophosphat oder Tetrafluoroborat wurden Kettenpolymere erhalten, Silber(I)-nitrat führt zu dinuklearen Komplexen.

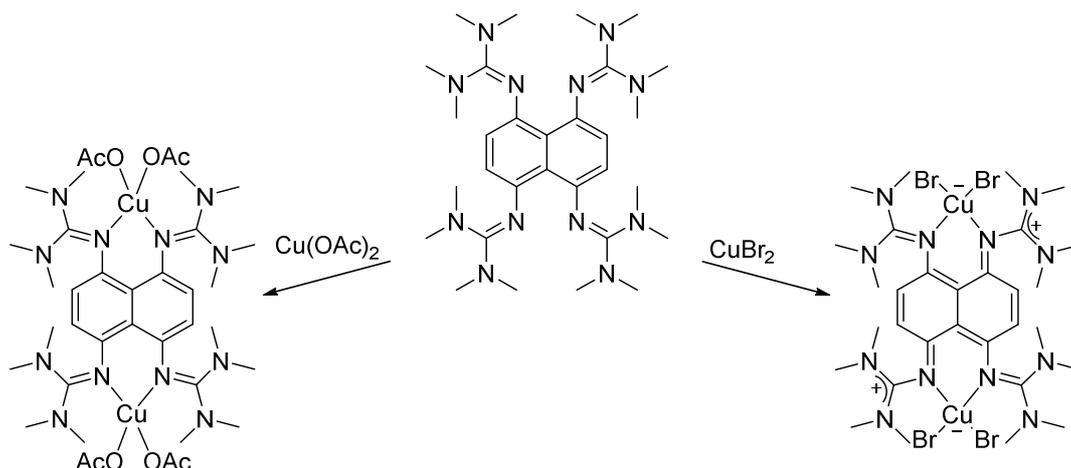
Anhand der Nitrato- bzw. Acetatokomplexe mit ttmgb wird der Einfluss der Coliganden auf die Redox Eigenschaften des GFA-Liganden erkennbar. So konnte, in Abhängigkeit der eingesetzten Äquivalente von Kupfer(II)-nitrat, sowohl der neutrale Komplex $[ttmgb(Cu(NO_3)_2)_2]$ als auch die dikationische Spezies $[ttmgb(Cu(NO_3)_2)_2]^{2+}$ sowie der radikalkationische Komplex $[ttmgb(Cu(NO_3)_2)_2]^+$ erhalten und strukturell charakterisiert werden. Mit letzterer Verbindung konnte zum ersten Mal das radikalkationische ttmgb⁺ nachgewiesen und stabilisiert werden.^[74] Später zeigte sich, dass auch der Acetato-Coligand dazu in der Lage ist in Koordinationsverbindungen mit Kupfer(II), Nickel(II) und Palladium(II) den radikalkationischen Zustand des ttmgb zu stabilisieren (Schema 1-17).^[71,75] In den CV-

Messungen dieser insgesamt neutralen Komplexverbindungen zeigte sich, dass zwei reversible Ein-Elektronen-Oxidationsprozesse vorliegen. Im Gegensatz dazu geben die zuvor untersuchten Koordinationsverbindungen mit Halogen-Coliganden oder schwach koordinierenden Anionen, ebenso wie der freie Ligand, zwei Elektronen in einem konzertierten Schritt ab.



Schema 1-17 Die Synproportionierung von ttmgb und ttmgb²⁺ zum radikkationischen ttmgb^{•+} findet nicht statt, wohingegen die Reaktion von neutralem [ttmgb(Cu(OAc)₂)₂] mit [ttmgb(Cu(OAc)₂)₂]²⁺ zum stabilen radikkationischen Komplex [ttmgb(Cu(OAc)₂)₂]^{•+} führt.

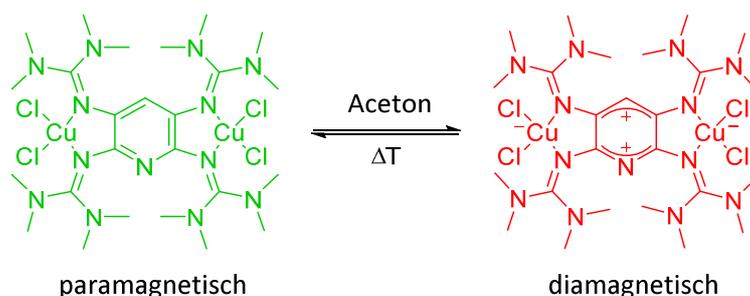
Anhand der Komplexe des auf Naphthalin basierenden GFA 1,4,5,8-ttmgn wurde gezeigt, dass die Wahl des Coliganden die elektronische Struktur der GFA-Koordinationsverbindungen bestimmen kann. Im Einklang mit dem HSAB-Konzept wird bei der Umsetzung von 1,4,5,8-ttmgn mit Kupfer(II)-acetat ein paramagnetischer Kupfer(II)-Komplex mit neutralem GFA-Liganden erhalten. Die Reaktion mit Kupfer(II)-bromid hingegen führt aufgrund des Bromido-Liganden, der eine weiche Lewisbase darstellt, zur Oxidation des GFA-Liganden und somit zum diamagnetischen Kupfer(I)-Komplex (Schema 1-18).^[20]



Schema 1-18 Steuerung der elektronischen Struktur von GFA-Kupfer-Komplexen durch die Wahl eines harten oder weichen Coliganden.

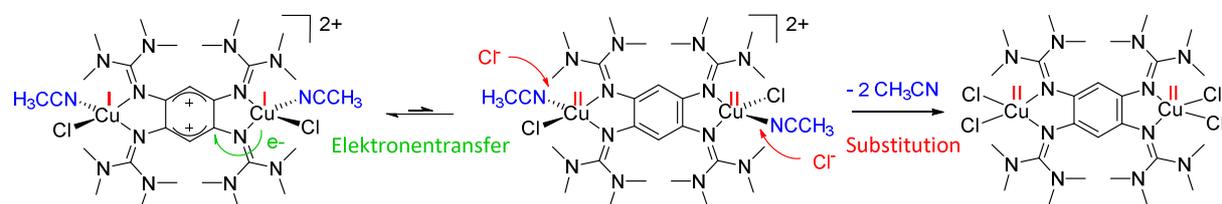
Der elektronische Zustand des GFA-Liganden kann, ebenso wie beim ttmgb oder ttmgp, anhand der unterschiedlichen optischen Eigenschaften identifiziert werden. Liegen diese GFA-Liganden in ihrer oxidierten Form vor, sind ihre Banden im Absorptionsspektrum vom UV- in den sichtbaren Bereich

verschoben. So konnte unter anderem anhand der Absorptionsbanden festgestellt werden, dass die elektronische Struktur der dinuklearen Komplexe von ttmgb bzw. ttmgp mit Kupfer(II)-chlorid von ihrer Umgebung stark beeinflusst wird. In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder DMSO liegen die Koordinationsverbindungen in der diamagnetischen, roten Form $[\text{Cu}^{\text{I}}|\text{GFA}^{2+}|\text{Cu}^{\text{I}}]$ vor, im eher unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan und im Festkörper wird die paramagnetische, grüne Form $[\text{Cu}^{\text{II}}|\text{GFA}^0|\text{Cu}^{\text{II}}]$ erhalten.^[140] Im Falle des ttmgp liegt in Aceton, dessen Polarität in etwa zwischen Acetonitril und Dichlormethan liegt, sogar ein temperaturabhängiges Gleichgewicht beider Valenztautomere vor (Schema 1-19).^[77]



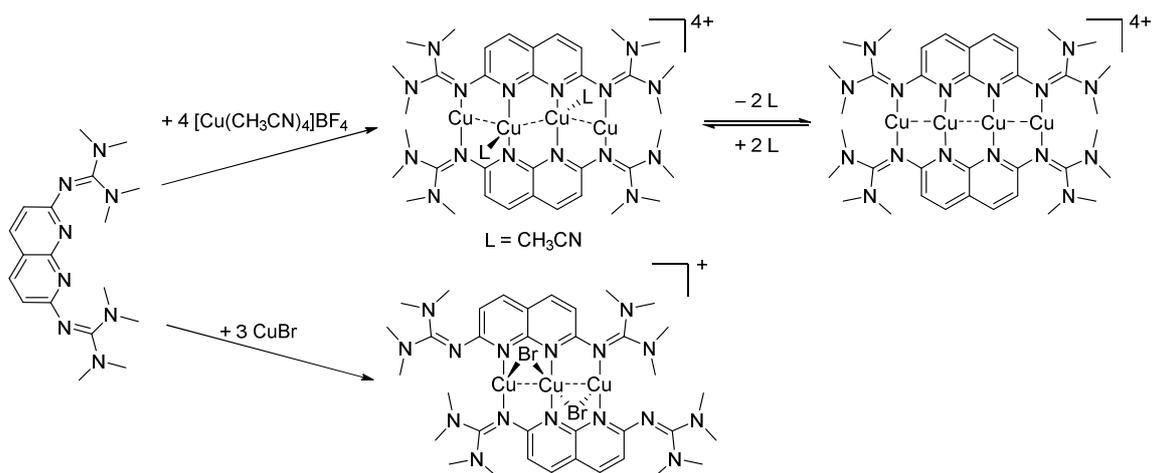
Schema 1-19 Temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den zwei Valenztautomeren der Verbindung $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Aceton.

Auch die Valenztautomere des Komplexes $[\text{ttmgb}(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2](\text{SbF}_6)_2$ liegen in Dichlormethan im Gleichgewicht vor, wobei dieses fast vollständig auf der Seite der diamagnetischen Kupfer(I)-Verbindung mit oxidiertem GFA-Liganden liegt. Durch einen Austausch der Acetonitril-Liganden mit härteren Chlorido-Liganden kann in Lösung ein Elektronentransfer induziert und das Gleichgewicht zur paramagnetischen Kupfer(II)-Verbindung verschoben werden (Schema 1-20).^[21]



Schema 1-20 Durch die Substitution der Acetonitril-Liganden durch Chlorido-Liganden wird ein Elektronentransfer induziert und das Gleichgewicht der beiden Valenztautomere auf die Seite des paramagnetischen Kupfer(II)-Komplexes verschoben.

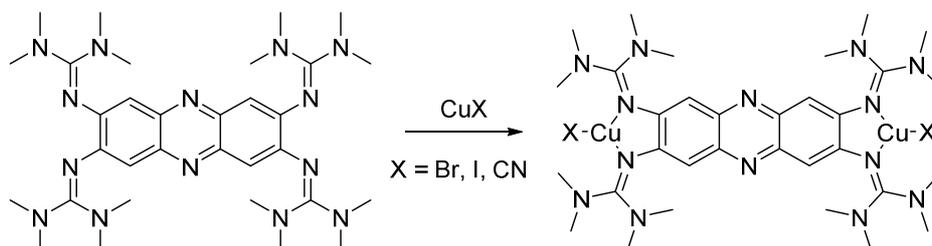
Auch in ihrer Koordinationschemie unterscheiden sich die GFA mit polyzyklischen Heteroaromaten als Grundgerüst von den klassischen, redoxaktiven GFA. Die zusätzlichen, basischen Stickstoffe im Aromaten sind ebenfalls zur Koordination von Übergangsmetallen befähigt und führen zu besonderen Strukturmotiven in ihren Koordinationsverbindungen. Im Falle des auf Naphthyridin basierenden GFA konnten, durch Umsetzung mit Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat, tetranukleare Kupfer(I)-Ketten mit niedriger Koordinationszahl stabilisiert werden. Auch hier beeinflusst die Wahl des Coliganden bzw. Gegenions, welches Produkt erhalten wird. So führt die Umsetzung des Naphthyridin-Liganden mit Kupfer(I)-bromid zum trinuklearen Komplex mit verbrückenden Bromido-Liganden (Schema 1-21).^[72]



Schema 1-21 Synthese von tri- und tetranuklearen Kupfer(I)-Ketten mit einem Naphthyridin-basierten Bisguanidin-Liganden.

Durch die Kupfer(I)-Koordination wird sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsbande des Komplexes bathochrom verschoben. Außerdem zeigen TD-DFT-Rechnungen, dass an den energieärmsten Übergängen ligandzentrierte Orbitale beteiligt sind, während Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge bei höherer Energie stattfinden.

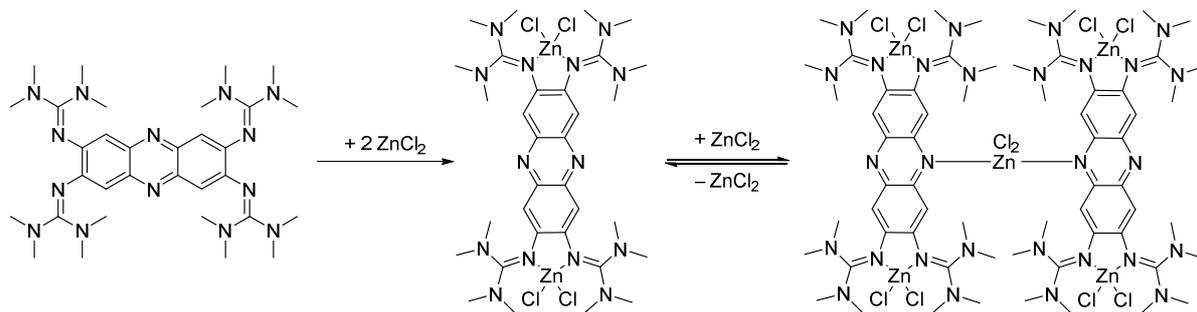
Das von Elvira Bindewald erstmals synthetisierte ttmgph, dessen Koordinationschemie auch in dieser Arbeit untersucht wurde, besitzt ebenfalls zwei Iminstickstoffatome im Phenazin-Grundgerüst die zur Metallkoordination fähig sind. Während die Umsetzung mit Kupfer(I)-Salzen ausschließlich zu dinuklearen Komplexen führt (Schema 1-22), wird bei der Reaktion mit Zink(II)-chlorid im Überschuss auch die Bildung von pentanuklearen und oligomeren Koordinationsverbindungen beobachtet.^[27]



Schema 1-22 Synthese von dinuklearen Komplexen durch Umsetzung von ttmgph mit Kupfer(I)-Salzen.

Dabei hat sowohl die Metallkoordination an den Guanidin-Stickstoffatomen als auch an den Phenazin-Stickstoffatomen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Verbindungen. So wird die energieärmste Absorptionsbande, die für den freien Liganden in Acetonitril bei 484 nm liegt, durch Kupfer(I)-Koordination an die Guanidin-Stickstoffatome zu 493 nm bathochrom verschoben. Außerdem wird die Fluoreszenz fast vollständig gelöscht, was für Metalle mit d^{10} -Konfiguration eher ungewöhnlich ist. Im Gegensatz dazu führt die Koordination von Zink(II) an den Guanidin-Stickstoffatomen zu einer Zunahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ von 0.22 für den freien Liganden auf 0.36 in Acetonitril, sowie einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsbande. Wird einer Lösung des dinuklearen Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]$ weiteres Zink(II)-chlorid zugesetzt, kann eine Farbänderung der Lösung von Gelb zu Violett beobachtet werden, die mit einer Verminderung der Fluoreszenz einhergeht. Dies ist auf die Bildung des pentanuklearen Komplexes $[(\text{ttmgph})_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ zurückzuführen, welcher schließlich gezielt synthetisiert und strukturell charakterisiert werden konnte (Schema 1-23). Im UV/Vis-Spektrum in Acetonitril weist die pentanukleare Spezies zwei bathochrom

verschobene Absorptionsbanden bei 581 und 543 nm auf, wobei die Intensitätsverhältnisse stark vom Lösungsmittel abhängen.



Schema 1-23 Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]$ aus *ttmgph* und Zink(II)-chlorid, der bei einem Überschuss an Zink(II)-chlorid im Gleichgewicht mit dem pentanuklearen Komplex $[(\text{ttmgph})_2(\text{ZnCl}_2)_5]$ steht.

In Lösung liegt der Zink(II)-chlorid-verbrückte pentanuklearen Komplex stets im Gleichgewicht mit dem dinuklearen Komplex, dessen Lage vom Koordinationsvermögen des verwendeten Lösungsmittels abhängt. So liegt das Gleichgewicht in den koordinierenden Lösungsmitteln Acetonitril und THF eher auf der Seite des dinuklearen Komplexes. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform befindet sich das Gleichgewicht hingegen auf der Seite des pentanuklearen Komplexes.

2 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden. Im ersten Teil des Kapitels werden die in dieser Arbeit neu synthetisierten guanidino-funktionalisierten Phenazine mit der bereits von Elvira Bindewald untersuchten Verbindung verglichen und alle guanidino-funktionalisierten Phenazin-Derivate hinsichtlich ihrer Grenzorbitalenergien untersucht. Außerdem werden die Ergebnisse der Matrixisolationsexperimente, insbesondere die Absorptions- und Emissionsspektren, an **ttmgph** vorgestellt sowie die Fluoreszenzlebensdauern aller guanidino-funktionalisierter Phenazine erörtert, um ein möglichst vollständiges Bild der Eigenschaften dieser Substanzklasse zu erhalten.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die Koordinationschemie von vierfach guanidino-funktionalisiertem Phenazin und Metallen mit d^9 - sowie d^8 -Konfiguration untersucht, während die Koordinationschemie dieses Ligandensystems mit d^{10} -Metallen bereits von Elvira Bindewald behandelt wurde. Auch hier soll das Augenmerk auf die Energien der Grenzorbitale gelegt und deren Änderung durch Metallkoordination an den Guanidin-Stickstoffatomen sowie an den Phenazin-Stickstoffatomen untersucht werden.

Im letzten Teil des Kapitels sollen schließlich die Möglichkeiten zur Reduktion des **ttmgph**-Liganden untersucht werden. Dabei wurden zwei Strategien verfolgt, um die Energie des LUMO abzusenken und anschließend das Phenazingrundgerüst zu reduzieren. Zum einen wurden die Guanidin-Iminstickstoffatome des **ttmgph** benzyliert, um die elektronenschiebende Wirkung der Guanidinogruppen zu kompensieren, und anschließend versucht den Liganden durch Koordination eines niedervalenten Metalls zu reduzieren. Zum anderen wurden niedervalente Metalle an die Guanidinogruppen koordiniert, um die basischen Guanidineinheiten abzusättigen. Anschließend wurden die Phenazin-Stickstoffatome alkyliert, um die Energie des LUMO abzusenken und im besten Fall einen intramolekularen Elektronentransfer auszulösen.

2.1 Guanidino-funktionalisierte Phenazine

Synthese

Alle in dieser Arbeit untersuchten guanidino-funktionalisierten Phenazine (Abbildung 2-1) wurden nach der im Arbeitskreis Himmel etablierten Methode synthetisiert. Die Synthesen von 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (**ttmgph**) und 2,3-Bis(tetramethylguanidino)phenazin (**btmgph**) waren bereits literaturbekannt,^[27] wurden aber im Laufe dieser Arbeit optimiert.

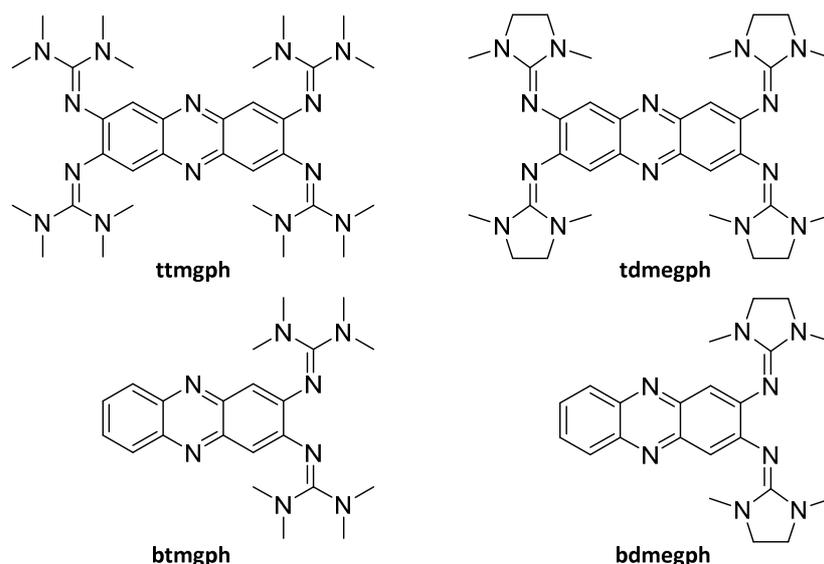
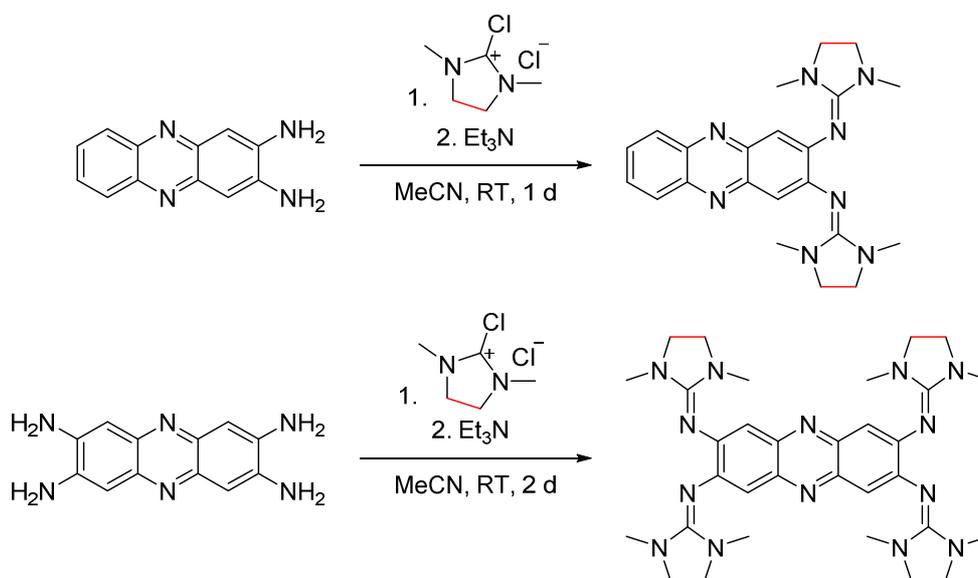


Abbildung 2-1 Lewisstrukturen der untersuchten guanidino-funktionalisierten Phenazine 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (ttmgph), 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N',N'*-ethylguanidino)phenazin (tdmegph), 2,3-Bis(tetramethylguanidino)phenazin (btmgph) und 2,3-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N',N'*-ethylguanidino)phenazin (bdmegph).

Als Vorstufe der Bisguanidinophenazine diente 2,3-Diaminophenazin, welches kommerziell erhältlich ist, während für die Synthese der Tetrakisguanidinophenazine zunächst 2,3,7,8-Tetraaminophenazinhydrochlorid nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt wurde.^[149-151] Hierzu wurde 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-hydrochlorid zusammen mit Natriumacetat in Wasser unter Rückfluss erhitzt, während Druckluft durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde. Nach Filtration wurde ein dunkelvioletter Feststoff erhalten, dessen Hydrochloridgehalt zwischen einem bis eineinhalb Äquivalenten liegt. Zur Guanylierung wurden die entsprechenden Amin-Vorstufen anschließend in Acetonitril mit dem entsprechenden „Vilsmeier Salz“ umgesetzt (siehe Schema 2-1).



Schema 2-1 Synthese der zwei- und vierfach guanidino-funktionalisierten Phenazine mit Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid (schwarz) oder 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid (schwarz und rot).

Dabei kann es bei Verwendung von Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid durch einen intramolekularen Angriff (Kapitel 1.3.2) zur unerwünschten Bildung von Ringschlussprodukten

kommen (Abbildung 2-2), welche bereits früher bei der Synthese von GFA-Verbindungen beobachtet wurden.^[23,24,64] Um diese zu unterdrücken, wurden bei den Synthesen stets das Amin und das „Vilsmeier-Salz“ vorgelegt, bevor die Hilfsbase Triethylamin zugegeben wurde. Außerdem wurde, anders als in der veröffentlichten Synthesevorschrift, das Reaktionsgemisch nicht erhitzt, sondern bei Raumtemperatur gerührt. So konnte der Anteil der gebildeten Nebenprodukte weiter reduziert werden. Um eine vollständige Umsetzung zu erhalten, musste allerdings die Reaktionszeit von sechs Stunden auf ein bzw. zwei Tage erhöht werden.

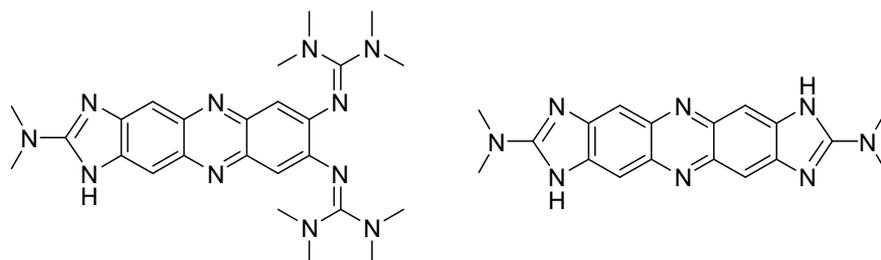


Abbildung 2-2 Mögliche Nebenprodukte bei der Guanilylierung mit Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid.

Alle guanidino-funktionalisierten Phenazine sind luftstabile, orangefarbene bis rote Feststoffe, die in Wasser und vielen polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril, Dichlormethan oder THF, löslich sind. Die Lösungen der Verbindungen sind meist gelb bis orangefarben und zeigen Fluoreszenz, deren Intensität und Wellenlänge vom Lösungsmittel abhängig ist.^[27]

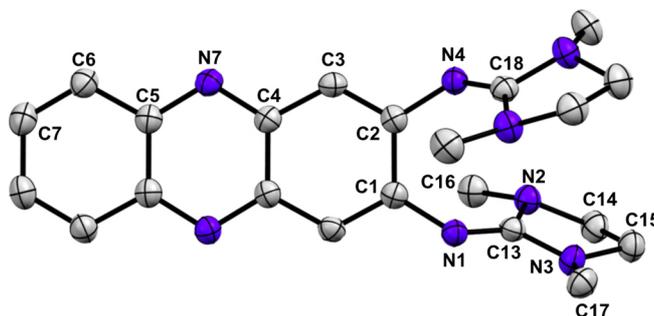


Abbildung 2-3 Festkörperstruktur von bdmegph. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.471(3), C2–C3 1.371(3), C3–C4 1.418(3), C5–C6 1.423(3), C6–C7 1.363(3), N7–C4 1.340(3), N7–C5 1.355(3), N1–C1 1.384(3), N1–C13 1.290(3), N2–C13 1.389(3), N3–C13 1.360(3), N2–C14 1.463(3), N2–C16 1.456(3), N3–C15 1.453 (3), N3–C17 1.446 (3), N4–C2 1.382(3), N4–C18 1.300(3).

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der beiden neuen Verbindungen 2,3-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)phenazin (**bdmegph**) und 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)phenazin (**tdmegph**) konnten aus Acetonitril erhalten werden (Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4). Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und in beiden Verbindungen sind die benachbarten Guanidino-Gruppen bezogen auf die Aromatenebene *trans* zueinander angeordnet. Die C–C-Bindungslängen im Phenazingerüst alternieren und liegen zwischen 1.363 Å und 1.471 Å und somit zwischen einer typischen Einfach- (1.54 Å) und einer Doppelbindung (1.34 Å). Ebenso liegt die Bindungslänge der C–N-Bindung im Phenazingerüst mit im Schnitt 1.348 Å zwischen einer C–N-Einfach- (1.47 Å) und einer C–N-Doppelbindung (1.30 Å). Die Bindungslängen der C=N-Bindung der Guanidino-Gruppen sind mit 1.290(3) (N1–C13 bdmegph), 1.300(3) (N4–C18 bdmegph), 1.2945(18) (N1–C7 tdmegph) und 1.2878(18) Å (N4–C12 tdmegph), auch im Vergleich zu den bereits bekannten Verbindungen btmgph und ttmgph, ähnlich lang.^[27]

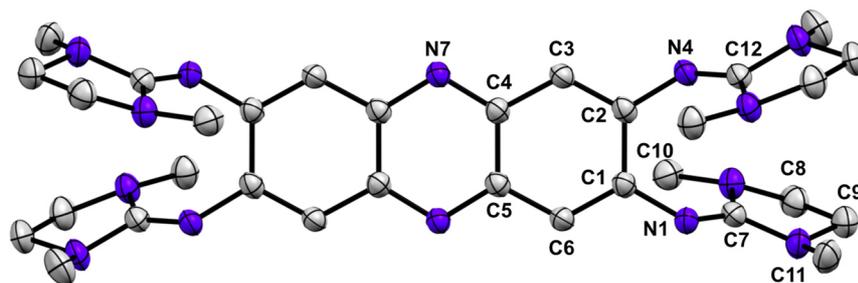


Abbildung 2-4 Festkörperstruktur von tdmegph. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.464(2), C2–C3 1.375(2), C3–C4 1.4148(19), C4–C5 1.437(2), C5–C6 1.418(2), C6–C1 1.374(2), N7–C4 1.3496(18), N1–C1 1.3911(18), N1–C7 1.2945(18), N2–C7 1.3779(19), N3–C7 1.3763(19), N2–C10 1.455(2), N2–C8 1.4629(19), N3–C11 1.453(2), N3–C9 1.4479(19), N4–C2 1.3905(18), N4–C12 1.2878(18).

Matrixisolationsexperimente

Um die Eigenschaften des vierfach guanidino-funktionalisierten Phenazins ttmgph möglichst ohne äußere Umgebungseinflüsse untersuchen zu können, wurden Matrixisolationsexperimente durchgeführt. Bei der Matrixisolationstechnik können verschiedene Teilchen bei tiefen Temperaturen von bis zu 4 K in eine feste Inertgas-Matrix eingeschlossen und anschließend spektroskopisch untersucht werden. Durch diese glasartige bzw. polykristalline Matrix und die niedrige Temperatur werden zum einen Teilchendiffusion und somit Folgereaktionen verhindert und durch die Verwendung von Edelgasen oder Stickstoff, auch die Wechselwirkung mit der transparenten Matrix selbst auf ein Minimum reduziert. Der Zustand des isolierten Teilchens kann also in einer Näherung mit dem eines ungestörten Gasteilchens gleichgesetzt werden. Die Ergebnisse der Matrixisolationsexperimente, bzw. die daraus erhaltenen IR- und Vis-Absorptionsspektren, können daher sehr gut mit quantenchemischen Rechnungen (ohne Lösungsmiteleinflüsse) verglichen werden. So wird auch die Kompatibilität des Systems mit den, für die Rechnungen verwendeten, Basissätzen bzw. Funktionalen überprüft.

Zur Bildung der Matrix wurden ca. 30 mg elementaranalysenreines ttmgph in eine beheizbare Graphit-Knudenzelle eingewogen und in die Präparationskammer der Matrixisolutionsanlage eingesetzt. Nach vollständiger Evakuierung der Präparationskammer wird die Probe bei ca. 205 °C verdampft und auf der ca. 4 K kalten Rh-Spiegelfläche gleichzeitig mit Argon abgeschieden. Zur anschließenden IR-Detektion beträgt die Aufdampfdauer ca. 20 min, zur Vis-Absorptionsmessung ca. 1 min.

Abbildung 2-5 zeigt sowohl das IR-Spektrum von ttmgph, vermessen als CsI-Pressling, als auch das durch Matrixisolation erhaltene IR-Spektrum, sowie das auf B3-LYP-D3/def2-TZVP-Niveau berechnete Schwingungsspektrum. Der Vergleich der beiden experimentellen Spektren zeigt, dass ttmgph unzersetzt verdampft und in die Argon-Matrix eingebettet werden konnte, da in etwa die gleichen Banden in beiden Spektren beobachtet werden können. Die intensiven Banden bei ca. 1620, 660 und 2340 cm^{-1} (letztere ist hier nicht gezeigt) lassen sich den Biegeschwingungen von Wasser und den Biege- sowie Streckschwingungen von Kohlenstoffdioxid zuordnen. Die intensive Bande der C=N-Streckschwingung der Guanidinogruppen liegt im Festkörper-Spektrum bei 1578 cm^{-1} und somit bei etwas niedrigerer Energie als im Matrix-Spektrum, wo diese Bande bei ca. 1611 cm^{-1} zu sehen ist. Die DFT-Rechnung überschätzt die Energie dieser Schwingung mit 1639 cm^{-1} etwas, stimmt aber insgesamt gut mit den experimentellen Werten überein.

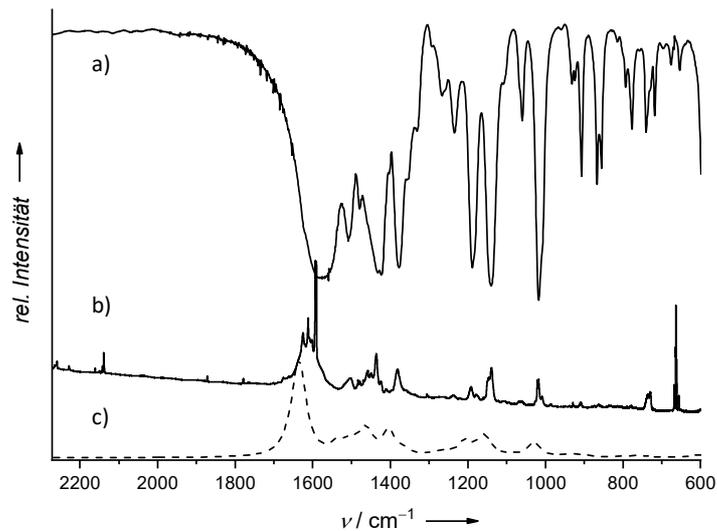


Abbildung 2-5 a) IR-Spektrum von ttmgh als CsI-Pressling vermessen, b) IR-Spektrum von ttmgh in einer Ar-Matrix bei 4 K und c) gerechnetes Schwingungsspektrum B3-LYP-D3/def2-TZVP (– –).

Einen ähnlichen Trend zeigt auch der Vergleich der Absorptionsspektren (Abbildung 2-6) mit den TD-DFT-Rechnungen, da sich die Banden des experimentellen Spektrums in der Argon-Matrix bei 452 und 426 nm nur um ca. 8-10 nm von der Rechnung unterscheiden, welche zwei elektronische Übergänge bei 444 und 416 nm voraussagt. In Acetonitril ist nur eine breite Absorptionsbande bei 481 nm mit einer Schulter bei ca. 455 nm zu sehen, die im Vergleich zum Matrix-Spektrum bathochrom verschoben ist. Die diffuse Reflexion des Festkörpers zeigt keine signifikante Änderung der Bandenlage im Vergleich zum Absorptionsspektrum in Lösung, hier liegt das Maximum der sehr breiten Bande bei ca. 477 nm. Sowohl die Energie der Schwingungsbanden als auch die der elektronischen Übergänge werden also auf Grund von Wechselwirkungen im Festkörper sowie in Lösung herabgesetzt.

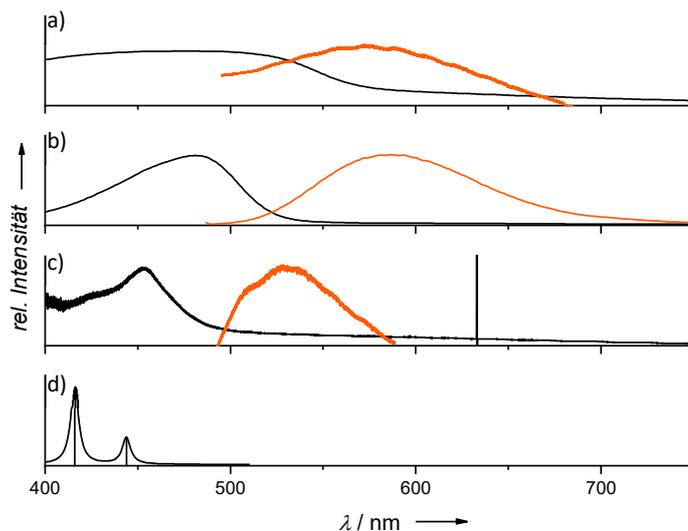


Abbildung 2-6 Absorptions- (schwarz) und Emissionsspektren (orange) von ttmgh a) im Festkörper (Absorption als diffuse Reflexion in BaSO₄-Matrix), b) in Acetonitril und c) in der Argon-Matrix bei 4 K. d) Berechnetes TD-DFT-Anregungsspektrum von ttmgh in der Gasphase (B3-LYP-D3/def2-TZVP).

Auch die Emissionsbande wird durch Lösungsmittel- und Packungseffekte bathochrom verschoben. So liegt das Emissionsmaximum in der Argon-Matrix bei 528 nm, in Acetonitril bei 586 nm und im Festkörper bei 572 nm. Der Stokes-Shift der Verbindung ist in der Argon-Matrix und in Acetonitril mit 3180 cm^{-1} identisch, im Festkörper ist er etwa 300 cm^{-1} größer (siehe Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1 Vergleich der langwelligsten Absorptionsbanden λ_{abs} , Emissionsbanden λ_{em} (beides in nm) und Stokes-Shifts (in cm^{-1}) von ttmgph im Festkörper, in Acetonitril und in der Argon-Matrix sowie der berechneten energieärmsten Anregung in der Gasphase (B3-LYP-D3/def2-TZVP).

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Stokes-Shift / cm^{-1}
Festkörper	477	572	3480
Acetonitril	455/481	568	3180
Ar-Matrix	426/452	528	3180
TD-DFT-Rechnung	416/444	-	-

Zusammenfassend zeigen die Matrixexperimente verglichen mit den Rechnungen auf B3-LYP-D3/def2-TZVP-Niveau, dass die Kombination des verwendeten Funktionals und des Basissatzes zufriedenstellende Ergebnisse liefert, welche gut mit den experimentellen Ergebnissen in der Argon-Matrix übereinstimmen. Die Schwingungsenergien und die Energie der elektronischen Übergänge werden von der Rechnung etwas überschätzt, ergeben aber gute Trends. In Lösung sowie im Festkörper liegen diese Energien dann auf Grund von Wechselwirkungen mit der Umgebung nochmals etwas niedriger als in der Matrix bzw. der Gasphasen-Rechnung.

Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften einer Verbindung werden im Wesentlichen durch die Wellenlänge der Absorptionsbanden und, wenn Fluoreszenz auftritt, durch die Emission bestimmt. Welche intramolekularen Vorgänge bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie stattfinden, soll anhand eines einfachen Jabłoński-Diagramms (Abbildung 2-7) veranschaulicht werden.

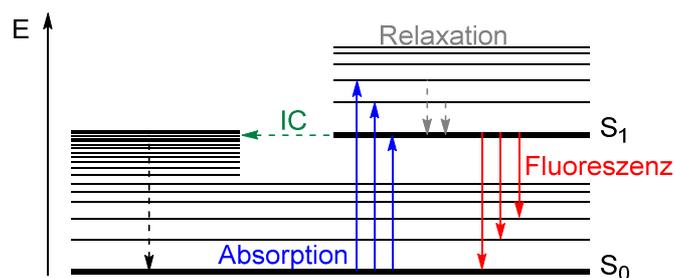


Abbildung 2-7 Vereinfachtes Jabłoński-Diagramm zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie. Gezeigt sind Anregungen vom elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 (blau) sowie die anschließende Relaxation zum Schwingungsgrundzustand von S_1 (grau) und die anschließende Rückkehr in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons (rot). Gestrichelte Pfeile stehen für strahlungslose Übergänge. IC steht für Innere Konversion (grün), also einen elektronischen, strahlungslosen Übergang vom angeregten Zustand S_1 in einen hochangeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands S_0 .

Trifft ein Photon geeigneter Energie auf ein Molekül, kann das Photon absorbiert und das Molekül vom elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 in den angeregten Singulett-Zustand S_1 angehoben werden. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist es wahrscheinlich, dass dieser Übergang mit einer Änderung des Schwingungszustandes verbunden ist, sodass sich das Molekül nach der elektronischen Anregung in einem schwingungsangeregten Zustand befindet. Durch intermolekulare Stöße findet anschließend

eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand von S_1 statt, von wo aus sich nun verschiedene Prozesse anschließen können. Zum einen kann das Molekül unter Emission eines Photons wieder in den Grundzustand S_0 gelangen, was als Fluoreszenz bezeichnet wird. Das emittierte Photon hat dabei immer eine größere Wellenlänge, als das zuvor absorbierte Photon, da bei der Relaxation bereits Energie abgegeben wurde. Dieser Energieunterschied zwischen absorbiertem und emittiertem Photon wird als Stokes-Shift bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit für das Molekül zurück in den Grundzustand zu gelangen ist die innere Konversion (IC). Durch einen elektronischen, strahlungslosen Übergang gelangt das Molekül hierbei in einen hochangeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands S_0 , von wo aus die Energie in innere Freiheitsgrade verteilt oder an die Umgebung abgegeben werden kann.

Der Anteil der Moleküle, die durch Fluoreszenz zurück in den Grundzustand gelangen, wird durch die Fluoreszenzquantenausbeute Φ beschrieben und ergibt sich aus:

$$\Phi_F = \tau k_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}} \quad (1)$$

Hierbei ist k_F die Emissionsrate, k_{nr} die Rate aller möglichen strahlungslosen Übergänge und τ die durchschnittliche Verweildauer des Moleküls bis zur Emission, was als Fluoreszenzlebensdauer bezeichnet wird. Für die Fluoreszenzlebensdauer gilt:

$$\tau = \frac{1}{k_F + k_{nr}} \quad (2)$$

Durch den Vergleich der schon bekannten guanidino-funktionalisierten Phenazine mit unsubstituiertem Phenazin konnte bereits gezeigt werden, dass die Guanidino-Substituenten zum einen die HOMO-LUMO-Lücke verringern und zum anderen die Quantenausbeute Φ erhöhen.^[27,152] Anhand der neuen Verbindungen tdmegph und bdmegph soll nun untersucht werden, welchen Einfluss die Modifikation der Guanidinogruppen auf die Grenzorbitalenergien und die optischen Eigenschaften hat.

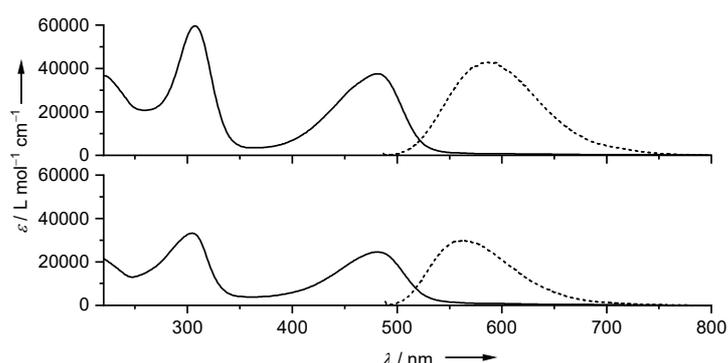


Abbildung 2-8 Absorptions- (—) und Emissionsspektren (- -) in Acetonitril von a) ttmgph und b) tdmegph.

Der Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren des bereits bekannten ttmgph mit tdmegph in Acetonitril lässt erwarten, dass die Grenzorbitalenergien der beiden Verbindungen sich nicht stark unterscheiden (Abbildung 2-8). Das neue Phenazin-Derivat tdmegph zeigt zwei intensive Absorptionsbanden bei 304 und 482 nm, die Emission liegt bei 564 nm. Sowohl die Lage der Absorptionsbanden als auch die Lage der Emissionsbande sind damit nahezu identisch mit denjenigen

von ttmgph (307 und 481 nm bzw. 568 nm), weshalb sich auch die Stokes-Shifts nur um 160 cm^{-1} unterscheiden (siehe Tabelle 2-2). Der Extinktionskoeffizient der Absorption bei 304 bzw. 482 nm ist für tdmegph ($3.58 \cdot 10^4$ bzw. $2.65 \cdot 10^4$) im Vergleich zu ttmgph bei 307 bzw. 481 nm ($5.97 \cdot 10^4$ bzw. $3.67 \cdot 10^4$) allerdings etwas geringer. Ein weiterer Unterschied ist beim Vergleich der Quantenausbeute zu finden, welche in Acetonitril für tdmegph mit $\Phi = 0.14$ ebenfalls etwas geringer ist als für ttmgph mit $\Phi = 0.22$. Diese hängt stark von externen Einflüssen, wie z. B. der Polarität des Lösungsmittels, ab, so ist die Quantenausbeute von tdmegph in THF mit $\Phi = 0.33$ mehr als doppelt so groß als in Acetonitril. Die maximale bisher gemessene Quantenausbeute Φ von ttmgph liegt bei 0.39 in Diethylether.^[27] Die beiden Bisguanidinophenazine weisen untereinander etwas größere Unterschiede bei den Absorptionsspektren auf, da die langwelligste Bande von bdmegph im Vergleich zu btmgph etwa 50 nm bathochrom verschoben ist. Die Emission tritt bei ähnlicher Wellenlänge auf, sodass der Stokes-Shift von bdmegph rund 2800 cm^{-1} geringer ist als der Stokes-Shift von btmgph.

Tabelle 2-2 Vergleich der langwelligsten Absorptionsbanden λ_{abs} , Emissionsbanden λ_{em} (beides in nm), Stokes-Shifts (in cm^{-1}), Quantenausbeuten Φ und Fluoreszenzlebensdauern (in ns) der guanidino-funktionalisierten Phenazine in Acetonitril.

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Stokes-Shift / cm^{-1}	Φ	τ / ns
ttmgph	481	568	3180	0.22	4.6(2)
tdmegph	482	564	3020	0.14	2.6(1)
btmgph	393	599	8750	0.15	7.6(6)
bdmegph	440	596	5950	-	-
[ttmgph(ZnCl ₂) ₂]	484	506	900	0.36	1.8(4)
[btmgph(ZnCl ₂)]	442	514	3170	0.08	1.3(5)

Um die Fluoreszenz der guanidino-funktionalisierten Phenazine weiter zu untersuchen, wurden die Fluoreszenzlebensdauern τ dieser Verbindungen in Zusammenarbeit mit Dominik Brox aus der Arbeitsgruppe Herten vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg gemessen (siehe Tabelle 2-2). Das Bisguanidin btmgph zeigt mit 7.6 ns die längste Lebensdauer, während das Tetrakisguanidin mit ethylenverbrückten Guanidinogruppen tdmegph mit 2.6 ns die kürzeste Lebensdauer unter den freien Liganden besitzt. Alle Lebensdauern der Verbindungen liegen damit im typischen Bereich von Fluoreszenzprozessen.

Am Beispiel von Komplexen mit Zink(II)-chlorid soll der Einfluss der Metallkoordination auf die optischen Eigenschaften betrachtet werden. In bisherigen Arbeiten konnte bereits eine Zunahme der Quantenausbeute von [ttmgph(ZnCl₂)₂] im Vergleich zum freien Liganden in Acetonitril auf 0.36 und eine Verringerung des Stokes-Shifts auf 900 cm^{-1} festgestellt werden.^[27,152] Die Fluoreszenzlebensdauer in Acetonitril verkürzt sich bei [ttmgph(ZnCl₂)₂] auf 1.8 ns, ebenso bei der Koordination von Zink(II)-chlorid an das Bisguanidin btmgph, hier beträgt die Fluoreszenzlebensdauer 1.3 ns in Acetonitril.^[27] So zeigt sich, dass die Einschränkung der Flexibilität der Guanidinogruppen, durch deren Verbrückung oder durch Metallkoordination, eine Verkleinerung der Lebensdauer τ zur Folge hat.

Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen zu den neuen guanidino-funktionalisierten Phenazinen zeigen, dass sich, wie erwartet, die Energien der Grenzorbitale durch die Modifikation der Guanidinogruppen kaum ändern. Wie bereits der Vergleich von btmgph und ttmgph gezeigt hat, ist die HOMO-LUMO-

Lücke kleiner, je mehr Guanidino-Substituenten das Phenazin trägt. In Abbildung 2-9 sind die HOMOs und LUMOs aller guanidino-funktionalisierten Phenazine dargestellt. Es fällt auf, dass die Verteilung der Elektronendichte aller LUMOs recht ähnlich ist und diese sich hauptsächlich auf dem aromatischen Grundgerüst befindet. Die Elektronendichte der HOMOs der Phenazine mit Tetramethyl-Guanidinogruppen (btmgph und ttmgph) sind ebenfalls ähnlich verteilt und sowohl auf dem Phenazin-Gerüst als auch auf der Hälfte der Guanidinogruppen lokalisiert. Die Elektronendichte der HOMOs der Phenazine mit Dimethylethylenguanidino-Gruppen (bdmegph und tdmegph) befindet sich auf dem Phenazin-Gerüst und ist zu gleichen Teilen auf alle Guanidinogruppen verteilt.

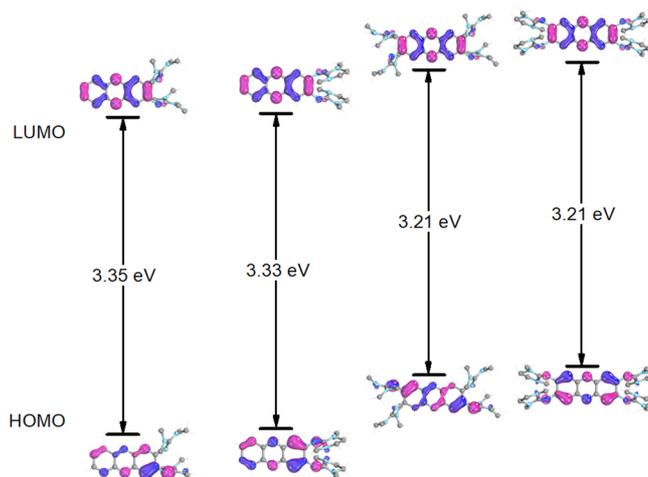


Abbildung 2-9 Vergleich der relativen Energien der HOMOs und LUMOs der guanidino-funktionalisierten Phenazine btmgph, bdmegph, ttmgph und tdmegph (v.l.; 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die mittels TD-DFT berechneten elektronischen Übergänge von bdmegph sind in Abbildung 2-10 gezeigt und stimmen gut mit dem ebenfalls gezeigten experimentellen Absorptionsspektrum in Acetonitril überein. Die Rechnung sagt zwei intensive Banden bei 273 und 401 nm voraus, während die Absorptionsmaxima im experimentellen Spektrum bei 273 und 440 nm liegen. Abbildung 2-10 zeigt außerdem die am energieärmsten Übergang bei 401 nm beteiligten Orbitale, wobei es sich hier um einen Übergang zwischen dem HOMO-1 und dem LUMO handelt.

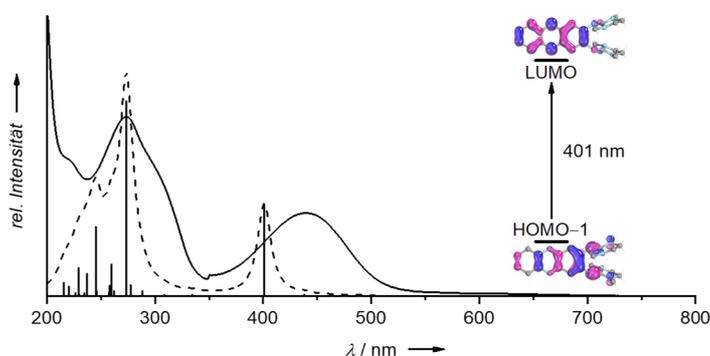


Abbildung 2-10 Vergleich des Absorptionsspektrums von bdmegph in Acetonitril (—) mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP) berechneten, elektronischen Übergängen (---). Rechts: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 401 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Wie schon in Abbildung 2-9 gezeigt, wird die HOMO-LUMO-Lücke durch die Substitution des Phenazins mit zwei weiteren Guanidino-Gruppen verkleinert, unabhängig davon welche Guanidino-Substituenten verwendet werden. Diese Verkleinerung wird auch im Absorptionsspektrum von tdmegph in Acetonitril deutlich, dessen langwelligste Bande bei 482 nm zu finden ist, also um 42 nm bathochrom verschoben verglichen mit bdmegph. Die TD-DFT-Rechnung trifft erneut eine gut übereinstimmende Vorhersage der Banden mit intensiven Übergängen bei 287, 298 und 431 nm (Abbildung 2-11). Am Übergang niedrigster Energie bei 431 nm sind, wie auch bei bdmegph, vor allem das HOMO-1 und das LUMO beteiligt.

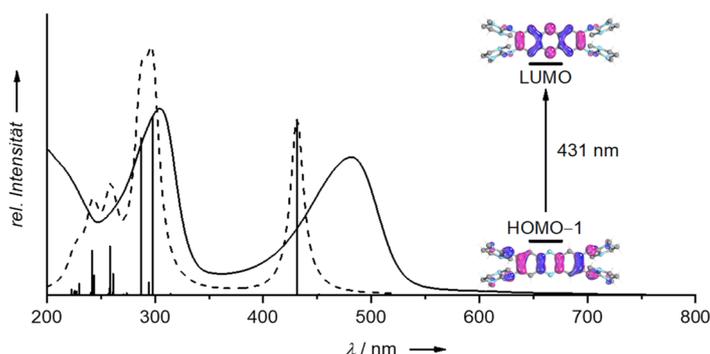


Abbildung 2-11 Vergleich des Absorptionsspektrums von tdmegph in Acetonitril (—) mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP) berechneten, elektronischen Übergängen (---). Rechts: Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 431 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Übereinstimmung damit, dass sich die Verteilungen der Elektronendichte der Grenzorbitale für bdmegph und btmgph kaum unterscheiden, sind die Ergebnisse der TD-DFT-Rechnung sehr ähnlich. Diese sagt für btmgph ebenfalls für die intensivste, energieärmste Anregung bei 390 nm den Übergang vom HOMO-1 zum LUMO voraus (Abbildung 2-12). Die Rechnung ergibt hier eine weitere, weniger intensive Anregung bei 431 nm die dem HOMO-LUMO-Übergang entspricht. Insgesamt ist die Übereinstimmung des mittels TD-DFT-Rechnung erhaltenen Spektrums mit dem experimentellen Spektrum in Acetonitril sehr gut.

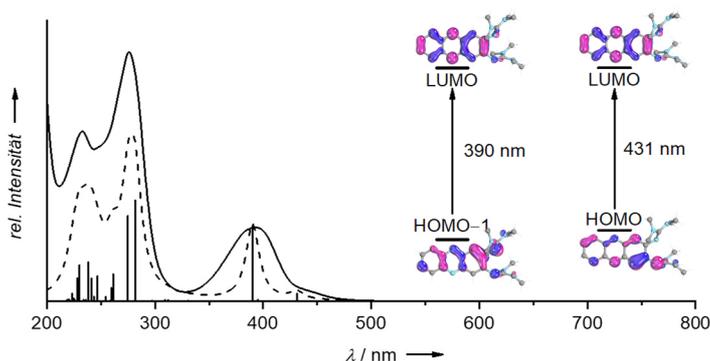
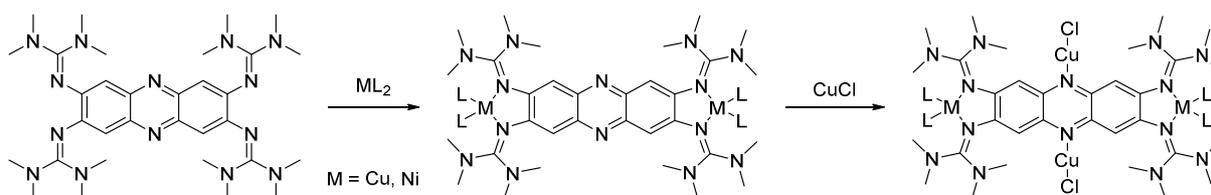


Abbildung 2-12 Vergleich des Absorptionsspektrums von btmgph in Acetonitril (—) mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP) berechneten, elektronischen Übergängen (---). Rechts: Visualisierung der an den energieärmsten Übergängen bei 390 und 431 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

2.2 Koordinationschemie von vierfach guanidino-funktionalisiertem Phenazin

Einige Koordinationsverbindungen von btmgph sowie ttmgph und Übergangsmetallen mit d^{10} -Konfiguration sind bereits aus früheren Arbeiten bekannt und wurden vor allem hinsichtlich ihrer Koordinationsstruktur und ihrer optischen Eigenschaften untersucht.^[152,153] Dabei zeigte sich bei der Umsetzung mit Zink(II)-Salzen, dass nach der Koordination an die Guanidino-Iminstickstoffatome eine anschließende Koordination an den Phenazin-Stickstoffatome stattfindet (siehe auch Kapitel 1.3.3).^[27] In dieser Arbeit wird nun die Koordinationschemie des ttmgph-Liganden mit Nickel(II)- und Kupfer(II), also Übergangsmetallen mit d^8 - bzw. d^9 -Konfiguration, untersucht. Da GFA-Liganden in der Regel Komplexe mit tetraedrischer Koordination ausbilden,^[20,76,77,137,140,141] wurden für beide Metalle paramagnetische Verbindungen erwartet, was die Untersuchung der Verbindungen mittels SQUID, ESR oder paramagnetischem NMR ermöglicht. Außerdem soll auch hier der Fokus auf die Grenzorbitalenergien und die an den elektronischen Anregungen beteiligten Orbitale gelegt werden. Da durch die Koordination von paramagnetischen Übergangsmetallen die Wahrscheinlichkeit von Intersystem Crossing-Prozessen erhöht wird, wird außerdem erwartet, dass die resultierenden Verbindungen keine Fluoreszenz zeigen.



Schema 2-2 Umsetzung von ttmgph mit Kupfer(II) und Nickel(II)-Salzen zu dinuklearen Komplexen sowie anschließende Reaktion mit Kupfer(I)-chlorid zu vierkernigen gemischtvalenten bzw. hetero-bimetallic Komplexen.

Um den Einfluss der Metallkoordination über die Phenazin-Stickstoffatome auf die HOMO- und LUMO-Energie, bzw. die Verteilung der Elektronendichte und die elektronischen Anregungen zu untersuchen, sollten die erhaltenen zweikernigen Komplexe im Anschluss mit Kupfer(I)-chlorid zu vierkernigen Komplexen umgesetzt werden (Schema 2-2).

2.2.1 Zweikernige Komplexe mit Nickel(II) und Kupfer(II)

Der zweikernige Komplex $[ttmgph(NiCl_2)_2]$ wurde durch die Umsetzung von ttmgph mit Nickel(II)-chlorid-Dimethoxyethan in Aceton bei $-78^\circ C$ erhalten. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten sowohl aus Acetonitril als auch aus Dichlormethan durch Überschichten mit Diethylether erhalten werden. In Abbildung 2-13 ist die aus Acetonitril erhaltene Struktur dargestellt. Diese zeigt, dass die Nickel(II)-Atome eine verzerrt tetraedrische Koordination und somit, aufgrund der resultierenden Ligandenfeldaufspaltung, jeweils zwei ungepaarte Elektronen besitzen. Die Bindungswinkel zwischen den Liganden weichen mit 82.63° ($N1-Ni1-N4$) und 134.46° ($Cl2-Ni-Cl3$) deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. Der Diederwinkel beträgt 88.22° ($\sphericalangle N1-Ni1-N4$, $Cl2-Ni-Cl3$). Durch die Metallkoordination sind die Iminbindungen der Guanidino-Substituenten mit $1.328(2) \text{ \AA}$ ($N1-C7$) und $1.332(2) \text{ \AA}$ ($N4-C12$) im Vergleich zum freien Liganden ($1.302(4)/1.298(4) \text{ \AA}$)^[27] erwartungsgemäß etwas länger. Diese Verlängerung ist wahrscheinlich den π -Anteilen der koordinativen Bindung zwischen den Iminstickstoffatomen und den Nickel(II)-Atomen geschuldet.^[135]

Wie auch im freien Liganden alternieren die aromatischen C–C-Bindungen mit Bindungslängen zwischen 1.364(2) Å (C6–C1) und 1.459(2) Å (C1–C2).

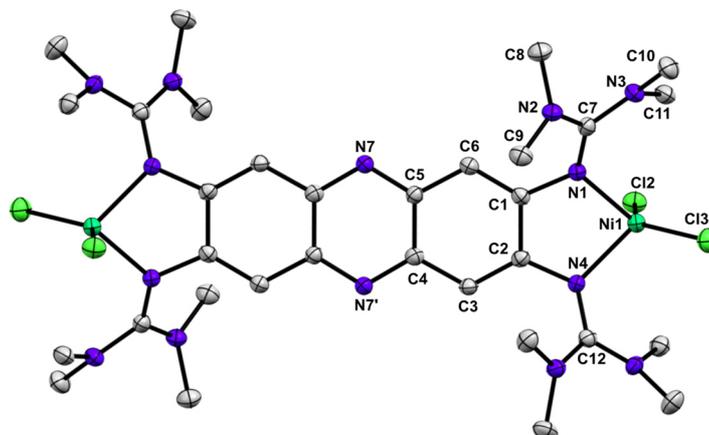


Abbildung 2-13 Festkörperstruktur von [ttmgph(NiCl₂)₂] kristallisiert aus Acetonitril. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.459(2), C2–C3 1.367(2), C3–C4 1.418(2), C4–C5 1.437(2), C5–C6 1.422(2), C6–C1 1.364(2), N7–C5 1.339(2), N7'–C4 1.346(2), N1–C1 1.414(2), N1–C7 1.328(2), N4–C2 1.399(2), N4–C12 1.332(2), Ni1–N1 1.9920(16), Ni1–N4 1.9843(14), Ni1–Cl2 2.2557(7), Ni1–Cl3 2.2430(6), N1–Ni1–N4 82.63(6), Cl2–Ni1–Cl3 134.46(2), ∠ (N1–Ni1–N4, Cl2–Ni1–Cl3) 88.22.

Die Betrachtung der Festkörperstruktur (aus Acetonitril) parallel zur Aromatenebene (Abbildung 2-14) zeigt sehr gut, dass die Nickel(II)-Atome nicht in der Aromatenebene liegen sondern auf jeweils unterschiedlicher Seite aus der Ebene herausragen. Die Guanidinogruppen befinden sich auf der jeweils anderen Seite der Aromatenebene und sind ekliptisch angeordnet.

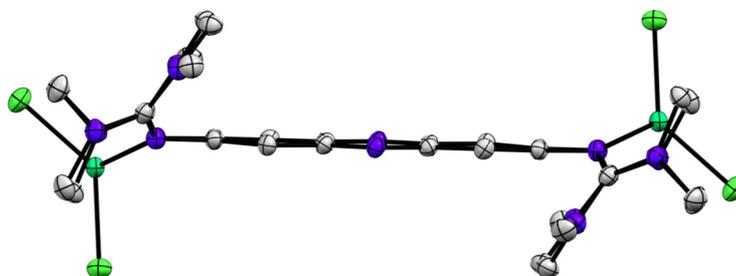


Abbildung 2-14 Festkörperstruktur von [ttmgph(NiCl₂)₂] kristallisiert aus Acetonitril mit parallelem Blick zur Aromatenebene.

Die Struktur, die aus Dichlormethan erhalten wurde (Abbildung 2-15) unterscheidet sich in ihren Bindungslängen nur geringfügig von der Struktur aus Acetonitril, besitzt aber im Vergleich zu dieser keine C_s-Symmetrie. Auch bei Betrachtung dieser Struktur parallel zu Aromatenebene, wird ersichtlich, dass hier die Nickel(II)-Atome in der Aromatenebene liegen, wobei diese insgesamt leicht gewölbt ist. Außerdem sind die Guanidino-Substituenten, hier auf der rechten Seite, ebenfalls ekliptisch angeordnet, während die hier auf der linken Seite gezeigten Guanidinogruppen eher gestaffelt sind.

Beide Festkörperstrukturen wurden als Ausgangspunkt für DFT-Rechnungen verwendet und nach einer Strukturoptimierung einer Frequenzanalyse unterworfen. Dabei führten die Rechnungen in beiden Fällen zu Minimumstrukturen, wobei die Gesamtenergie der „gebogenen“ Struktur aus Dichlormethan um 0.11 eV niedriger liegt als die der C_s-symmetrischen Struktur aus Acetonitril. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse der energetisch niedrigeren Struktur zur Einordnung der experimentellen Ergebnisse herangezogen.

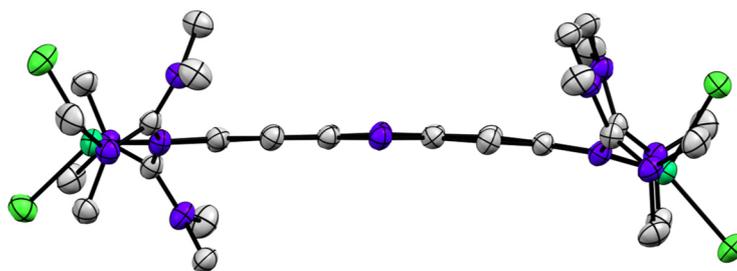


Abbildung 2-15 Festkörperstruktur von [ttmgph(NiCl₂)₂] kristallisiert aus Dichlormethan mit parallelem Blick zur Aromatenebene.

Auch das Bisguanidin btmgph wurde mit Nickel(II)-chlorid-Dimethoxyethan in Aceton bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum mononuklearen Nickel(II)-chlorid-Komplex umgesetzt. Aus Acetonitril wurden Einkristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Auch in dieser Struktur (Abbildung 2-16) liegen die Nickel(II)-Atome in der Aromatenebene und sind ebenfalls tetraedrisch mit einem Diederwinkel von 68.86° und Bindungswinkeln von $82.27(18)^{\circ}$ (N1–Ni1–N4) und $113.16(7)^{\circ}$ (Cl1–Ni1–Cl2) koordiniert. Die beiden koordinierenden Guanidino-Substituenten sind gestaffelt zueinander angeordnet und weisen beide eine im Vergleich zum freien Liganden ($1.321(4)/1.312(4)\text{ \AA}$) etwas verlängerte Iminbindung auf (N1–C13 $1.338(7)\text{ \AA}$ /N4–C18 $1.334(7)\text{ \AA}$).

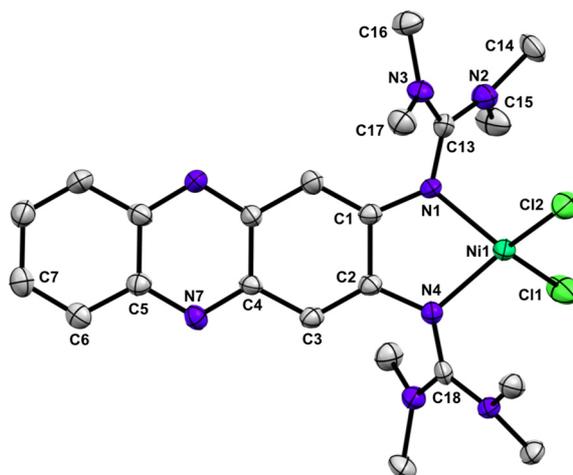


Abbildung 2-16 Festkörperstruktur von [btmgph(NiCl₂)] kristallisiert aus Acetonitril. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^{\circ}$): C1–C2 $1.477(7)$, C2–C3 $1.376(7)$, C3–C4 $1.428(7)$, C5–C6 $1.408(8)$, C6–C7 $1.364(8)$, N7–C4 $1.314(7)$, N7–C5 $1.365(7)$, N1–C1 $1.369(7)$, N1–C13 $1.338(7)$, N4–C2 $1.397(7)$, N4–C18 $1.334(7)$, Ni1–N1 $1.991(4)$, Ni1–N4 $1.986(4)$, Ni1–Cl1 $2.2302(18)$, Ni1–Cl2 $2.2294(17)$, N1–Ni1–N4 $82.27(18)$, Cl1–Ni1–Cl2 $113.16(7)$, \angle (N1–Ni1–N4, Cl1–Ni1–Cl2) 68.86 .

Die dinukleare Kupfer(II)-Komplexverbindung konnte aus der direkten Umsetzung des Liganden ttmgph mit Kupfer(II)-chlorid in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Diethylether dargestellt werden. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit Diethylether erhalten.

Die Verbindung konnte zuvor bereits von Elvira Bindewald als Nebenprodukt einer Synthese mittels Kristallstrukturanalyse identifiziert werden.^[152] Die Koordination der Kupfer(II)-Atome der in Abbildung 2-17 gezeigten Struktur entspricht der eines verzerrten Tetraeders, was für Kupfer(II) eher untypisch ist, aber mit guanidino-funktionalisierten Aromaten, bzw. Bisguanidin-Liganden, bereits häufiger beobachtet wurde.^[20,76,77,105,140,141] Wahrscheinlich sind die starken π -Donor-Anteile der Guanidin-Metall-Bindung^[135] verantwortlich für die Abweichung von einer quadratisch planaren Anordnung der

Liganden mit Diederwinkeln von 43.90° (\angle N1–Cu1–N4, Cl1–Cu1–Cl2) und 49.16° (\angle N9–Cu2–N12, Cl3–Cu2–Cl4) sowie für die Aufweitung der Guanidin-Iminbindungen auf 1.351(2) (N1–C7), 1.350(2) (N4–C12), 1.345(2) (N9–C23) und 1.354(2) Å (N12–C28). Von der Seite betrachtet befinden sich die Kupfer(II)-Atome in der Aromatenebene und die jeweils koordinierenden Guanidino-Substituenten auf der gleichen Seite der Aromatenebene.

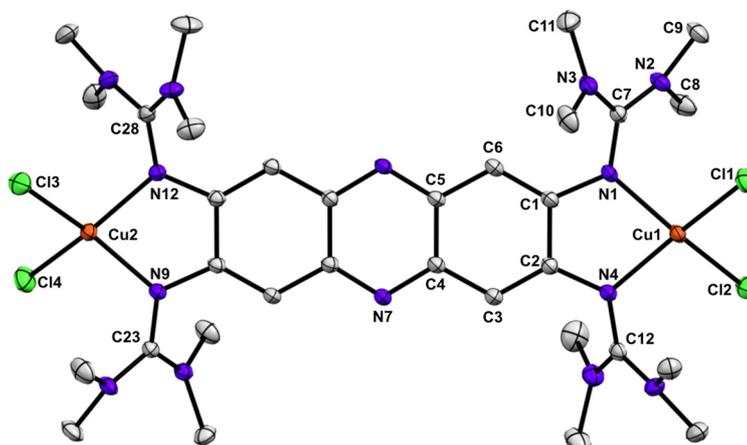


Abbildung 2-17 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): C1–C2 1.454(3), C2–C3 1.373(3), C3–C4 1.420(3), C4–C5 1.439(2), C5–C6 1.422(2), C6–C1 1.376(3), N7–C4 1.346(2), N1–C1 1.400(2), N1–C7 1.351(2), N4–C2 1.393(2), N4–C12 1.350(2), N9–C23 1.345(2), N12–C28 1.354(2), Cu1–N1 1.9679(17), Cu1–N4 1.9718(16), Cu1–Cl1 2.2287(5), Cu1–Cl2 2.2327(5), N1–Cu1–N4 82.60(6), Cl1–Cu1–Cl2 98.09(2), \angle (N1–Cu1–N4, Cl1–Cu1–Cl2) 43.90, N9–Cu2–N12 82.51(6), Cl3–Cu2–Cl4 100.85(2), \angle (N9–Cu2–N12, Cl3–Cu2–Cl4) 49.16.

Die experimentell erhaltenen Schwingungsspektren von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ und $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ unterscheiden sich kaum voneinander (Abbildung 2-18), sowohl die Lage als auch die Intensität der Banden stimmen fast vollständig überein. Auch die jeweils dazu berechneten Schwingungsspektren entsprechen den experimentellen Spektren und lassen keine großen Unterschiede in den Spektren der beiden Verbindungen erwarten.

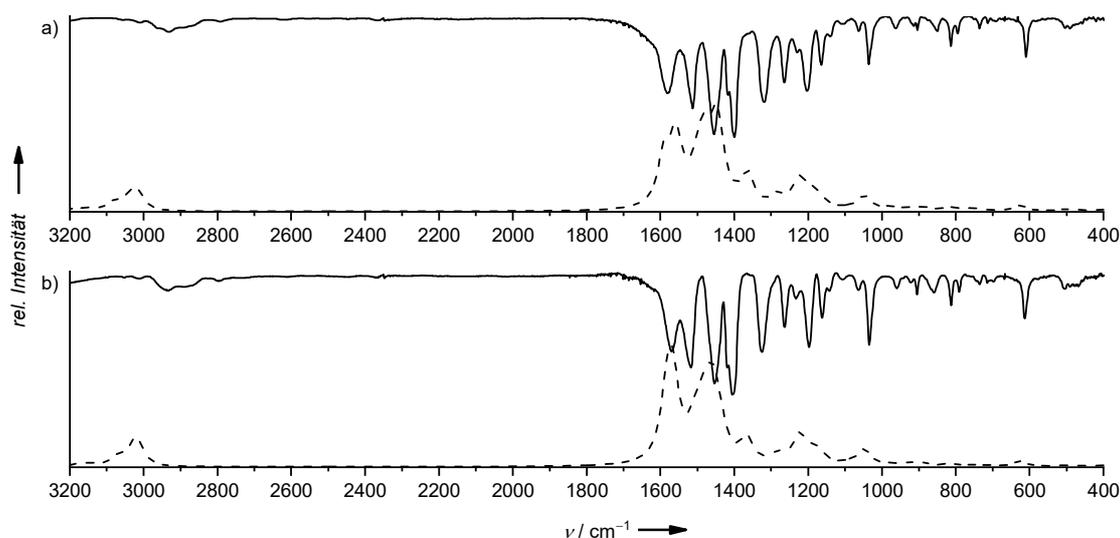


Abbildung 2-18 a) IR-Spektrum von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ vermessen als CsI-Pressling (—); berechnetes Schwingungsspektrum B3-LYP-D3/def2-TZVP Niveau (---); b) IR-Spektrum von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ vermessen als CsI-Pressling (—); berechnetes Schwingungsspektrum B3-LYP-D3/def2-TZVP Niveau (---).

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ sind wie erwartet zwei Signale zu erkennen. Das sehr breite tieffeldverschobene Singulett, welches in Dichlormethan- d_2 bei 51.83 ppm liegt, kann den Protonen der CH_3 -Gruppen der Guanidino-Substituenten zugeordnet werden, da diese vom paramagnetischen Nickel(II)-Zentrum den stärksten Einfluss erfahren. Die aromatischen Protonen weisen bei 9.92 ppm ein deutlich schärferes Singulett auf, welches im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben ist.

Der magnetische Superaustausch der beiden Nickel(II)-Spin-Zentren von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ wurde mit magnetometrischen Messungen (SQUID) untersucht. Dabei kann in einem großen Temperaturbereich von 300 bis zu wenigen Kelvin bei der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T Curie-Verhalten beobachtet werden (Abbildung 2-19a), was auf eine schwache magnetische Kopplung hinweist. Als Fitparameter der Magnetisierungskurven (Abbildung 2-19b) wurden die Kopplungskonstante $J_{\text{Ni-Ni}}$, der Landé-Faktor g_{Ni} und die Nullfeldaufspaltungparameter D_1 und D_2 verwendet sowie eine paramagnetische Verunreinigung von 0.6 % berücksichtigt. Daraus ergibt sich für die Kopplungskonstante $J_{\text{Ni-Ni}}$ ein Wert von $+1.53 \text{ cm}^{-1}$, was die schwache (ferromagnetische) Kopplung zwischen den Spin-Zentren bestätigt.^[138] Ähnliche Ergebnisse konnten bereits zuvor bei mono- und dinuklearen Nickel(II)-Komplexen von ttmgb beobachtet werden.^[71,137] Eine starke ferromagnetische Metall-Ligand-Kopplung konnte beobachtet werden, wenn der verbrückende GFA-Ligand in seiner radikalkationischen Form vorliegt. Auch in diesem Fall war jedoch die Kopplung $J_{\text{Ni-Ni}}$ zwischen den beiden Nickel(II)-Spin-Zentren sehr gering bzw. nahezu Null.^[71]

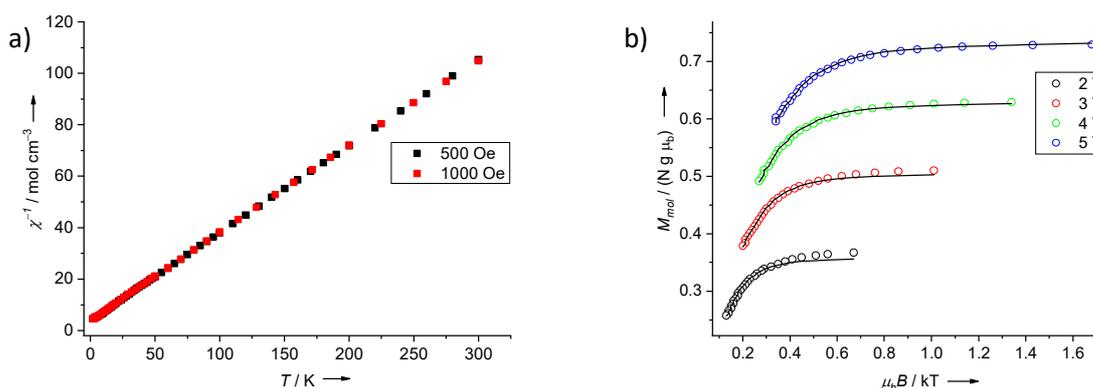


Abbildung 2-19 a) Auftragung von χ^{-1} gegen T für $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ und b) Fit der Magnetisierungskurven bei verschiedenen Feldstärken; Fitparameter: $J_{\text{Ni-Ni}} = +1.534 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.073$, $D_1 = D_2 = 11.917 \text{ cm}^{-1}$, $E/D_1 = E/D_2 = 2.091$, 0.6 % paramagnetische Verunreinigung, $\text{TIP} = 0 \cdot 10^{-6}$.

Für die Verbindung $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ wurden sowohl im Festkörper als auch in Dichlormethan ESR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 2-20). Im Festkörper wird ein anisotropes Signal mit $g_1 = 2.216$, $g_2 = 2.096$ und $g_3 = 2.057$ beobachtet, in Lösung hingegen ist das Signal mit $g = 2.120$ weniger anisotrop.^[138] Die Spektren sind vergleichbar mit typischen ESR-Spektren für mononukleare Kupfer(II)-Komplexe, was auch hier für eine geringe magnetische Kopplung zwischen den beiden Spin-Zentren spricht.

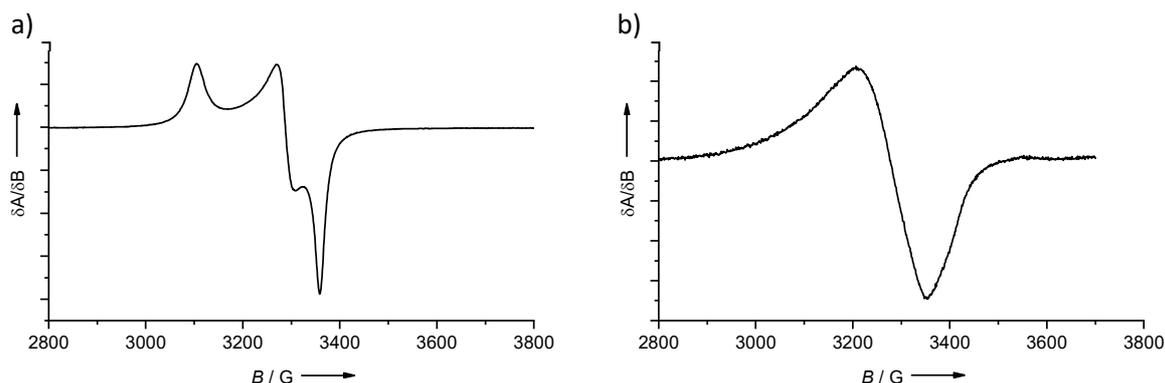


Abbildung 2-20 ESR-Spektren von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ bei Raumtemperatur a) im Festkörper ($g_1 = 2.216$, $g_2 = 2.096$ und $g_3 = 2.057$, $\nu = 9.638289$ GHz) und b) gelöst in Dichlormethan ($g = 2.120$, $\nu = 9.63795$ GHz).

Beim Vergleich der UV/Vis-Absorption der beiden neuen dinuklearen Komplexe in Acetonitril mit der Absorption des freien Liganden in Acetonitril (Abbildung 2-21) wird ersichtlich, dass sich die Lage der Banden und somit die Anregungsenergie durch die Koordination der Metalle kaum verändert. Die Absorptionsspektren zeigen für $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ drei Banden bei 496, 316 und 228 nm und für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ ebenfalls drei Banden bei 490, 318 und 229 nm. Die drei Banden von ttmgph liegen im Vergleich dazu nur wenige nm blauverschoben bei 481, 307 und 220 nm. Der Anstieg des Extinktionskoeffizienten der Kupfer(II)-Komplexverbindung im Vergleich zum freien Liganden ist deutlich auffälliger. Dieser beträgt für die elektronische Anregung niedrigster Energie für ttmgph $\epsilon = 3.76 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ $\epsilon = 1.15 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Auch durch die Koordination von Nickel(II) steigt der Extinktionskoeffizient dieser Bande auf $\epsilon = 5.15 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, der Effekt ist hier aber weniger stark ausgeprägt. Die Vermutung liegt nahe, dass die Metallzentren an den elektronischen Anregungen durch Charge-Transfer-Prozesse beteiligt sind.^[138]

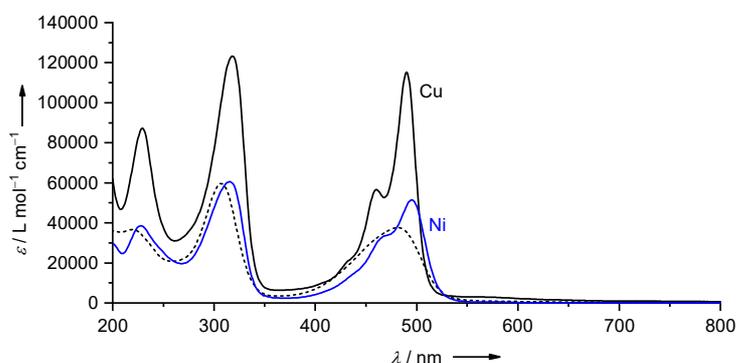


Abbildung 2-21 Vergleich der Absorptionsspektren in Acetonitril von ttmgph (- -), $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ in blau und $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ in schwarz.

Des Weiteren fällt bei der Betrachtung der energieärmsten Bande eine deutliche Schulter sowie eine schwächer ausgeprägte Schulter bei kleineren Wellenlängen auf. Da diese im Falle des Kupfer(II)-Komplex deutlicher zu erkennen sind, konnte hier untersucht werden, ob es sich um eine Schwingungsprogression handelt. Bei Berechnung des Energieunterschieds zwischen der Bande bei 490 nm (ca. 20410 cm^{-1}) und der Schulter bei 460 nm (ca. 21730 cm^{-1}) wird ein Wert von etwa 1330 cm^{-1} erhalten, was ungefähr dem Energieunterschied zur zweiten Schulter entspricht, die bei ca. 433 nm (ca. 23070 cm^{-1}) liegt (Abbildung 2-24). Dieser Schwingungsprogression kann eine ähnliche Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustands bei 1319 cm^{-1} zugeordnet werden. Da sich die

IR-Spektren beider Verbindungen sehr ähnlich sind, wird zur Untersuchung der Schwingungsprogression des Nickel(II)-Komplexes der gleiche Energieabstand verwendet. Werden zum Maximum der langwelligsten Bande von [ttmgph(NiCl₂)₂] bei 495 nm (ca. 20200 cm⁻¹) ebenfalls ca. 1330 cm⁻¹ addiert, werden für die Maxima der Schwingungsfeinstruktur 464 nm (ca. 21530 cm⁻¹) bzw. 437 nm (ca. 22860 cm⁻¹) erhalten, was auch hier die Lage der beiden Schultern gut wiedergibt. Das IR-Spektrum des Nickel(II)-Komplexes zeigt eine Schwingungsmode des Grundzustands bei 1325 cm⁻¹, welche dieser Schwingungsprogression des angeregten Zustands entsprechen könnte.

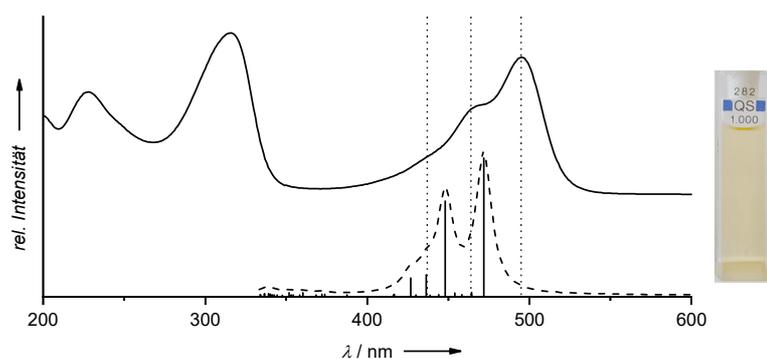


Abbildung 2-22 Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums von [ttmgph(NiCl₂)₂] in Acetonitril (—, Foto) mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3-LYP-D3/def2-TZVP) (---); die gepunkteten Linien geben die Lage der Bande bei 495 nm und ihrer möglichen Schwingungsfeinstruktur bei 464 und 437 nm an.

Um die These zu untermauern, dass Charge-Transfer-Übergänge für den Anstieg der Extinktionskoeffizienten verantwortlich sind, wurden für beide Koordinationsverbindungen TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese finden für [ttmgph(NiCl₂)₂] zwei intensive Banden bei 448 und 472 nm, welche gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmen (Abbildung 2-22). So könnte auch eine Überlagerung zweier Übergänge die Schulter bei ca. 464 nm im experimentell erhaltenen Spektrum erklären oder dafür verantwortlich sein, dass die Schwingungsprogression des Nickel(II)-Komplexes weniger gut aufgelöst ist als bei [ttmgph(CuCl₂)₂].

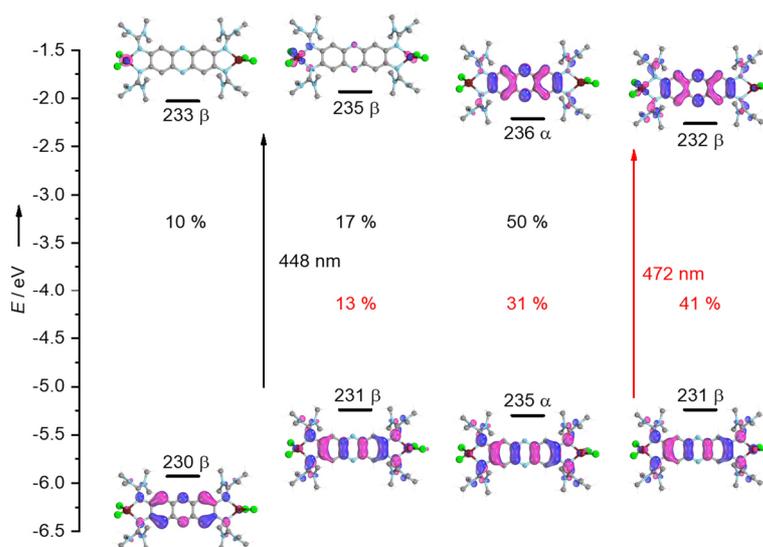


Abbildung 2-23 Visualisierung der an den Übergängen von [ttmgph(NiCl₂)₂] bei 448 nm (schwarz) und 472 nm (rot) beteiligten Spinorbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die laut Rechnung an den beiden Übergängen maßgeblich beteiligten Spinorbitale sind in Abbildung 2-23 visualisiert und zeigen, dass der Übergang bei 448 nm zumindest zu ca. 27 % Ligand-Metall-Charge-Transfer¹-Anteile besitzt und der Übergang bei 472 nm zu ca. 13 %, was den leichten Anstieg des Extinktionskoeffizienten erklären könnte.

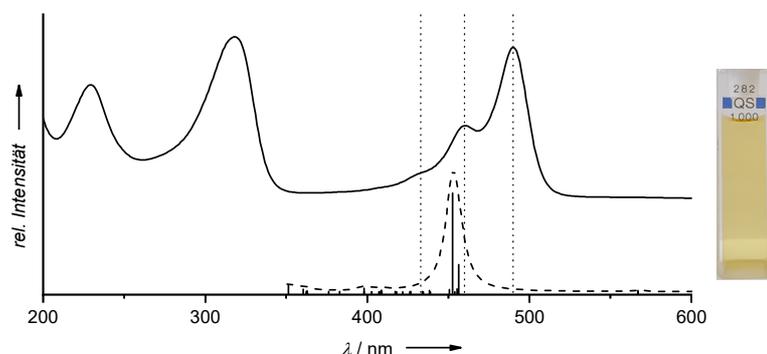


Abbildung 2-24 Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Acetonitril (—) mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3-LYP-D3/def2-TZVP) (---); die gepunkteten Linien geben die Lage der Banden bei 490 nm und ihrer möglichen Schwingungsfeinstruktur bei 460 und 433 nm an. Das Foto rechts zeigt die vermessene Lösung.

Für den Kupfer(II)-Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ findet die TD-DFT-Rechnung zwei intensive Übergänge, die mit 452 und 456 nm sehr nah beieinander liegen (Abbildung 2-24). Die Betrachtung der Anregung zeigt, dass am Übergang bei 452 nm vor allem Spinorbitale beteiligt sind, deren Elektronendichte am Liganden lokalisiert sind (Abbildung 2-25), während am Übergang bei 456 nm vor allem Spinorbitale mit Elektronendichte an den Kupfer(II)-Atomen beteiligt sind.

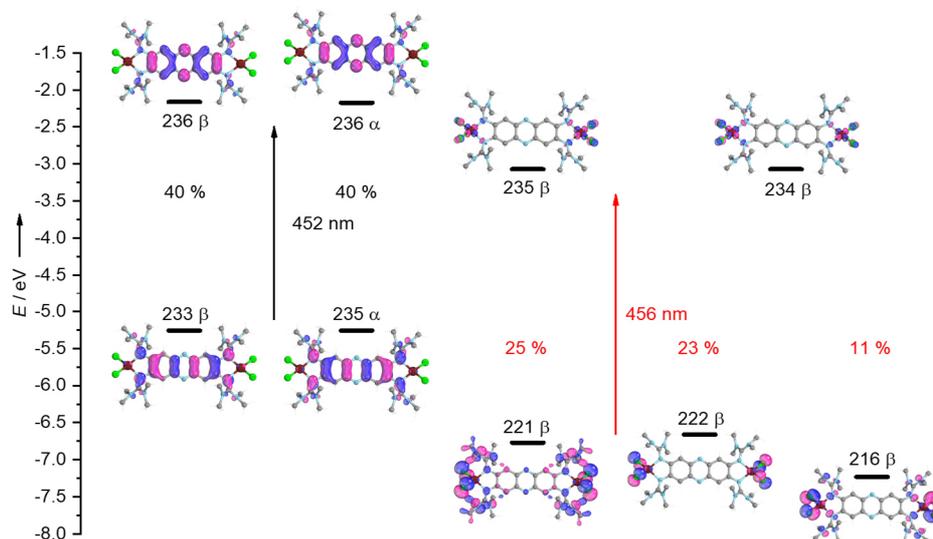


Abbildung 2-25 Visualisierung der an den Übergängen von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ bei 452 nm (schwarz) und 456 nm (rot) beteiligten Spinorbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Da der Extinktionskoeffizient in Acetonitril von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit $\epsilon = 1.15 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich höher liegt als der des freien Liganden und die beiden berechneten Übergänge sich nur um ca. 190 cm^{-1} in ihrer Energie unterscheiden, werden diese beiden Übergänge vermutlich mischen und in Lösung

¹ Im Folgenden MLCT bzw. LMCT abgekürzt.

somit LMCT und MLCT-Übergänge vorliegen.^[138] Da die besetzten Spinorbitale, die am Liganden lokalisiert sind energetisch höher liegen als die besetzten Spinorbitale, die an den Metallzentren lokalisiert sind, ebenso wie die unbesetzten Spinorbitale, sollten die LMCT-Prozesse deutlich überwiegen.

Um den Einfluss der Coliganden auf die elektronischen Übergänge zu untersuchen, wurden weitere dinukleare Komplexe mit Kupfer(II)-bromid und Kupfer(II)-acetat synthetisiert und untersucht. Dazu wurde ttmgph zunächst mit Kupfer(II)-acetat in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt. In eher unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF fällt das Produkt bei der Reaktion direkt aus dem Lösungsmittel aus und kann durch Filtration abgetrennt werden. Wird die Reaktion in Acetonitril oder Dichlormethan durchgeführt, muss das Produkt hingegen durch Übersichten mit Diethylether ausgefällt werden. Ein reines Produkt konnte allerdings in keinem der beschriebenen Fälle isoliert werden. Dennoch konnten aus Acetonitril zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [ttmgph(Cu(OAc)₂)₂] erhalten werden. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 2-26 dargestellt und zeigt, dass die Acetato-Liganden η^2 an die Kupfer(II)-Atome koordinieren und diese somit eine verzerrt oktaedrische Struktur bilden. Die Bindungslängen zwischen den Kupfer- und Sauerstoffatomen sind dabei unterschiedlich lang, es gibt jeweils zwei kurze Bindungen (Cu1–O1 1.9656(13) Å/Cu1–O3 1.9646(15) Å) sowie zwei längere (Cu1–O2 2.6715(15) Å/Cu1–O4 2.6174(16) Å).

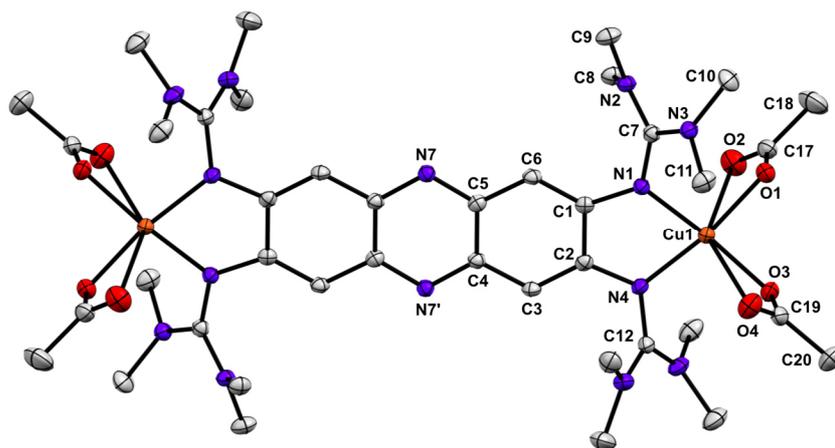


Abbildung 2-26 Festkörperstruktur von [ttmgph(Cu(OAc)₂)₂]. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.459(2), C2–C3 1.369(2), C3–C4 1.417(3), C4–C5 1.434(2), C5–C6 1.418(3), C6–C1 1.366(3), N7–C5 1.349(2), N1–C1 1.402(2), N1–C7 1.351(2), N4–C2 1.396(2), N4–C12 1.346(2), Cu1–N1 1.9804(16), Cu1–N4 1.9726(15), Cu1–O1 1.9656(13), Cu1–O2 2.6715(15), Cu1–O3 1.9646(15), Cu1–O4 2.6174(16), N1–Cu1–N4 82.31(6), O1–Cu1–O3 89.97(6).

Da die Verbindung nicht elementaranalysenrein dargestellt werden konnte, kann die Absorption des Komplexes in Acetonitril (Abbildung 2-27) nur qualitativ diskutiert werden. Die Absorptionsbanden des Acetato-Komplexes sind im Vergleich zum analogen Chlorido-Komplex leicht bathochrom verschoben und liegen bei 498 nm mit einer deutlichen Schulter bei 467 nm, die vermutlich ebenfalls einer Schwingungsfeinstruktur zuzuordnen ist, und 318 nm. Bei einer angenommenen Substanzkonzentration von ca. $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ aus, ergibt sich für beide Banden ein Extinktionskoeffizient von ungefähr $5.7 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was im Vergleich zum analogen Chlorido-Komplex etwa um die Hälfte niedriger ist ($\epsilon = 1.15 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Eventuell führt hier die oktaedrische Koordination dazu, dass weniger CT-Prozesse an den elektronischen Übergängen beteiligt sind.

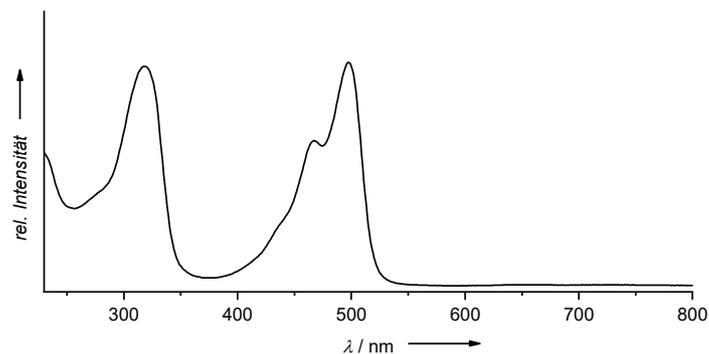


Abbildung 2-27 Absorptionsspektrum von $[\text{ttmgph}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ in Acetonitril. Da die Verbindung nicht elementaranalysenrein synthetisiert werden konnte, ist die Absorption hier nur qualitativ dargestellt.

Auch bei der Synthese des analogen Bromido-Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{CuBr}_2)_2]$, welche in THF durchgeführt wurde, konnte zwar das gewünschte Produkt als schwarze Einkristalle aus Acetonitril erhalten, ein reines Produkt allerdings nicht isoliert werden. Die Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuBr}_2)_2]$ zeigt (Abbildung 2-28), dass auch hier das Kupfer(II)-Zentrum verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben ist mit Diederwinkeln von 44.81° (\sphericalangle N1–Cu1–N4, Br1–Cu1–Br2) und 48.30° (\sphericalangle N7–Cu2–N10, Br3–Cu2–Br4).

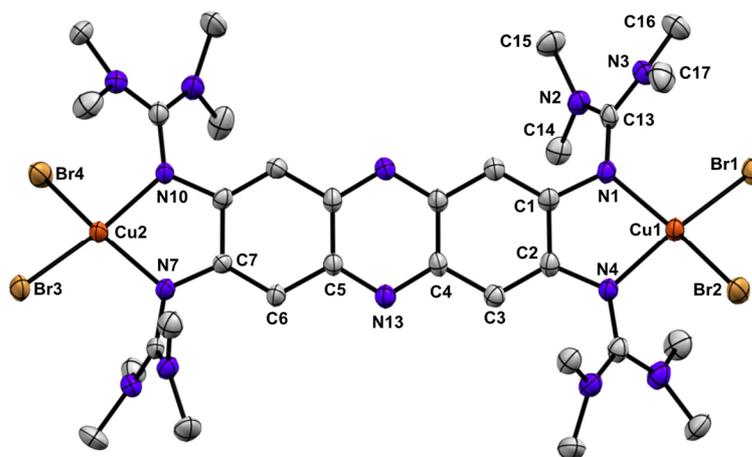


Abbildung 2-28 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuBr}_2)_2]$. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): C1–C2 1.446(7), C2–C3 1.397(7), C3–C4 1.414(7), N13–C4 1.350(6), N1–C1 1.406(6), N1–C13 1.353(7), N2–C13 1.348(7), N3–C13 1.344(7), N2–C14 1.471(7), N2–C15 1.463(7), N3–C16 1.458(7), N3–C17 1.466(8), Cu1–N1 1.971(4), Cu1–N4 1.980(4), Cu1–Br1 2.3774(9), Cu1–Br2 2.3888(9), Cu2–N7 1.952(4), Cu2–N10 1.973(4), Cu2–Br3 2.3679(10), Cu2–Br4 2.3839(9), N1–Cu1–N4 $83.25(18)$, Br1–Cu1–Br2 $99.34(3)$, N7–Cu2–N10 $82.40(18)$, Br3–Cu2–Br4 $100.45(3)$, \sphericalangle (N1–Cu1–N4, Br1–Cu1–Br2) 44.81 , \sphericalangle (N7–Cu2–N10, Br3–Cu2–Br4) 48.30 .

Bei weiteren Syntheseversuchen in Acetonitril bzw. Dichlormethan konnte die Verbindung ebenfalls nicht rein isoliert werden, allerdings kristallisierten einige Nebenprodukte aus, wodurch die Schwierigkeiten bei der Synthese begründet werden konnten. Die Festkörperstrukturen dieser drei Nebenprodukte sind in Abbildung 2-29 dargestellt. Im Koordinationspolymer A sind jeweils ein Kupfer(II)-Zentrum, das von Guanidin-Iminstickstoffatomen koordiniert wird, und eine Kupfer(I)-Einheit über einen Bromido-Liganden verbrückt. Im Koordinationspolymer B sind die Kupfer(I)-

Einheiten über je einen Bromido-Liganden miteinander verknüpft, sodass eine viergliedrige Ringstruktur entsteht. Bei der Umsetzung des Liganden ttmgph mit Kupfer(II)-bromid muss neben der Koordination des Metalls die Reduktion einiger Kupfer(II)-Atome stattgefunden haben. Es konnte allerdings nicht geklärt werden, was dabei als Reduktionsmittel wirkt. Das dritte Nebenprodukt, das bei der Synthese kristallisiert werden konnte, ist ein dinuklearer Kupfer(II)-Komplex mit je zwei Bromido-Coliganden und zweifach chloriertem Phenazinliganden, wobei die Chloratome vermutlich aus dem als Lösungsmittel verwendeten Dichlormethan stammen.

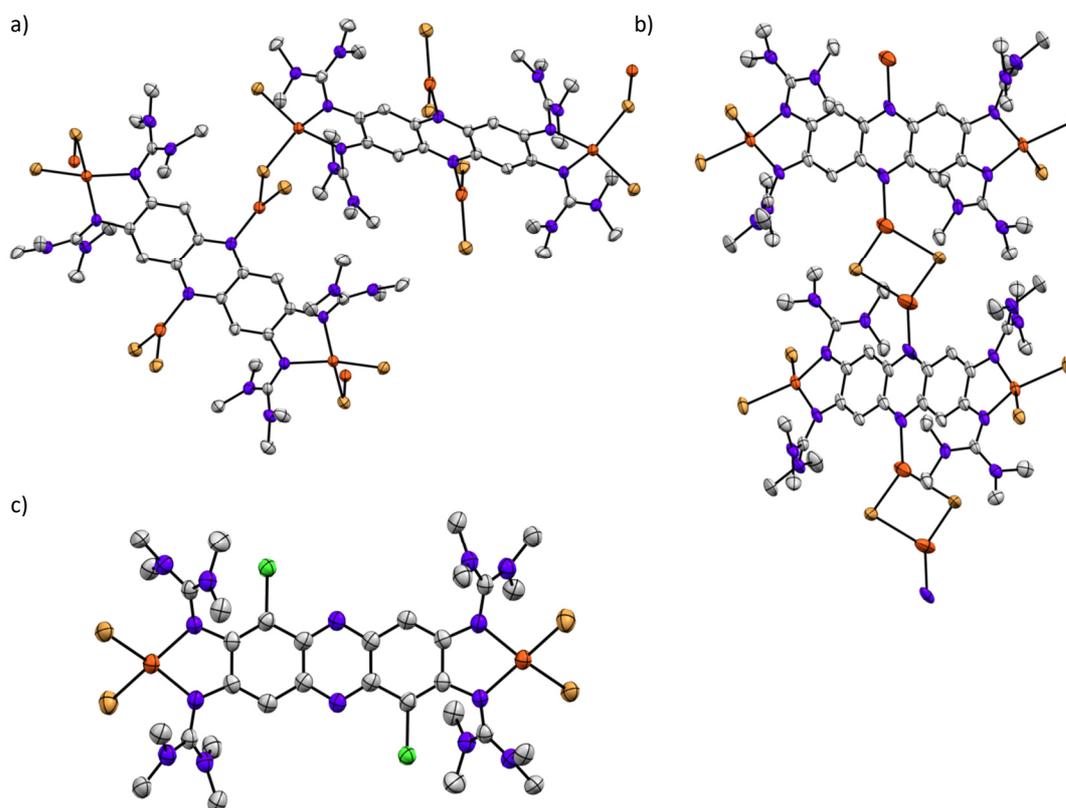
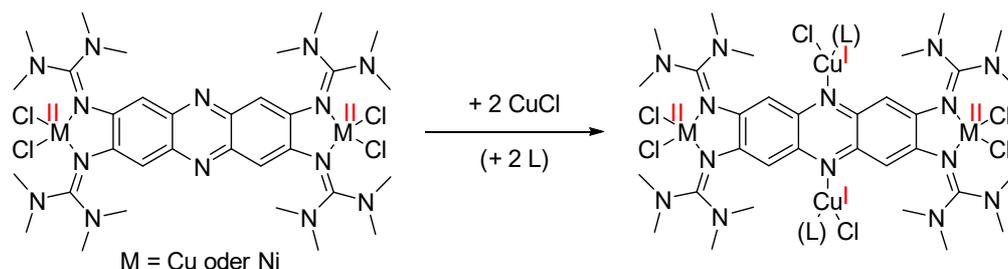


Abbildung 2-29 Bei der Synthese von $[\text{ttmgph}(\text{CuBr}_2)_2]$ entstehende Nebenprodukte: a) Koordinationspolymer A, dessen Kupfer(II)- und Kupfer(I)-Atome über einen verbrückenden Bromido-Liganden miteinander verknüpft sind; b) Koordinationspolymer B, dessen monomere Einheiten durch verbrückende Bromido-Liganden zwischen den Kupfer(I)-Atomen verknüpft sind; c) dinuklearer Kupfer(II)-Komplex mit je zwei Bromido-Coliganden und chloriertem Phenazinliganden.

Anhand der gezeigten Koordinationspolymere wird deutlich, dass der Ligand in der Lage ist Kupfer in verschiedenen Oxidationsstufen zu koordinieren und zu stabilisieren. Da sich die Iminstickstoffatome im Liganden in ihrer Basizität deutlich voneinander unterscheiden, wird die härtere Lewisäure Kupfer(II) ausschließlich über die härteren Lewisbasen, die Guanidinogruppen, koordiniert. Die weichere Lewisäure Kupfer(I) bindet bevorzugt an das weichere Iminstickstoffatom des Phenazingerüsts. Diese differenzierten Koordinationseigenschaften des Liganden sollten im Folgenden genutzt werden, um gezielt monomere, gemischtvalente Kupfer- sowie hetero-bimetallische Koordinationsverbindungen mit ttmgph zu synthetisieren.

2.2.2 Vierkernige Komplexe mit Kupfer(I) und Nickel(II) bzw. Kupfer(II)

Um vierkernige Komplexe von ttmgph zu erhalten, wurden die Verbindungen $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ und $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit Kupfer(I)-chlorid umgesetzt, welches, wie bereits diskutiert, bevorzugt von den Phenazin-Stickstoffatomen koordiniert wird. Da die Guanidin-Iminstickstoffatome stärker basisch sind als die Phenazin-Stickstoffatome, wird kein Metallaustausch erwartet. Sollten sich, wie bei der Umsetzung von ttmgph mit Kupfer(II)-bromid beobachtet, Koordinationspolymere bilden, könnte dies durch Verwendung eines koordinierenden Lösungsmittels, das als zusätzlicher Ligand an die Kupfer(I)-Atome koordiniert, verhindert werden (Schema 2-3).



Schema 2-3 Geplante Reaktion der dinuklearen Komplexe $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ und $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ mit Kupfer(I)-chlorid zu gemischtvalenten bzw. hetero-bimetallischen Koordinationsverbindungen. L = koordinierendes Lösungsmittelmolekül.

Zunächst wurde $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ in Dichlormethan mit Kupfer(I)-chlorid bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei sich eine tief violette Lösung bildete. Aus dieser Reaktionslösung konnte allerdings entweder nur das Edukt $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ isoliert werden oder das Produkt kristallisierte als Koordinationspolymer, welches in Abbildung 2-30 dargestellt ist, aus. Die Nickel(II)- und Kupfer(I)-Atome der polymeren Verbindung sind über je einen Chlorido-Liganden verbrückt. Diese Verknüpfung ist vergleichbar mit dem Koordinationspolymer $[\text{ttmgph}(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuBr})_2]_n$ **A** (Abbildung 2-29a), das aus der Umsetzung des Liganden ttmgph mit Kupfer(II)-bromid erhalten wurde. Auch hier im hetero-bimetallischen Polymer sind die zwei verschiedenen Metallzentren miteinander verknüpft, mit dem Unterschied, dass zwei Chlorido-Liganden verbrückend wirken und die Nickel(II)-Atome fünffach koordiniert in einer verzerrten tetragonalen Pyramide vorliegen.

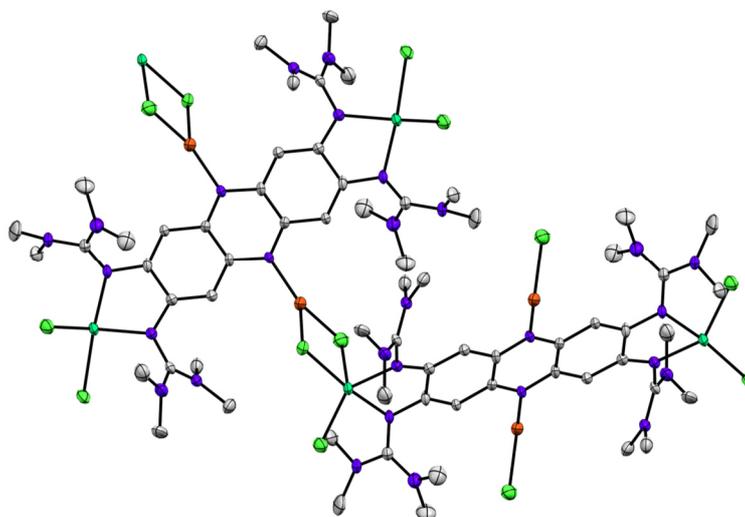


Abbildung 2-30 Ausschnitt des aus Dichlormethan erhaltenen Koordinationspolymers aus der Umsetzung von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ mit Kupfer(I)-chlorid.

Da vor allem die Absorption der monomeren, vierkernigen Komplexe in Lösung untersucht werden sollte, wurde Acetonitril als koordinierendes Lösungsmittel verwendet, um das Kupfer(I)-Zentrum mit einem zusätzlichen Coliganden abzusättigen und so die Polymerisation zu verhindern. Daher wurde nach der Umsetzung von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ mit Kupfer(I)-chlorid in Dichlormethan das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in Acetonitril gelöst und mit Diethylether überschichtet. So konnten Einkristalle des monomeren Moleküls erhalten werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 2-31). Acetonitril bindet, wie erwartet, über das Stickstoffatom an die Kupfer(I)-Atome, welche somit eine abgesättigte trigonale Koordinationsstruktur besitzen. Ein Vergleich der Cu–N-Bindungen zeigt außerdem, dass der Acetonitril-Ligand mit einer Bindungslänge von 1.921(2) Å (Cu1–N8) stärker am Kupfer(I)-Zentrum gebunden ist als der Phenazinligand, dessen Bindung zum Kupfer(I)-Atom mit 2.0178(16) Å (Cu1–N7) länger ist. Die Bindung des Phenazin-Stickstoffatoms zum Kupfer(I)-Atom im Koordinationspolymer ist mit 1.935(5) Å (Cu1–N7) hingegen deutlich kürzer. Die Donorstärke der Guanidinogruppen scheint durch die zusätzliche Kupfer(I)-Koordination nur wenig beeinflusst zu werden, da sich die Bindungslängen der Iminstickstoffatome zum Nickel(II)-Zentrum mit 1.9687(16) Å (Ni1–N1) bzw. 1.9786(16) Å (Ni1–N4) im Vergleich zum dinuklearen Komplex (1.9920(16)/1.9843(14) Å) kaum ändern.^[138]

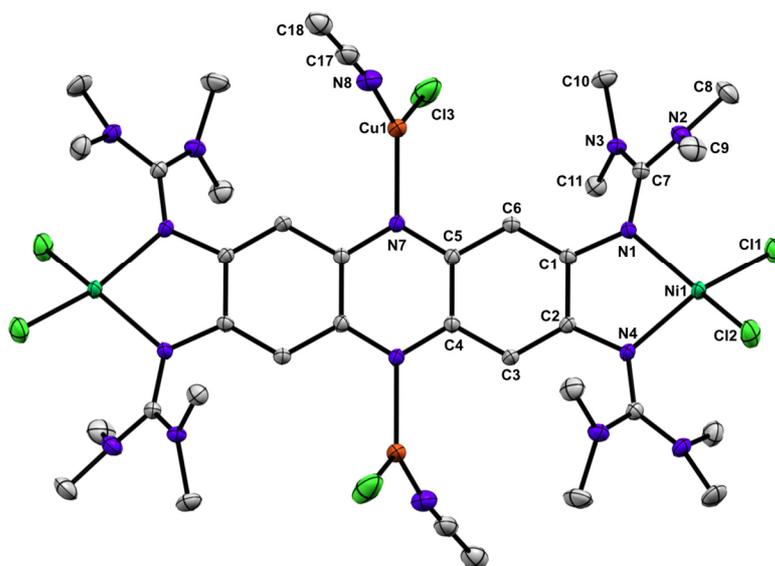


Abbildung 2-31 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ kristallisiert aus Acetonitril. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.450(2), C2–C3 1.377(3), C3–C4 1.415(3), N7–C5 1.354(2), N1–C1 1.389(2), N1–C7 1.347(2), N2–C7 1.340(3), N3–C7 1.340(2), N2–C8 1.457(3), N2–C9 1.458(3), N3–C10 1.459(2), N3–C11 1.457(3), Ni1–N1 1.9687(16), Ni1–N4 1.9786(16), Ni1–Cl1 2.2467(6), Ni1–Cl2 2.223(3)/2.243(5), Cu1–N7 2.0178(16), Cu1–Cl3 2.1988(8), Cu1–N8 1.921(2), N1–Ni1–N4 82.26(6), Cl1–Ni1–Cl2 111.80(14)/106.4(3).

Auch anhand der chemischen Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich erkennen, dass der Einfluss der Kupfer(I)-Koordination auf die Elektronendichte des Liganden relativ gering ist. In Abbildung 2-32 sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren des dinuklearen Nickel(II)-Komplexes und des heterobimetallischen Komplexes in Acetonitril- d_3 gezeigt. Es zeigt sich, dass durch die Koordination der Phenazin-Stickstoffatome an Kupfer(I) die breiten Signale der Guanidin-Methylprotonen von 51.12 und 43.91 ppm für $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ zu 50.06 und 42.22 ppm für $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ leicht ins

Hochfeld verschoben werden. Die aromatischen Protonen werden hingegen von 9.09 ppm zu 9.50 ppm leicht ins Tieffeld verschoben.

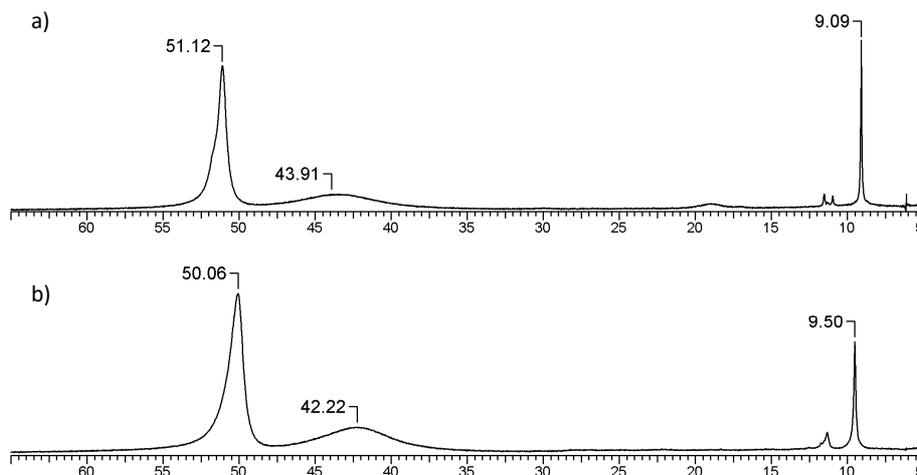


Abbildung 2-32 ^1H -NMR-Spektren in Acetonitril- d_3 (199.87 MHz, δ in ppm) von a) $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ und b) $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$.

Analog zum hetero-bimetallischen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ wurde der gemischtvalente Komplex mit Kupfer(II) und Kupfer(I) dargestellt, indem $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Dichlormethan mit Kupfer(I)-chlorid umgesetzt wurde. Wird diese Lösung mit Diethylether überschichtet, kristallisiert das Produkt entweder als Koordinationspolymer oder als monomere, tetranukleare Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ aus. Im Koordinationspolymer (Abbildung 2-33) sind die Kupfer(I)-Atome über je einen verbrückenden Chlorido-Liganden verknüpft und besitzen eine trigonal-planare Koordinationsstruktur. Die Kupfer(II)-Atome sind, wie auch im dinuklearen Kupfer(II)-Komplex, mit einem Diederwinkel von 41.52° verzerrt tetraedrisch koordiniert.

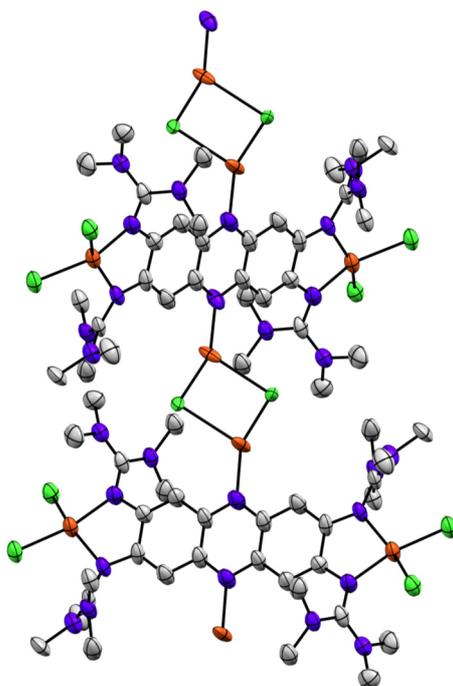


Abbildung 2-33 Ausschnitt des aus Dichlormethan erhaltenen Koordinationspolymers aus der Umsetzung von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ mit Kupfer(I)-chlorid.

Aufgrund der geringen Qualität der erhaltenen Einkristalle der Verbindung $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ ($R_1 = 0.0915$, $wR_2 = 0.2791$) sind die Strukturparameter mit einem großen Fehler behaftet, die Ergebnisse der Messung zeigen aber dennoch eindeutig die Konstitution der Verbindung. Im monomeren Komplex besitzen die Kupfer(I)-Atome eine lineare Koordination (Abbildung 2-34) mit einem Bindungswinkel von $178.02(14)^\circ$, da als Liganden ausschließlich das Phenazin-Stickstoffatom und der Chlorido-Ligand vorhanden sind. Die Koordination der Phenazin-Stickstoffatome an Kupfer(I) beeinflusst auch in dieser Verbindung die Donorstärke der Guanidinogruppen wenig. Dies macht sich in den Kupfer(II)-Stickstoff-Bindungslängen bemerkbar, die sich mit $1.979(5)$ Å (Cu1-N1) und $1.958(5)$ Å (Cu1-N4) kaum von denen im dinuklearen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ ($1.9679(17)$ und $1.9718(16)$ Å) unterscheiden. Kupfer(II) ist auch hier, mit einem Diederwinkel von 44.94° , verzerrt tetraedrisch koordiniert.

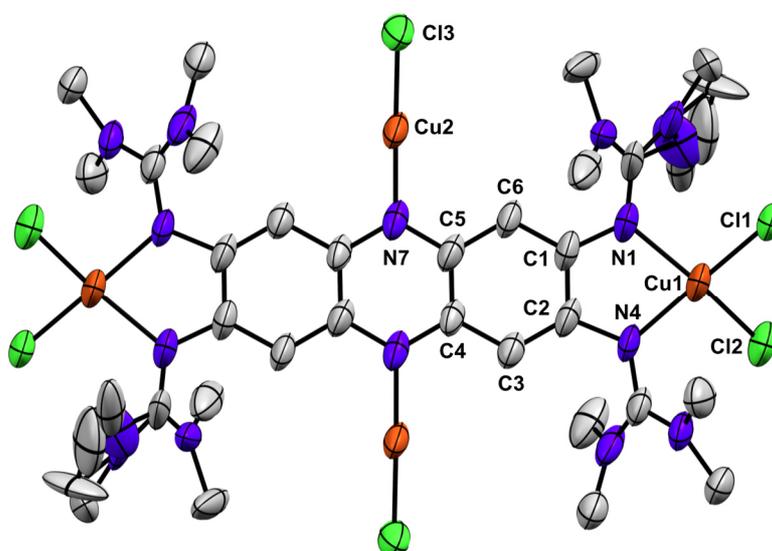


Abbildung 2-34 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ kristallisiert aus Dichlormethan. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): C1–C2 1.437(9), C2–C3 1.377(8), C3–C4 1.411(7), N7–C5 1.352(6), N1–C1 1.376(8), Cu1–N1 1.979(5), Cu1–N4 1.958(5), Cu1–Cl1 2.2389(19), Cu1–Cl2 2.215(2), Cu2–N7 1.910(5), Cu2–Cl3 2.0924(19), N1–Cu1–N4 $81.9(2)$, Cl1–Cu1–Cl2 $100.38(8)$, N7–Cu2–Cl3 $178.02(14)$.

Die Verbindung $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ wurde außerdem in einer gefrorenen Dichlormethan-Lösung bei ca. 35 K mittels ESR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 2-35). Die Daten der Messung konnten anschließend mit folgenden Parametern gefittet werden: $g_{\parallel} = 2.258$, $g_{\perp} = 2.072$, $A_{\parallel} = 75$ G und $A_{\perp} = 25$ G, außerdem musste eine geringe Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Atomen berücksichtigt werden. Die geringe Hyperfeinkopplungskonstante A_{\parallel} von 75 G könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Kupfer(II)-Atome auch in Lösung über eine tetraedrische Koordinationsumgebung verfügen. Für „normale“ Kupfer(II)-Komplexe mit quadratisch planarer Ligandenanordnung wird eine Hyperfeinkopplungskonstante von ca. 163 G beobachtet.^[154,155]

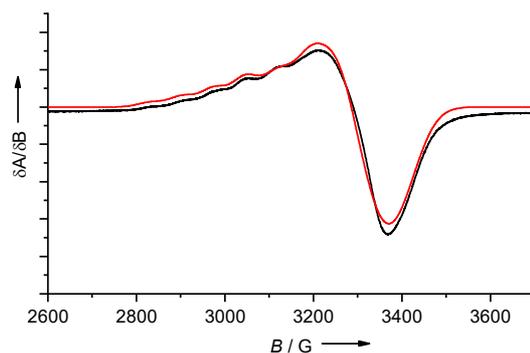


Abbildung 2-35 ESR-Spektrum von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ gelöst in Dichlormethan bei 35 K (schwarz, $\nu = 9.636411$ GHz), gefittetes Spektrum (rot), Fitparameter: $g_{\parallel} = 2.258$, $g_{\perp} = 2.072$, $A_{\parallel} = 75$ G und $A_{\perp} = 25$ G.

Wird dem Kupfer(I)-Zentrum ein zusätzlicher Ligand angeboten, indem die Verbindung $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Pyridin gelöst wird, führt dies, analog zu $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$, stets zu monomeren Komplexen mit dreifach koordinierten Kupfer(I)-Atomen. Durch Überschichten der jeweiligen Lösungen mit Diethylether, konnten sowohl aus Acetonitril als auch aus Pyridin zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abbildung 2-36 und Abbildung 2-37).

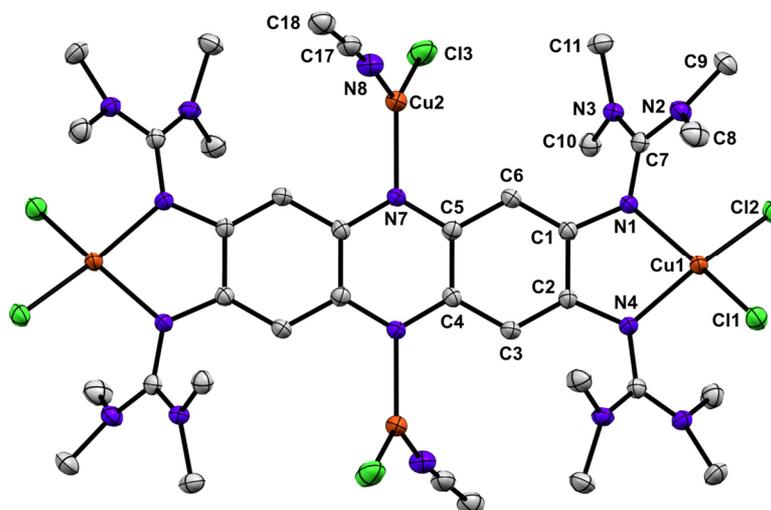


Abbildung 2-36 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ kristallisiert aus Acetonitril. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.458(3), C2–C3 1.375(3), C3–C4 1.411(3), N7–C5 1.357(3), N1–C1 1.390(3), N1–C7 1.351(3), N2–C7 1.342(3), N3–C7 1.346(3), N2–C8 1.464(3), N2–C9 1.462(3), N3–C10 1.457(3), N3–C11 1.463(3), Cu1–N1 1.962(2), Cu1–N4 1.964(2), Cu1–Cl1 2.2312(9), Cu1–Cl2 2.2479(8), Cu2–N7 2.0284(19), Cu2–Cl3 2.2045(9), Cu2–N8 C, N1–Cu1–N4 82.50(8), Cl1–Cu1–Cl2 103.73(3).

In beiden Festkörperstrukturen sind die Kupfer(II)-Atome wie gewohnt verzerrt tetraedrisch koordiniert, während die Kupfer(I)-Atome trigonal planar von ihren Liganden umgeben sind. Durch die zusätzlichen Liganden an den Kupfer(I)-Atomen ist in beiden Verbindungen die Bindung zum Phenazin-Stickstoffatom Cu2–N7, mit 2.0284(19) Å (L = Acetonitril) und 1.9779(19) Å (L = Pyridin), im Vergleich zu $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ (1.910(5) Å) verlängert. An der Bindungslänge der zusätzlichen Liganden zum Kupfer(I)-Atom lässt sich außerdem auch deren unterschiedliche Donorstärke erkennen, welche für Acetonitril (Cu2–N8 1.910(5) Å) etwas größer ist als für Pyridin (Cu2–N8 2.049(2) Å).^[138]

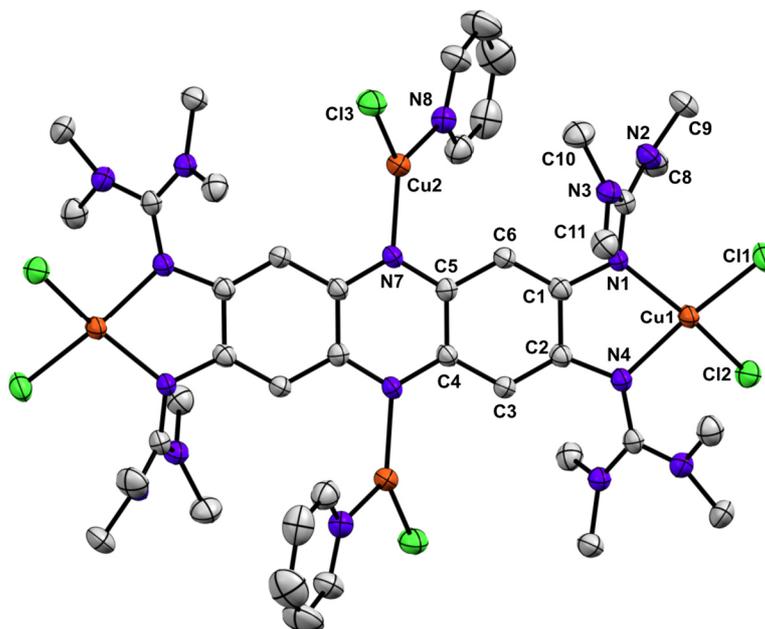


Abbildung 2-37 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{py})]_2$ kristallisiert aus Pyridin. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.458(3), C2–C3 1.379(3), C3–C4 1.414(3), N7–C5 1.351(3), N1–C1 1.388(3), N1–C7 1.368(3), N2–C7 1.328(3), N3–C7 1.342(3), N2–C8 1.458(3), N2–C9 1.460(3), N3–C10 1.465(3), N3–C11 1.468(3), Cu1–N1 1.9637(19), Cu1–N4 1.998(2), Cu1–Cl1 2.2354(11), Cu1–Cl2 2.2349(9), Cu2–N7 1.9779(19), Cu2–Cl3 2.2022(9), Cu2–N8 2.049(2), N1–Cu1–N4 81.85(8), Cl1–Cu1–Cl2 98.88(4).

Anhand der Absorptionsspektren von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Abbildung 2-38) wird klar, wie stark der Einfluss des zusätzlichen Liganden an den Kupfer(I)-Atomen auf die elektronische Struktur des Komplexes ist. In den koordinierenden Lösungsmitteln Acetonitril und Pyridin sind die Kupfer(I)-Atome des tetranuklearen Komplexes wahrscheinlich, wie in den erhaltenen Festkörperstrukturen, trigonal koordiniert. Hier unterscheidet sich die Lage der Absorptionsbanden kaum von denen des dinuklearen Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$. Der Extinktionskoeffizient der langwelligsten Bande ($\epsilon = 1.15 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Acetonitril) verringert sich für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ etwa um die Hälfte auf $\epsilon = 6.33 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in Acetonitril bzw. $\epsilon = 6.26 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in Pyridin.

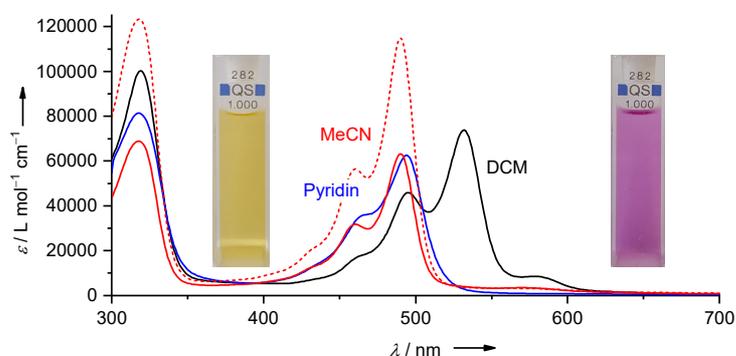


Abbildung 2-38 Absorptionsspektren von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ in Acetonitril (rot), Pyridin (blau) und Dichlormethan (schwarz). Außerdem zum Vergleich das Absorptionsspektrum von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ in Acetonitril (rot, - -). Linkes Foto: $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ in Acetonitril; rechtes Foto: $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ in Dichlormethan (beide ca. $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Wird die Verbindung hingegen im nicht koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan gelöst sind die Kupfer(I)-Atome linear koordiniert und im Absorptionsspektrum tritt eine bathochromverschobene intensive Bande bei 532 nm ($\epsilon = 7.38 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Daneben ist eine weitere schwache Bande bei 579 nm, sowie eine Bande bei 495 nm zu erkennen. Der Energieunterschied zwischen den Banden bei 532 und 495 nm beträgt ca. 1400 cm^{-1} . Auch im IR-Spektrum der Verbindung tritt eine Schwingungsmode des Grundzustands bei 1401 cm^{-1} auf, weshalb es sich bei dieser Schulter um eine Schwingungsfeinstruktur handeln könnte. Da die Bande bei 495 nm allerdings auch ziemlich genau der Lage der Absorptionsbanden der tetranuklearen Komplexe mit trigonalen Kupfer(I)-Atomen entspricht, wäre es ebenfalls möglich, dass eine zweite Spezies, mit trigonalen Kupfer(I)-Atomen, in Lösung vorliegt. Da die Verbindung sowohl als Monomer als auch als Koordinationspolymer aus Dichlormethan kristallisiert werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass in Dichlormethan monomere und oligomere Spezies im Gleichgewicht vorliegen. Die Bande bei 532 nm würde dann der Absorption des Monomers entsprechen, die Bande bei 495 nm könnte eventuell einer oligomeren Spezies zugeordnet werden, während sich die Bande bei 579 nm ohne weitere Untersuchungen nicht zuordnen lässt.

Da der vierkernige hetero-bimetallische Nickel(II)-Kupfer(I)-Komplex ausschließlich mit Acetonitril als zusätzlichem Liganden elementaranalysenrein hergestellt werden konnte, kann hier der Unterschied in der elektronischen Struktur bei linear oder trigonal koordinierten Kupfer(I)-Atomen nicht anhand der Absorption untersucht werden. Die in Acetonitril bzw. Dichlormethan aufgenommenen Absorptionsspektren von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ unterscheiden sich kaum (Abbildung 2-39), was dafür spricht, dass der Acetonitril-Ligand auch in Dichlormethan weiterhin an die Kupfer(I)-Atome bindet.

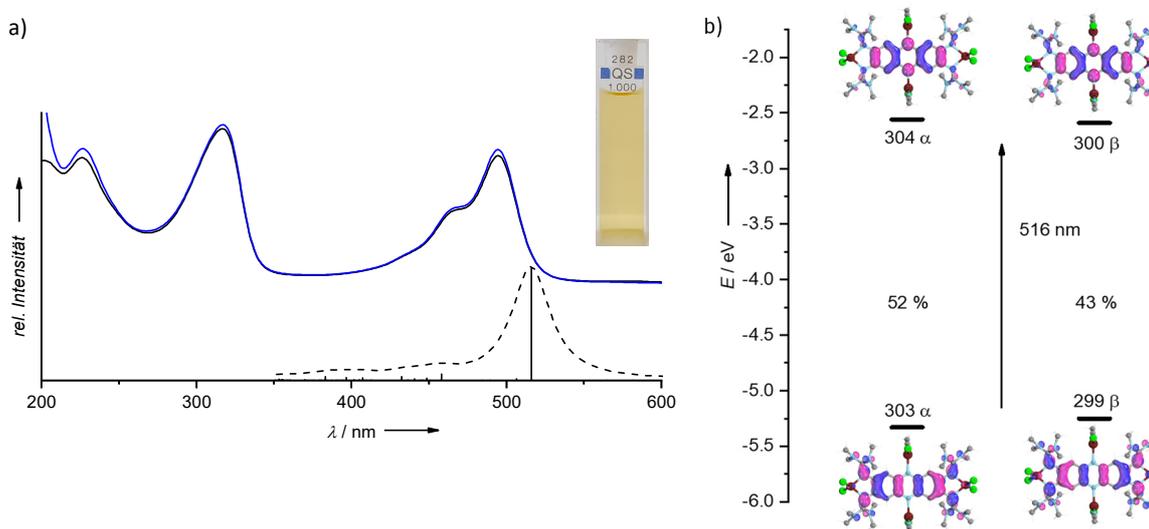


Abbildung 2-39 a) Vergleich der experimentellen Absorptionsspektren (—) von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ in Acetonitril (schwarz, Foto) sowie Dichlormethan (blau) mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3-LYP-D3/def2-TZVP) (- -); b) Visualisierung der am Übergang von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ bei 516 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Acetonitril liegt die Absorptionsbande niedrigster Energie von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ bei 494 nm (Abbildung 2-39a). Somit unterscheidet sich das Absorptionsspektrum des vierkernigen, hetero-bimetallischen Komplexes nur wenig vom dinuklearen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$. Dies bekräftigt die Annahme, dass die elektronische Struktur des dinuklearen Nickel(II)-Komplexes durch

die Koordination des $[\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN})]$ -Fragmentes nur geringfügig beeinflusst wird, was bereits anhand der NMR-Spektren festgestellt wurde. Die TD-DFT-Rechnung ergibt einen intensiven Übergang bei 516 nm, also bei etwas niedrigerer Energie als im experimentellen Spektrum. An diesem Übergang sind laut Rechnung hauptsächlich Orbitale beteiligt, deren Elektronendichte vor allem auf dem Phenazingerüst lokalisiert ist. Im Gegensatz zum dinuklearen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$, dessen elektronische Anregungen MLCT-Übergänge aufweisen, sind hier vor allem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge zu finden. Das „Ausschalten“ dieser MLCT-Übergänge nach der Koordination der Phenazin-Stickstoffatome an die Kupfer(I)-Atome hat allerdings nur eine geringe Auswirkung auf den Extinktionskoeffizienten der energieärmsten Bande, welcher in Acetonitril für $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ mit $\epsilon = 6.75 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sogar etwas höher ist als für $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ mit $\epsilon = 5.15 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Auch der Einfluss der zusätzlichen neutralen Acetonitril-Liganden an den Kupfer(I)-Atomen auf die elektronische Struktur lässt sich anhand des gemischtvalenten Kupfer-Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ untersuchen. Da Kupfer(II)-Atome im NMR-Experiment zu schnellen Relaxationsprozessen führen, kann dieser Einfluss allerdings nicht mittels Kernresonanzspektroskopie verfolgt werden. Die elektronischen Anregungsspektren in Dichlormethan bzw. Acetonitril machen diesen Einfluss allerdings sehr anschaulich deutlich.

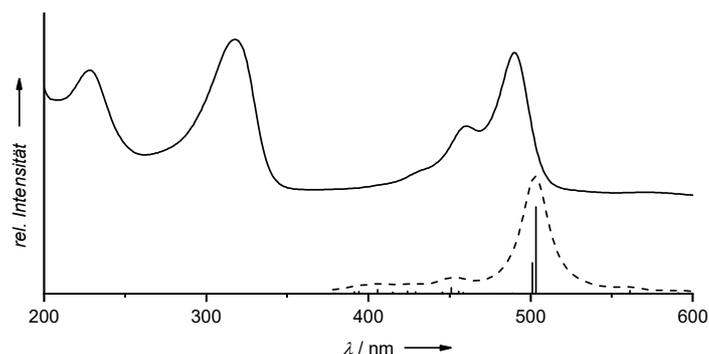


Abbildung 2-40 Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ in Acetonitril (—) mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3-LYP-D3/def2-TZVP) (---).

Die TD-DFT-Rechnung ergibt für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ mit trigonal koordinierten Kupfer(I)-Atomen zwei Übergänge, die mit 501 und 503 nm sehr nah beieinander liegen (Abbildung 2-40). Die an diesen Anregungen maßgeblich beteiligten Spinorbitale, deren Elektronendichte, wie schon im hetero-bimetallischen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$, vor allem auf dem Phenazinliganden und nur zu einem geringen Teil an den Metallzentren lokalisiert ist sind in Abbildung 2-41 dargestellt. Der Anteil der CT-Prozesse ist hier also im Vergleich zum dinuklearen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ eher gering. Vermutlich führt die trigonale Kupfer(I)-Koordination an den Phenazin-Stickstoffatomen zur Absenkung der Orbitalenergien, sodass die Orbitale der Metallatome weniger an den Anregungen im sichtbaren Bereich beteiligt sind.

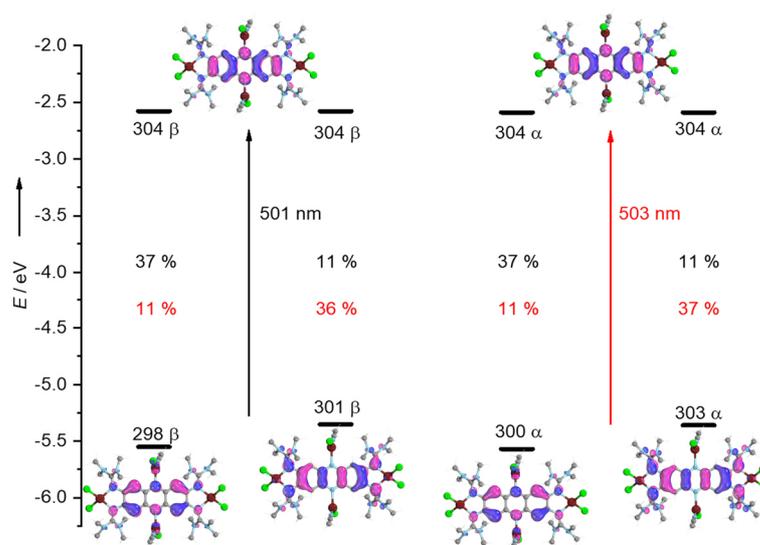


Abbildung 2-41 Visualisierung der an den elektronischen Übergängen von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ bei 501 nm (schwarz) und 503 nm (rot) beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die TD-DFT-Rechnung für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ mit linear koordinierten Kupfer(I)-Atomen liefert ebenfalls zwei Übergänge bei 546 und 556 nm (Abbildung 2-42), was gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt, dessen energieärmste intensive Bande bei 532 nm auftritt. Die Rechnung gibt die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande in den experimentellen Spektren (532 nm) bzgl. der dinuklearen Verbindung (ca. 490 nm) bzw. den trigonalen (ca. 495 nm) Kupfer(I)-Atomen gut wieder.

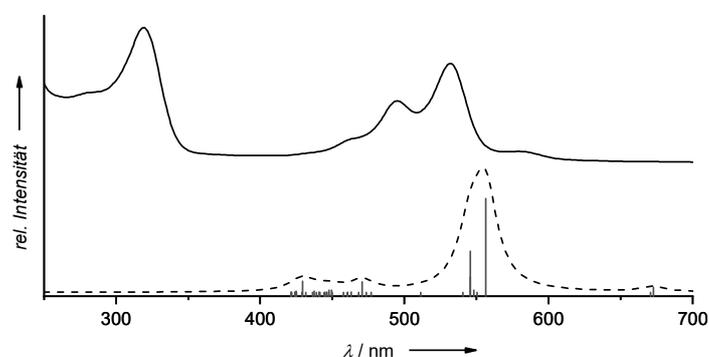


Abbildung 2-42 Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ in Dichlormethan (—) mit dem berechneten TD-DFT-Spektrum (B3-LYP-D3/def2-TZVP) (---).

Werden auch hier die Spinorbitale betrachtet, welche an den intensiven Übergängen beteiligt sind (Abbildung 2-43), wird ersichtlich, dass es sich beim Übergang bei 546 nm um einen LMCT-Prozess handelt. Die Anregung erfolgt aus einem Orbital, dessen Elektronendichte vor allem am Phenazinliganden lokalisiert ist, in ein Orbital, dessen Elektronendichte sich an den Kupfer(II)-Atomen und den Chlorido-Liganden befindet. Es wird also deutlich, dass bei linearer Kupfer(I)-Koordination die Wechselwirkung des Metallzentrums mit ttmgph wesentlich stärker ist, als bei trigonaler Kupfer(I)-Koordination. Letztere ändert jedoch den Charakter der elektronischen Anregungen, während bei linearer Kupfer(I)-Koordination der LMCT-Charakter erhalten bleibt.

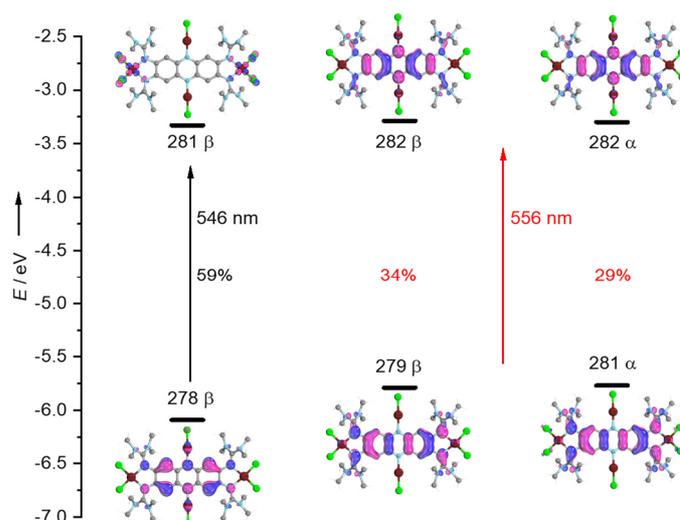
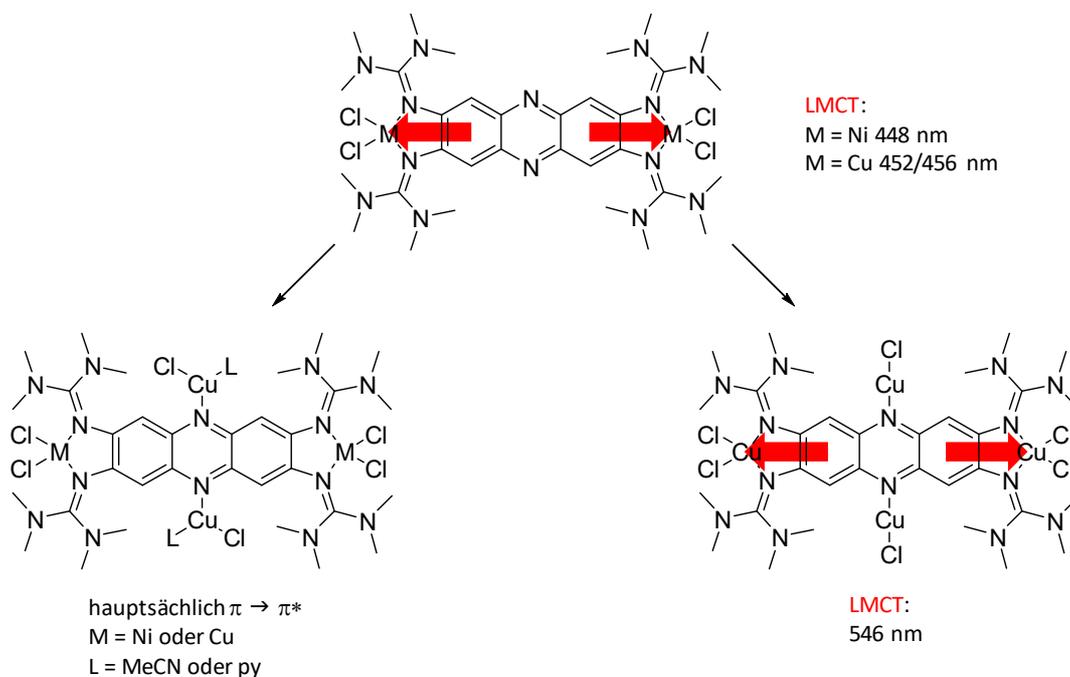


Abbildung 2-43 Visualisierung der an den elektronischen Übergängen von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ bei 546 nm (schwarz) und 556 nm (rot) beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

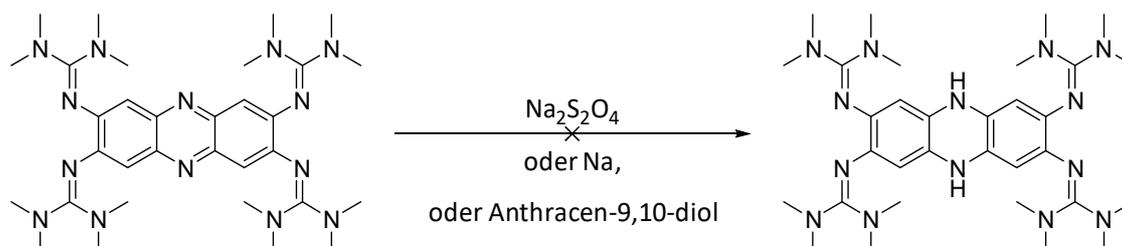
So werden bei schrittweiser Metallkoordination an ttmgph (Schema 2-4) zunächst dinukleare Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-Komplexe, deren Absorptionsbanden LMCT-Charakter besitzen, erhalten. Dieser LMCT-Charakter wird durch die zweite Metallkoordination von Kupfer(I)-Atomen an die Phenazin-Stickstoffatome bei Anwesenheit zusätzlicher Liganden wie Acetonitril oder Pyridin wieder ausgeschaltet. Bei linearer Kupfer(I)-Koordinationsumgebung hingegen wird vermutlich die Energie der besetzten Orbitale durch Erhöhung der Elektronendichte angehoben, sodass der LMCT-Übergang bei niedrigerer Energie stattfinden kann.



Schema 2-4 Schrittweise Metallkoordination an ttmgph führt zunächst zu dinuklearen Komplexverbindungen mit LMCT-Absorptionsbanden. Diese wird durch die zweite Metallkoordination am Phenazin-Stickstoffatom bei trigonaler Koordinationsumgebung ausgeschaltet (links) oder bei linearer Koordination an den Kupfer(I)-Atomen zu niedrigerer Energie verschoben (rechts).

2.3 Reduktion von vierfach guanidino-funktionalisiertem Phenazin

Da nun bereits die Donoreigenschaften des ttmgph-Liganden in di- und tetranuklearen Metallkomplexen in Form von LMCT-Anregungen hervorgerufen werden konnten, sollten als nächstes die Akzeptoreigenschaften von ttmgph untersucht werden. Zur Reduktion von Phenazin-Derivaten finden sich in der Literatur einige Beispiele, wobei meist Natriumdithionit als starkes Reduktionsmittel verwendet wird.^[42,60,156]



Schema 2-5 Reduktionsversuche von ttmgph mit Natriumdithionit, elementarem Natrium bzw. Anthracen-9,10-diol.

Wird allerdings das mit vier Guanidinogruppen substituierte ttmgph mit Natriumdithionit umgesetzt, findet keine Reaktion statt. Ebenso wenig kann ttmgph mit elementarem Natrium oder Anthracen-9,10-diol reduziert werden (Schema 2-5). Bei Betrachtung der berechneten Grenzorbitalenergien von unsubstituiertem Phenazin und ttmgph (Abbildung 2-44) wird deutlich, dass sowohl HOMO als auch LUMO im Vergleich zu Phenazin durch die vier stark elektronenschiebenden Guanidinogruppen energetisch angehoben werden. Die Anhebung des LUMO führt dazu, dass ttmgph keine Elektronen-Akzeptoreigenschaften mehr zeigt, also stabil gegenüber den eingesetzten starken Reduktionsmitteln ist.

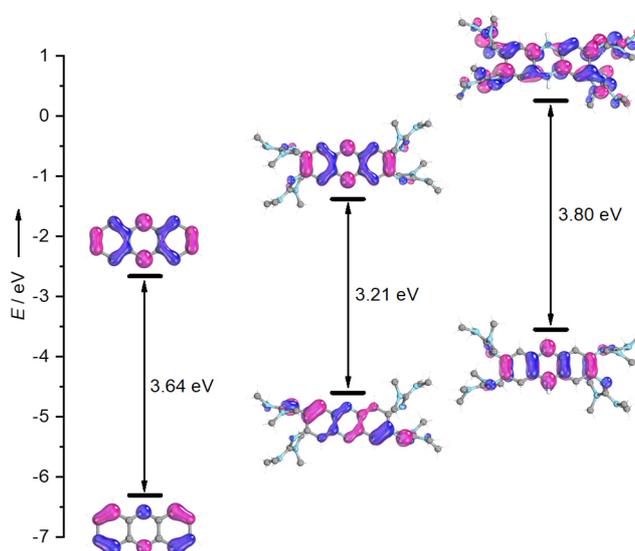
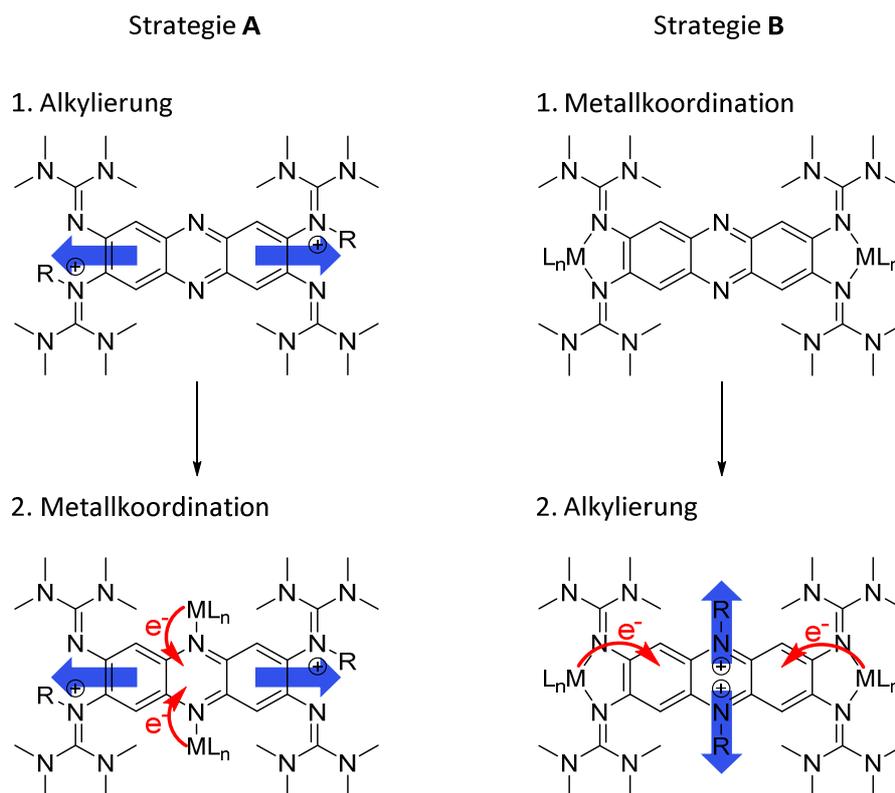


Abbildung 2-44 Visualisierung der berechneten Grenzorbitale (B3-LYP-D3/def2-TZVP) von Phenazin (links), ttmgph (Mitte) und reduziertem ttmgph (rechts) (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Sollte es dennoch möglich sein, ttmgph zu reduzieren, könnte dies zu einem starken Elektronendonator führen. Das wird ebenfalls anhand der Grenzorbitalenergien, vor allem dem energetisch höher liegenden HOMO des reduzierten ttmgph deutlich. Durch die Reduktion zum Dihydrophenazin-Derivat

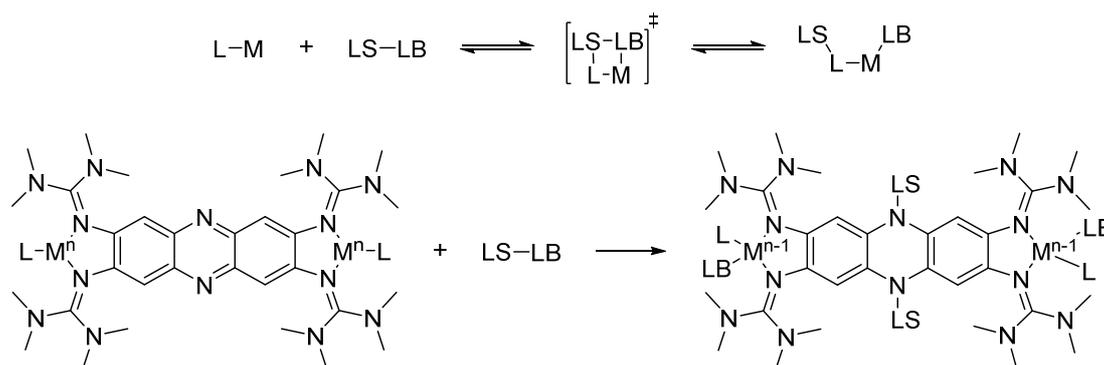
wird die Energie des LUMO stärker angehoben als die Energie des HOMO, wodurch nicht nur die Donoreigenschaften erhöht werden, sondern auch die HOMO-LUMO-Lücke vergrößert wird.

Im Folgenden sollen zwei Möglichkeiten zur Absenkung des LUMO, und somit zur Wiederherstellung der Elektronen-Akzeptoreigenschaften von ttmgph, vorgestellt werden. Zum einen sollte es möglich sein die Elektronendichte im aromatischen Phenazin-Grundgerüst durch die Alkylierung der Guanidin-Iminstickstoffatome zu verringern (Schema 2-6, Strategie **A**). Diese reagieren aufgrund ihrer höheren Basizität stets zuerst mit Lewisäuren. Anschließend soll die Koordination zweier niedervalenter Metalle über die Phenazin-Stickstoffatome zu einem intramolekularen Elektronentransfer führen, der das aromatische Grundgerüst reduziert.



Schema 2-6 Strategie **A**: Durch die Alkylierung der Guanidinogruppen soll dem aromatischen System Elektronendichte entzogen werden und dieses anschließend, durch die Koordination elektronenreicher, redoxaktiver Metalle an den Phenazin-Stickstoffatomen, reduziert werden. Strategie **B**: Nachdem die Guanidinogruppen zunächst mithilfe eines elektronenreichen Metalls abgesättigt wurden, soll dem aromatischen System Elektronendichte über die Phenazin-Stickstoffatome entzogen und dieses durch einen intramolekularen Metall-Ligand-Elektronentransfer reduziert werden.

Die zweite Möglichkeit das LUMO energetisch abzusenken besteht in der Alkylierung der Phenazin-Stickstoffatome (Schema 2-6, Strategie **B**). Dazu müssen die Guanidinogruppen zunächst, z. B. ebenfalls durch Koordination zweier redoxaktiver, niedervalenter Metalle, abgesättigt werden. So könnte sich im besten Fall direkt nach Absenkung des LUMO ebenfalls ein intramolekularer Elektronentransfer anschließen, wodurch der Phenazinligand reduziert würde. Bei Betrachtung des Alkylierungsmittels als Lewis-Säure-Base-Paar, wird außerdem erwartet, dass die Lewisbase anschließend dem Metallzentrum als zusätzlicher Ligand zur Verfügung steht, was die Elektronenabgabe erleichtern könnte.



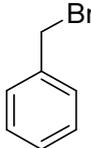
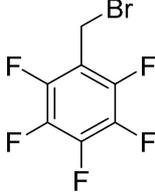
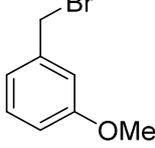
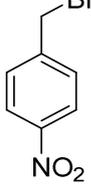
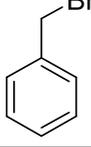
Schema 2-7 Vergleich der Reaktion eines dinuklearen Komplexes von ttmgph mit einem Lewis-Säure-Base-Paar (unten) mit der Wirkungsweise einer Metall-Ligand-Kooperation in der homogenen Katalyse (oben).

Ein solcher Reaktionsverlauf ist mit der Wirkungsweise kooperativer Liganden in der homogenen Katalyse vergleichbar (Schema 2-7). Diese Katalysatoren sind dazu in der Lage durch die Wechselwirkung zweier Bindungspartner mit ihrem Metallzentrum und dem Liganden Bindungen zu aktivieren bzw. zu spalten. Entscheidend für die Wirksamkeit des Katalysators ist dabei die Reversibilität solcher Reaktionsschritte.^[157,158]

2.3.1 Alkylierung der Guanidin-Stickstoffatomen

Um die Elektronendichte im aromatischen System zu verringern, wurde ttmgph mit Alkylierungsreagenzien umgesetzt. Mit Methyljodid fand keine Umsetzung statt während mit Methyltriflat zwar eine Reaktion beobachtet werden konnte, aber keine reine Verbindung erhalten wurde. Gute Ergebnisse ergab die Umsetzung von ttmgph mit Benzylbromid-Derivaten in Dichlormethan, wobei die ionischen Verbindungen des Typs [ttmgph+2Bn-R]Br₂ (R = H, F₅, *m*-OMe, *p*-NO₂) mit Ausbeuten zwischen 30 und 70 % isoliert wurden (siehe Tabelle 2-3). Neben ttmgph konnte ebenso das Bisguanidino-Phenazin btmgph mit Benzylbromid in Dichlormethan mit einer Ausbeute von 39 % zu [btmgph+Bn]Br umgesetzt werden. Die Benzilylierung findet in allen Fällen an den Guanidin-Iminstickstoffatomen statt, da diese im Vergleich zu den anderen Stickstoffatomen der Verbindung die größte Basizität besitzen. Im Gegensatz dazu wurde in vorherigen Arbeiten das Pyridin-basierte GFA ttmgp bei der Umsetzung mit Benzylbromiden und anderen Alkylierungsreagenzien stets am Pyridin-Stickstoffatom alkyliert.^[68,134] Diese so erhaltenen Pyridinium-Salze zersetzen sich unter Lichteinwirkung, einhergehend mit einer C-C-Kupplungsreaktion zu den entsprechenden 1,2-Diphenylethan-Derivaten und einer Disproportionierung des radikalkationischen GFA in das neutrale sowie das dikationische GFA (siehe Kapitel 1.3.2, Schema 1-15). Auch die hier erhaltenen Bisguanidinium-Salze scheinen sich unter Lichteinwirkung in Anwesenheit von Luftsauerstoff zu zersetzen, wobei bisher jedoch keine Zersetzungsprodukte oder mögliche Kupplungsprodukte identifiziert wurden. Werden die Verbindungen und ihre Lösungen unter Licht- und/oder Luftausschluss aufbewahrt, sind sie stabil.

Tabelle 2-3 Mit ttmgph und btmgph umgesetzte Benzylbromid-Derivate und die daraus erhaltenen Produkte mit Gesamtausbeute der Reaktion sowie Quantenausbeute Φ in Acetonitril.

Produkt	Ausbeute	Φ in Acetonitril
 <chem>[ttmgph+2Bn]Br2</chem>	60 %	0.32
 <chem>[ttmgph+2(F5Bn)]Br2</chem>	69 %	0.35
 <chem>[ttmgph+2(m-MeOBn)]Br2</chem>	30 %	0.34
 <chem>[ttmgph+2(p-NO2Bn)]Br2</chem>	44 %	-
 <chem>[btmgph+Bn]Br</chem>	39 %	0.58

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird deutlich, dass die Benzylierung an den Guanidin-Iminstickstoffatomen stattgefunden haben muss, da für die Methylprotonen aller benzylierten Verbindungen zwei chemisch nicht-äquivalente Signale erkennbar sind. Diese befinden sich für $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ in Acetonitril- d_3 bei $\delta = 2.76$ und 2.87 ppm.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ konnten aus Dichlormethan erhalten werden. Die Festkörperstruktur zeigt, dass zwei Guanidinogruppen auf der jeweils gegenüberliegenden Seite des Aromaten benzyliert wurden und diese Benzylgruppen *trans* zueinanderstehen (Abbildung 2-45). Die Iminbindungen der zwei benzylierten Guanidinogruppen sind, aufgrund der Delokalisierung der positiven Ladung über die CN_3 -Einheit, im Vergleich zu ttmgph verlängert. Die Imin-Bindungslängen der benzylierten (N1-C7 $1.370(3)$ Å) und der nicht-benzylierten Guanidinogruppe (N4-C12 $1.319(3)$ Å) unterscheiden sich daher deutlich.

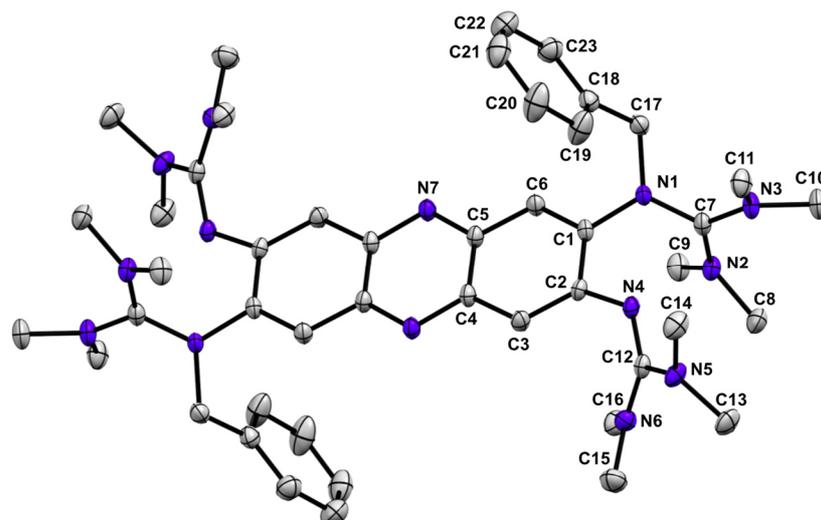


Abbildung 2-45 Festkörperstruktur von [ttmgph+2Bn]²⁺ kristallisiert aus Dichlormethan, die Bromid-Gegenionen sind hier nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1–C2 1.451(3), C2–C3 1.383(3), C3–C4 1.414(3), C4–C5 1.432(3), C5–C6 1.420(3), C6–C1 1.362(3), N7–C5 1.347(3), N1–C1 1.424(3), N1–C7 1.370(3), N1–C17 1.475(3), N2–C7 1.330(3), N3–C7 1.335(3), N4–C2 1.383(3), N4–C12 1.319(3), N5–C12 1.367(3), N6–C12 1.357(3).

Alle erhaltenen Bisguanidinium-Salze weisen in Acetonitril, mit Ausnahme von [ttmgph+2(*p*-NO₂Bn)]Br₂, welches keine Fluoreszenz zeigt, ähnliche Absorptions- und Emissionsspektren auf. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit NO₂-Substituenten fluoreszieren generell selten. Oftmals ist durch einen niedrig liegenden $n \rightarrow \pi^*$ Übergang ein Intersystem-Crossing-Prozess zugänglich oder der angeregte Zustand S_1 wird als Folge des starken elektronenziehenden Charakters der NO₂-Gruppe zum größten Teil durch interne Konversion entvölkert.^[159] Alle anderen benzylierten Spezies fluoreszieren in Acetonitril mit einer Emission bei ca. 610 nm und Fluoreszenzquantenausbeuten von $\Phi = 0.32$ bis 0.35. [btmgph+Bn]Br besitzt mit 0.58 sogar eine fast viermal so hohe Quantenausbeute als das nicht-benzylierte btmgph in Acetonitril (0.15). Beispielhaft für alle Bisguanidinium-Salze werden im Folgenden das Absorptions- und Emissionsspektrum von [ttmgph+2Bn]Br₂ diskutiert (Abbildung 2-46).

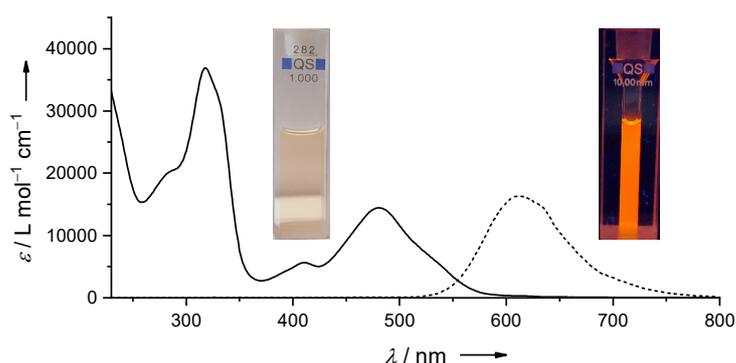


Abbildung 2-46 Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (- -) von [ttmgph+2Bn]Br₂ in Acetonitril. Die Fotos zeigen die vermessene Lösung unter Tageslicht (links) bzw. UV-Licht (rechts).

Die Verbindung hat in Acetonitril zwei intensive Absorptionsbanden bei 318 und 481 nm mit jeweils einer Schulter bei 280 und 410 nm. Die Energie der Absorptionsbanden liegt somit ungefähr im gleichen Bereich wie schon für ttmgph. Der Extinktionskoeffizient wird allerdings durch die Benzylierung von $\epsilon = 3.76 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (481 nm) für ttmgph auf $\epsilon = 1.44 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (481 nm) für [ttmgph+2Bn]Br₂ verringert. Die Emissionsbande von [ttmgph+2Bn]Br₂ ist außerdem

bathochrom verschoben und liegt bei 612 nm (ttmgph $\lambda_{\text{max,em}} = 568$ nm), wodurch sich der Stokes-Shift um ca. 1200 cm^{-1} auf 4450 cm^{-1} erhöht. Die TD-DFT-Rechnung findet für $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]^{2+}$ den energieärmsten Übergang bei 525 nm, wobei es sich hierbei um die elektronische Anregung vom HOMO ins LUMO handelt (Abbildung 2-47).

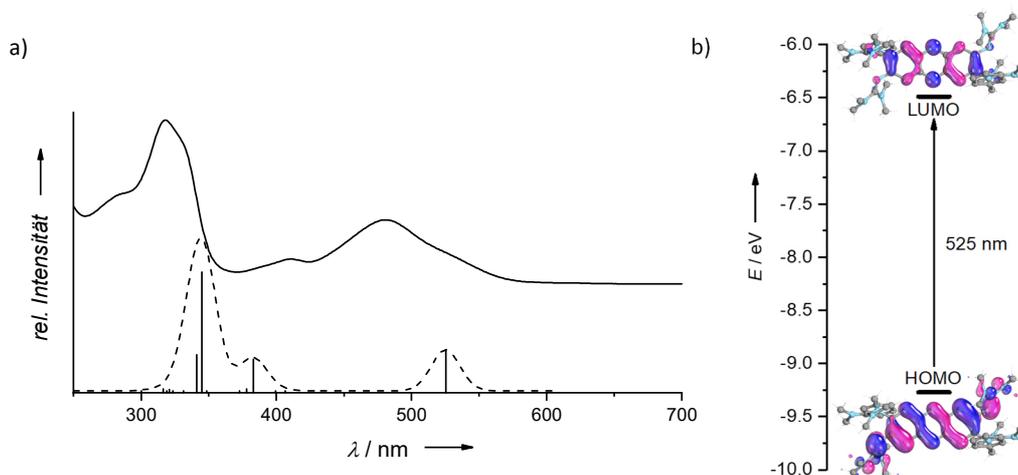


Abbildung 2-47 a) Vergleich des Absorptionsspektrums von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ in Acetonitril (—) mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP) berechneten, elektronischen Übergängen von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]^{2+}$ (---); b) Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 525 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Cyclovoltammogramm von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ (Abbildung 2-48) besitzt in Dichlormethan drei irreversible Oxidationswellen bei +0,48, +0,70 und +0,99 V sowie eine reversible Zwei-Elektronen-Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -1,57$ V (referenziert auf das Ionenpaar Fc^+/Fc). Um tatsächlich feststellen zu können ob es sich bei dieser Reduktionswelle um einen Zwei-Elektronen-Prozess handelt, muss der Abstand zwischen dem Reduktions- und Oxidationspeak bestimmt werden. Dieser sollte im Idealfall für reversible Ein-Elektronen-Prozesse 57 mV, für Zwei-Elektronen-Prozesse, deren zweiter elektrochemischer Schritt thermodynamisch günstiger ist als der erste, etwa die Hälfte, also 28,5 mV betragen. Da bei der Messung der ohmsche Abfall² nicht bestimmt wurde, wird die externe Ferrocen-Messung, deren Abstand des Oxidations- und Reduktionspeaks $\Delta E_p = 147$ mV (bei 100 mV Vorschubgeschwindigkeit) beträgt, zum Vergleich herangezogen. Bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit beträgt der Abstand des Oxidations- und Reduktionspeaks von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ ca. $\Delta E_p = 100$ mV. Das spricht zwar für einen Zwei-Elektronen-Prozess, da dieser Wert allerdings nicht der Hälfte von 147 mV entspricht, ist der zweite elektrochemische Schritt wohl nicht thermodynamisch günstiger als der erste.^[160,161] Die reversible Reduktionswelle von $[\text{ttmgph}+2(\text{F}_5\text{Bn})]\text{Br}_2$ liegt bei $E_{1/2} = -1,53$ V (vs. Fc^+/Fc). Der Peak-zu-Peak Abstand beträgt $\Delta E_p = 88$ mV, was der Hälfte des Wertes von Ferrocen ($\Delta E_p = 175$ mV) bei gleichem Versuchsaufbau entspricht. Es handelt sich also um einen Zwei-Elektronen-Prozess. Bei $[\text{ttmgph}+2(p\text{-NO}_2\text{Bn})]\text{Br}_2$ sind

² Elektrolytische Lösungen besitzen einen intrinsischen Widerstand R_{sol} in der elektrochemischen Zelle. Während elektrochemischen Messungen besteht daher die Möglichkeit, dass das gemessene Potential, aufgrund des intrinsischen Widerstands R_{sol} , nicht dem Potential entspricht, das der Analyt tatsächlich erfährt. Dieses Phänomen wird als ohmscher Abfall bezeichnet. Ein Zeichen dafür ist, dass der Peak-zu-Peak-Abstand eines reversiblen Prozesses größer ist, als für einen reversiblen Prozess angenommen. Die Potentialdifferenz aufgrund des ohmschen Abfalls ist nach dem Ohm'schen Gesetz gleich dem geflossenen Strom I mal dem Widerstand R . Für große Werte von I oder R wird der ohmsche Abfall sehr groß und beeinflusst die Genauigkeit der Messung.

zwei getrennte reversible Reduktionswellen zu sehen, deren Peak-zu-Peak Abstand $\Delta E_p = 118$ bzw. 145 mV betragen und somit auch im Bereich von ΔE_p der Ferrocen-Messung liegen (124 mV). Hier liegen also zwei getrennte Ein-Elektronen-Prozesse vor. Das Cyclovoltammogramm von [ttmgph+2(*m*-MeOBn)]Br₂ zeigt hingegen nur zwei irreversible Oxidationswellen und keine reversible Reduktionswelle.

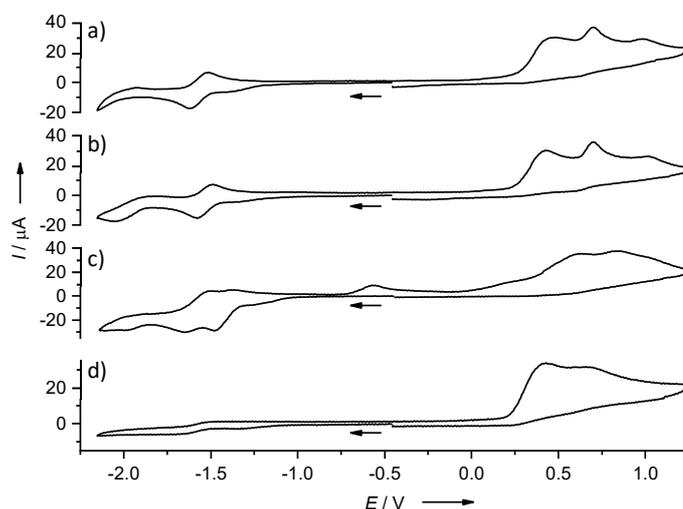


Abbildung 2-48 Vergleich der CV-Kurven von a) [ttmgph+2Bn]Br₂, b) [ttmgph+2(F₅Bn)]Br₂, c) [ttmgph+2(*p*-NO₂Bn)]Br₂ und d) [ttmgph+2(*m*-MeOBn)]Br₂. Potentiale relativ zu Fc⁺/Fc, gemessen in Dichlormethan mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und ⁿBu₄N(PF₆) als Leitsalz.

Die $E_{1/2}$ -Werte dieser Bisguanidinium-Salze sind im Vergleich zu klassischen organischen Elektronenakzeptoren, wie z. B. TCNQ, dessen Potential in Acetonitril -0.30 V (vs. Fc⁺/Fc) beträgt, oder DDQ das in Acetonitril einen nochmals höheren $E_{1/2}$ -Wert von 0.13 V besitzt, eher niedrig. Es handelt sich also bei den erhaltenen Bisguanidinium-Salzen lediglich um schwache Elektronenakzeptoren. Das Redoxpotential des unsubstituierten Phenazins wurde von Sawyer und Komai mit -1.17 V (vs. SCE) in Acetonitril angegeben,^[59] welches durch die von Connelly und Geiger publizierte Skala zu $E_{1/2} = -1.57$ V gegen Fc⁺/Fc konvertiert werden kann.^[162] Dies entspricht ungefähr den gemessenen $E_{1/2}$ -Werten der Bisguanidinium-Salze und zeigt, dass die elektronenschiebende Wirkung der Guanidinogruppen durch die zweifache Benzylierung kompensiert wird.

Auch die berechneten (B3-LYP-D3/def2/TZVP) Grenzorbitalenergien der Verbindungen [ttmgph+2Bn]Br₂, ttmgph und Phenazin stimmen mit den experimentellen elektrochemischen Beobachtungen überein (Abbildung 2-49). Die Energie des LUMO wird durch die Benzylierung deutlich abgesenkt, sodass sie ungefähr wieder auf gleichem Niveau liegt wie die Energie des LUMO von Phenazin. Das HOMO, das durch die Guanidinogruppen stärker angehoben wurde, wird durch die Benzylierung ebenfalls abgesenkt. Außerdem wird die HOMO-LUMO-Lücke durch die Benzylierung nochmals verringert, was auch im experimentell erhaltenen Absorptionsspektrum der Verbindung [ttmgph+2Bn]Br₂ beobachtet werden konnte.

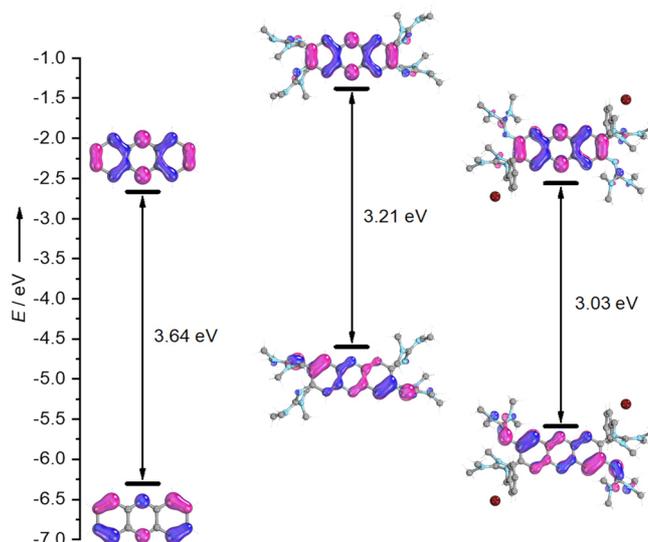
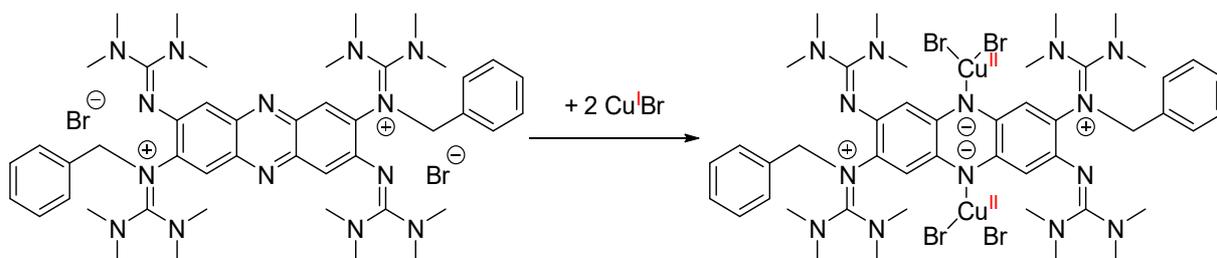


Abbildung 2-49 Visualisierung der berechneten Grenzorbitale (B3-LYP-D3/def2-TZVP) von Phenazin (links), ttmgph (Mitte) und [ttmgph+2Bn]Br₂ (rechts) (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Um die Verbindung zu reduzieren und gleichzeitig ein Metall zur Koordination anzubieten, wurde [ttmgph+2Bn]Br₂ in Dichlormethan mit Kupfer(I)-bromid umgesetzt. Dabei sollte an den Phenazin-Stickstoffatomen eine negative Ladung generiert werden, sodass dem entstandenen Kupfer(II)-Zentrum potenziell drei anionische Liganden zu Verfügung stehen (siehe Schema 2-8). Das Standardpotential des Redoxpaares Kupfer(I)/Kupfer(II) liegt in wässriger Lösung zwar bei +0.159 V,^[163] also bei deutlich höherem Potential als der $E_{1/2}$ -Wert von [ttmgph+2Bn]Br₂, dennoch könnte die anschließende Komplexierung, sowie der zusätzlich vorhandene Bromido-Ligand die Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) begünstigen. Eine weitere Triebkraft dieser Reaktion wäre die Ausbildung des zusätzlichen 6 π -Elektronensystems, wodurch sich die Aromatizität des Moleküls insgesamt erhöht.



Schema 2-8 Geplante Reduktion von [ttmgph+2Bn]Br₂ mit Kupfer(I) und gleichzeitige Koordination der Phenazin-Stickstoffatome.

Tatsächlich zeigt aber das ¹H-NMR-Spektrum, dass es sich bei der aus der Umsetzung mit Kupfer(I)-bromid erhaltenen Verbindung um einen diamagnetischen Kupfer(I)-Komplex handelt (Abbildung 2-50) und somit kein Elektronentransfer auf das Ligandensystem stattgefunden hat. Für die Methylprotonen der Guanidinogruppen ergeben sich zwei scharfe und ein etwas breiteres Singulett mit einem Integralverhältnis von 1:1:2. Der Signalsatz der aromatischen Phenazin-Protonen verdoppelt sich im Vergleich zu [ttmgph+2Bn]Br₂ von zwei auf vier und wird durch die Kupfer(I)-Koordination, wie auch die Signale der Phenyl-Protonen, etwas tieffeldverschoben. Somit handelt es sich bei der erhaltenen Verbindung vermutlich um den Komplex [(ttmgph+2Bn)(CuBr)₂]Br₂, wobei nicht klar ist, ob die Bromid-Anionen tatsächlich als Gegenionen vorliegen oder als Liganden an die Kupfer(I)-Atome koordinieren.

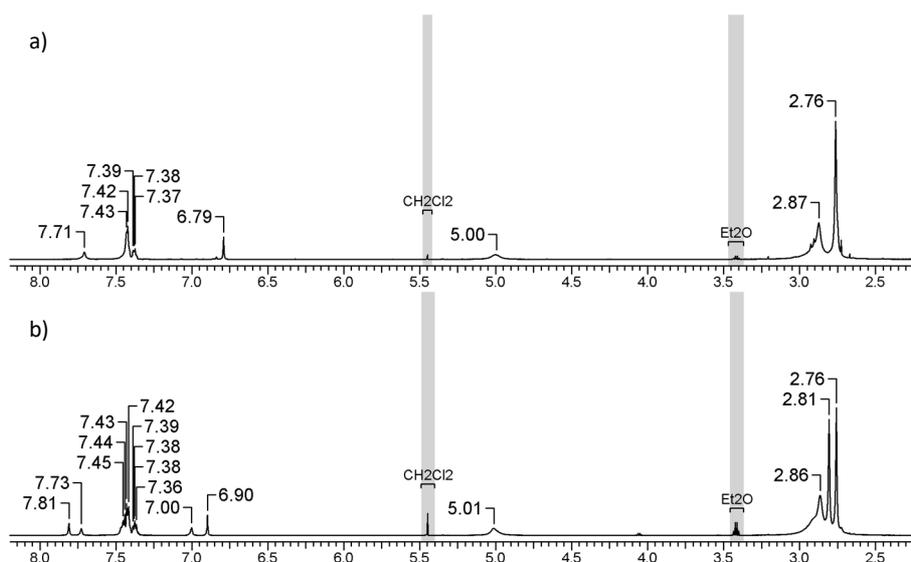


Abbildung 2-50 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.13 MHz, δ in ppm) in Acetonitril- d_3 von a) $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ und b) $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]\text{Br}_2$.

Da es sich um eine diamagnetische Verbindung handelt, ist es auch nicht erstaunlich, dass die erhaltene Verbindung $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]\text{Br}_2$ in Lösung ebenfalls fluoresziert. Das Absorptions- und Emissionsspektrum dieses Kupfer(I)-Komplexes in Dichlormethan ist in Abbildung 2-51 dargestellt. Es sind zwei Absorptionsbanden bei 331 und 494 nm zu erkennen mit je einer Schulter bei 285 bzw. 416 nm sowie die Emissionsbande bei 611 nm. In Acetonitril sind die Banden bei 318 und 482 nm im Vergleich dazu hypsochrom verschoben mit je einer Schulter bei 286 bzw. 412 nm. Die Emissionsbande liegt bei 615 nm und die Quantenausbeute beträgt $\Phi = 0.30$. Da sich die Lage und Intensität der Banden in beiden Lösungsmitteln sowie vom unkoordinierten Bisguanidinium-Salz nur geringfügig unterscheiden, liegt die Vermutung nahe, dass sowohl in Acetonitril als auch in Dichlormethan trigonal koordinierte Kupfer(I)-Atome vorliegen, die nur schwach an die Phenazin-Stickstoffatome binden. Von der Verbindung konnten keine zur Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden, um diese Vermutung eindeutig zu bestätigen.

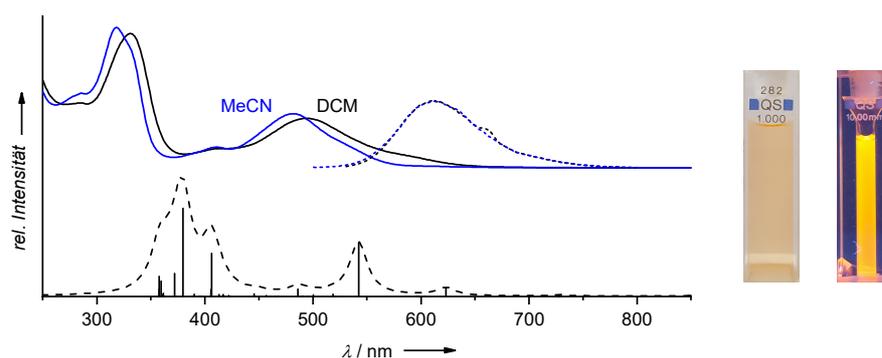


Abbildung 2-51 Absorptions- (—) und Emissionsspektrum (---) von $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]\text{Br}_2$ in Dichlormethan (schwarz) und in Acetonitril (blau) im Vergleich mit dem berechneten (---) TD-DFT-Spektrum (B3-LYP-D3/def2-TZVP) von $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]$. Die Fotos zeigen $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]\text{Br}_2$ in Acetonitril (ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts).

Für die TD-DFT-Rechnung, deren Ergebnisse ebenfalls in Abbildung 2-51 abgebildet sind, wurde als Struktur das in Abbildung 2-52 gezeigte Molekül angenommen, dessen Kupfer(I)-Atome trigonal von je einem Phenazin-Stickstoffatom und zwei anionischen Bromido-Liganden koordiniert wird. Für diese

Struktur findet die Rechnung einen intensiven Übergang bei 542 nm, der sich aus zwei Anregungen, vom HOMO-8 bzw. HOMO-6 ins LUMO, zusammensetzt. Die Elektronendichte der besetzten Orbitale liegt zum Teil an den Metallzentren, die Elektronendichte des LUMO hingegen ist fast ausschließlich am Liganden lokalisiert, sodass dieser Übergang als MLCT beschrieben werden kann.

Bei genauerer Betrachtung der aus der Rechnung erhaltenen Struktur fällt auf, dass das Kupfer(I)-Zentrum nicht planar von seinen Liganden, sondern eher leicht pyramidal umgeben ist. Auch die Bindungslängen der beiden Kupfer(I)-Atome zu den Phenazin-Stickstoffatomen ist, laut Rechnung, mit ca. 2.151/2.154 Å recht lang. Die bereits in Kapitel 2.2.2 diskutierten vierkernigen Metallkomplexe besitzen in Vergleich dazu mit 1.91 bis 2.03 Å deutlich kürzere Bindungslängen. Bei einer so schwachen Wechselwirkung zum Liganden könnte die Verbindung schon als ionisch, mit zwei CuBr_2^- -Anionen und $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]^{2+}$ als Dikation, beschrieben werden, was auch die abgewinkelte Koordinationsstruktur an den Kupfer(I)-Atomen erklären würde. Um die Bildung dieses CuBr_2^- -Anions zu vermeiden, könnten vor der Umsetzung mit Kupfer(I)-bromid, die Bromid-Anionen von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ durch schwach koordinierende Anionen ausgetauscht werden. So könnte auch hier der Einfluss der Koordinationsumgebung an den Kupfer(I)-Atomen auf die elektronischen Anregungen untersucht werden.

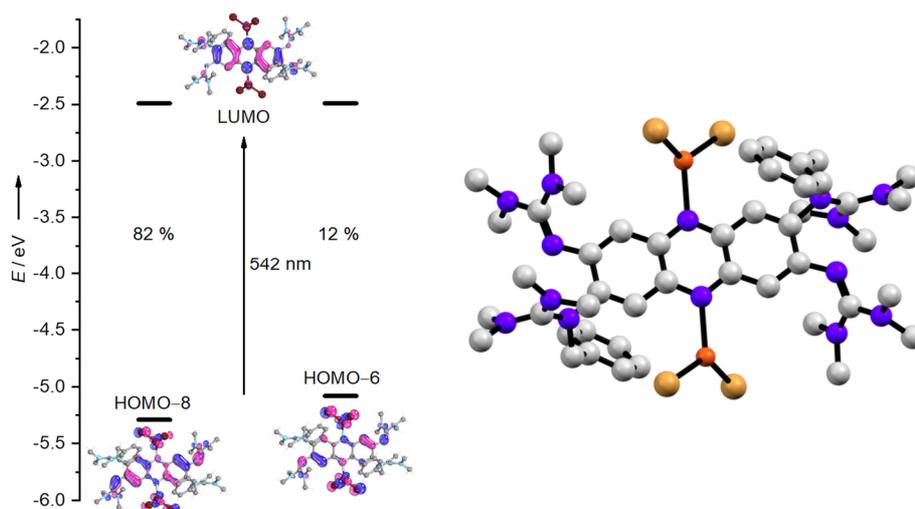


Abbildung 2-52 Visualisierung der am energieärmsten Übergang von $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]$ bei 542 nm beteiligten Orbitale (links, 60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und die für die Rechnung verwendete Struktur von $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)_2]$ nach der Strukturoptimierung mit B3-LYP-D3/def2-TZVP (rechts).

Die Benzylisierung der beiden Guanidinogruppen senkt wie gewünscht die Energie des LUMO, was sowohl anhand der CV-Kurven als auch mit Hilfe der TD-DFT-Rechnung gezeigt werden konnte. Kupfer(I) konnte zwar die Verbindung nicht reduzieren, wurde aber wie erwartet an die Phenazin-Stickstoffatome koordiniert. Die MLCT-Anregung bei 542 nm offenbart außerdem die Elektronenakzeptor-Eigenschaften des Liganden. Möglicherweise findet die gleichzeitige Reduktion und Metallkoordination deshalb nicht statt, da hierbei zwei negative Ladungen an den Phenazin-Stickstoffatomen generiert würden, welche sich nicht über das aromatische System delocalisieren können. Das wiederum würde auch bedeuten, dass die reduzierte Form des ttmgph-Liganden, also ein 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)-5,10-dihydrophenazin, keine Metalle an seinen Phenazin-Stickstoffatomen koordinieren kann. Die dazu notwendige zweifach deprotonierte Form dieses

hypothetischen Liganden ist vermutlich nicht stabil. Somit kann durch Benzylierung und anschließende Reduktion von ttmgph wahrscheinlich kein redoxaktives Ligandensystem erhalten werden. Dennoch wäre es interessant in weiterführenden Arbeiten die Bisguanidiniumsalze $[\text{ttmgph}+2(\text{R-Bn})]\text{Br}_2$ chemisch zu reduzieren und die Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen.

2.3.2 Alkylierung der Phenazin-Stickstoffatome

Aufbauend auf den Erkenntnissen des vorangegangenen Kapitels, sollten im nächsten Schritt statt der Guanidin-Iminstickstoffatome die Phenazin-Stickstoffatome alkyliert bzw. mit Lewisäuren umgesetzt werden. Dazu müssen die Guanidinogruppen zuvor mit Lewisäuren als eine Art „Schutzgruppe“ umgesetzt werden, da diese eine höhere Basizität als die Phenazin-Stickstoffatome besitzen. Um den Elektronenzug an den Guanidinogruppen dabei möglichst gering zu halten, fiel die Wahl auf elektronenreiche Übergangsmetalle mit d^{10} -Konfiguration, wie Zink(II) und Kupfer(I). Im Falle des redoxaktiven Kupfer(I) besteht außerdem die Möglichkeit, dass direkt ein Elektronentransfer auf das Ligandensystem stattfindet. Die Koordinationschemie der d^{10} -Metalle mit ttmgph wurde zwar bereits von Elvira Bindewald untersucht,^[152] von den dinuklearen Komplexen mit Zink(II)-chlorid und Kupfer(I)-chlorid konnten allerdings bisher keine Festkörperstrukturen bestimmt werden. Die Verbindung $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ konnte außerdem bisher nicht elementaranalysenrein hergestellt und daher nicht vollständig charakterisiert werden.

Zur Synthese von $[\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]$ wurde zunächst Zink(II)-chlorid in Acetonitril im Ultraschallbad gelöst und diese Lösung anschließend tropfenweise zu einer Lösung von ttmgph in Acetonitril gegeben. Es stellte sich heraus, dass es wichtig ist Zink(II)-chlorid im Unterschuss zuzugeben, da sich bei einem Überschuss an Zink(II)-chlorid unerwünschte oligomere Koordinationsverbindungen bilden.^[27] Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Rohprodukt erneut in Dichlormethan gelöst und filtriert werden um das Produkt anschließend durch Überschichten mit Diethylether als kristallinen, orangefarbenen Feststoff zu erhalten.

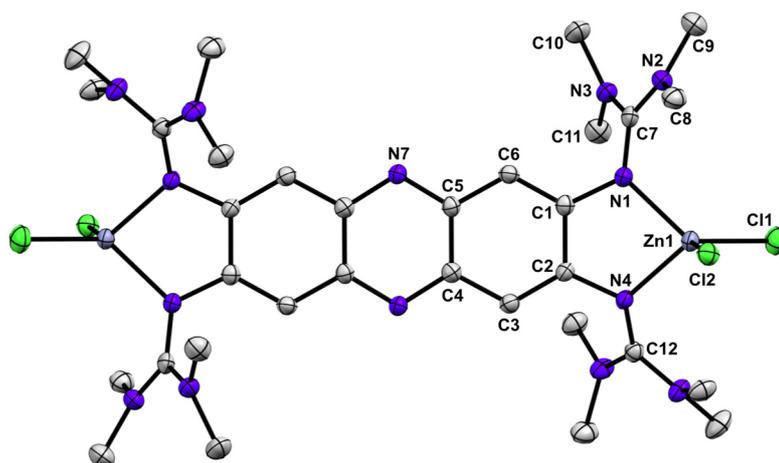


Abbildung 2-53 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]$. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1–C2 1.448(4), C2–C3 1.372(4), C3–C4 1.422(4), C4–C5 1.432(4), C5–C6 1.422(4), C6–C1 1.377(4), N7–C5 1.349(3), N7–C4 1.351(3), N1–C1 1.408(3), N1–C7 1.342(3), N4–C2 1.409(3), N4–C12 1.334(3), Zn1–N1 2.035(2), Zn1–N4 2.039(2), Zn1–Cl1 2.2238(9), Zn1–Cl2 2.2582(8), N1–Zn1–N4 82.36(9), Cl1–Zn1–Cl2 114.72(3), \angle (N1–Zn1–N4, Cl1–Zn1–Cl2) 87.22.

Auf diese Weise konnten auch zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die daraus erhaltene Struktur ist in Abbildung 2-53 gezeigt. Die beiden Zink(II)-Atome sind verzerrt tetraedrisch von ttmgph und zwei Chlorido-Liganden mit Bindungswinkeln von $82.36(9)^\circ$ (N1–Zn1–N4)

und $114.72(3)^\circ$ (Cl1–Zn1–Cl2) koordiniert. Der Diederwinkel von 87.22° (\sphericalangle N1–Zn1–N4, Cl1–Zn1–Cl2) entspricht fast dem idealen Diederwinkel von 90° . Auch hier sind die Iminbindungen der Guanidinogruppen durch die π -Anteile der koordinativen Bindung mit $1.342(3)$ (N1–C7) und $1.334(3)$ Å (N4–C12) im Vergleich zum freien Liganden ttmgph ($1.302(4)/1.298(4)$ Å)^[27] leicht verlängert. Die Metallzentren liegen außerdem nicht innerhalb der Aromatenebene, sondern etwas ober- bzw. unterhalb davon.

Der dinukleare Kupfer(I)-Komplex wurde ebenfalls durch direkte Umsetzung von ttmgph mit Kupfer(I)-chlorid in Acetonitril synthetisiert. Durch Übersichten der Lösung mit Diethylether kann das Produkt bei 0°C ausgefällt, durch Filtration vom Lösungsmittel abgetrennt und schließlich durch Waschen mit Diethylether rein erhalten werden. Mit den aus Dichlormethan erhaltenen Einkristallen konnte mittels Kristallstrukturanalyse eine Festkörperstruktur bestimmt werden (Abbildung 2-54). Wie erwartet besitzt $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ zwei trigonal planar koordinierte Kupfer(I)-Atome, die analog zum dinuklearen Zink(II)-Komplex aus der Aromatenebene herausragen. Auch hier macht sich der π -Anteil der koordinativen Bindung in den Guanidin-Iminbindungen bemerkbar, wodurch diese mit $1.338(4)$ Å (N1–C7) ebenfalls etwas verlängert sind.

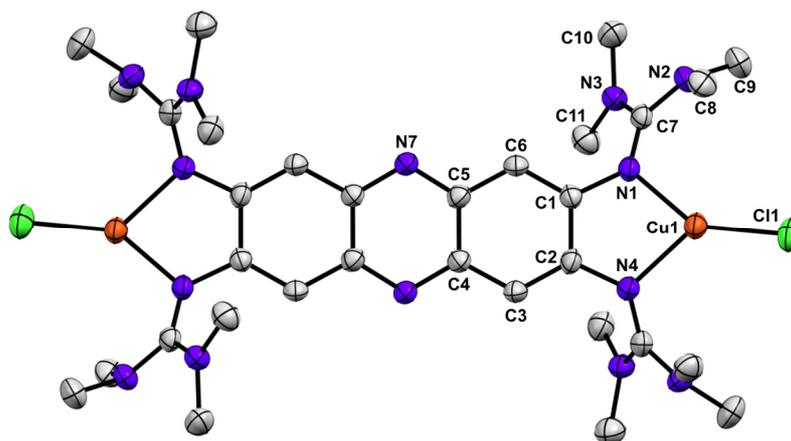


Abbildung 2-54 Festkörperstruktur von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): C1–C2 1.451(4), C2–C3 1.373(4), C3–C4 1.402(4), C4–C5 1.443(4), C5–C6 1.418(4), C6–C1 1.374(4), N7–C5 1.346(4), N7–C4 1.357(4), N1–C1 1.402(4), N1–C7 1.338(4), N4–C2 1.392(4), Cu1–N1 2.006(3), Cu1–N4 2.038(3), Cu1–Cl1 2.1396(15), N1–Cu1–N4 $82.37(10)^\circ$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ zeigt zwei etwas breitere Signale bei 2.94 und 7.81 ppm, wobei das erste den Methylprotonen zugeordnet werden kann, und das zweite den aromatischen Protonen entspricht.

Der Ligand tdmegph wurde ebenfalls mit Kupfer(I)-chlorid in Diethylether zur entsprechenden Koordinationsverbindung $[\text{tdmegph}(\text{CuCl})_2]$ umgesetzt. Das Produkt ist, wie auch $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$, luftempfindlich. Die Kupfer(I)-Atome werden vor allem in Dichlormethan schnell zu Kupfer(II) oxidiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{tdmegph}(\text{CuCl})_2]$ sind drei Singulets bei 2.91, 3.63 und 7.06 ppm zu finden, wobei ersteres den Methylprotonen, das zweite den Protonen der Ethylenbrücke der Guanidinogruppen und das letzte den aromatischen Protonen des Phenazingerüsts zuzuordnen ist.

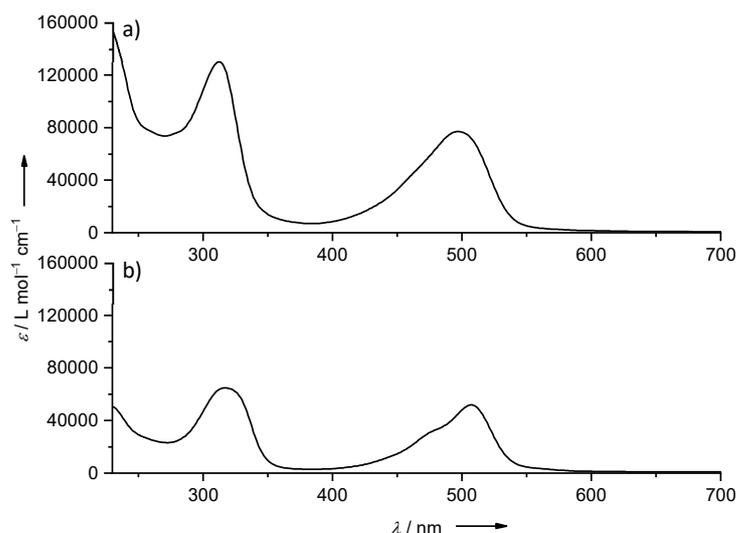


Abbildung 2-55 Vergleich der Absorptionsspektren in Dichlormethan von a) $[\text{tdmegph}(\text{CuCl})_2]$ und b) $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$.

Die Absorptionsspektren von beiden Kupfer(I)-Komplexen sind wie erwartet sehr ähnlich (Abbildung 2-55). Die Banden von $[\text{tdmegph}(\text{CuCl})_2]$ liegen bei 312 und 497 nm, also im Vergleich zu $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$, dessen Banden bei 317 und 507 nm auftreten, nur wenige nm hypsochrom verschoben. Mit $\epsilon = 6.47 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (317 nm) und $\epsilon = 5.18 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (507 nm) sind die Extinktionskoeffizienten der Banden von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ allerdings deutlich geringer als die von $[\text{tdmegph}(\text{CuCl})_2]$ mit $\epsilon = 1.30 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (312 nm) und $\epsilon = 7.71 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (497 nm).

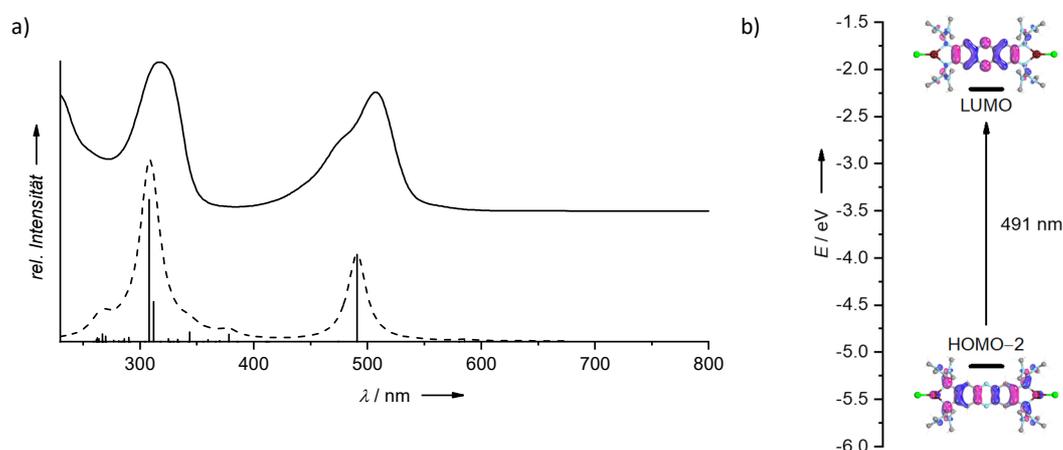


Abbildung 2-56 a) Vergleich des Absorptionsspektrums von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ in Dichlormethan (—) mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP; COSMO $\epsilon_r = 37.5$) berechneten, elektronischen Übergängen (---); b) Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 491 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In vorherigen Arbeiten von Herres-Pawlis *et al.* stellte sich die Kombination des B3-LYP-Funktional mit dem Basissatz def2-TZVP als sehr gut geeignet für TD-DFT-Rechnungen von Guanidinkomplexen mit Kupfer(I) heraus.^[164] Die für $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ durchgeführte TD-DFT-Rechnung liefert allerdings erst unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten mit Hilfe des *conductor like screening model* (COSMO, $\epsilon_r = 37.5$) ein zufriedenstellendes Ergebnis (Abbildung 2-56). Sowohl die Lage als auch das Intensitätsverhältnis der berechneten Anregungen stimmen gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Den Übergang niedrigster Energie findet die Rechnung bei 491 nm. Dieser besteht aus der

Anregung vom HOMO–2, dessen Elektronendichte zum Teil auch auf dem Metallzentrum lokalisiert ist, ins LUMO, dessen Elektronendichte sich hauptsächlich auf dem Phenazin-Grundgerüst befindet. Diese MLCT-Anteile könnten zeigen, dass durch die Koordination der Metallzentren bereits Akzeptoreigenschaften des Liganden hervorgerufen werden.

Da die Energie des LUMO durch die Metallkoordination laut Rechnung (B3-LYP-D3/def2-TZVP) abgesenkt wird, sollte die Reduktion der Verbindung [ttmgph(CuCl)₂] leichter zu realisieren sein als die Reduktion des freien Liganden. Die HOMO-LUMO-Lücke beträgt 2.46 eV, was außerdem sehr gut zur Energie des langwelligsten Übergangs des Absorptionsspektrums bei 507 nm (2.45 eV) passt. Daher könnte es sich bei dieser Anregung also um den HOMO-LUMO-Übergang, statt um den von der TD-DFT-Rechnung ermittelten HOMO–2 zu LUMO Übergang, handeln. Die HOMO-LUMO-Anregung besitzt sogar einen deutlicheren MLCT-Charakter (Abbildung 2-57), da die Elektronendichte des HOMO fast vollständig auf den Kupfer(I)-Atomen liegt und die des LUMO auf dem Phenazin-Grundgerüst. Eventuell ist dieser Übergang symmetrie-verboden und wird deshalb von der TD-DFT-Rechnung nicht berücksichtigt. Während die Kupfer(I)-Atome im Festkörper eine feste Position ober- bzw. unterhalb der Aromatenebene besitzen, können diese in Lösung flexibel hin und her schwingen, wodurch der eigentlich symmetrie-verbote Übergang eventuell trotzdem stattfinden kann.

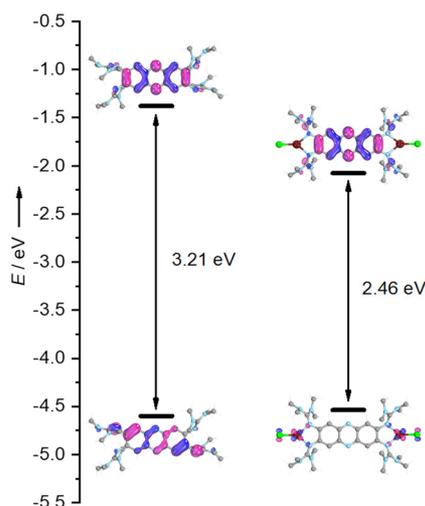
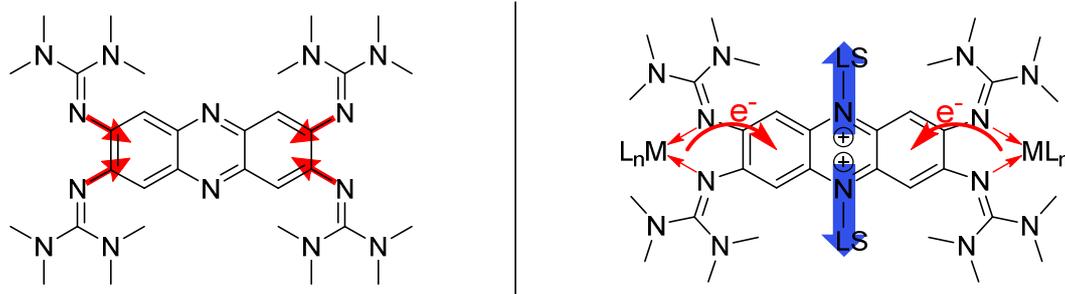


Abbildung 2-57 Visualisierung der berechneten Grenzorbitale (B3-LYP-D3/def2-TZVP) von ttmgph (links) und [ttmgph(CuCl)₂] (rechts) (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Auch im Komplex [Ru(bpy)₂(dppz)]²⁺ findet, wie bereits in Kapitel 1.2 vorgestellt, ein MLCT-Übergang vom redoxaktiven Metallzentrum Ruthenium(II) auf das Phenazin-Gerüst statt. Eine weitere Gemeinsamkeit ist die Koordination des Metalls über zwei in 2,3-Position vorhandene Stickstoffatome. Eventuell wird über dieses Strukturmotiv die Ladungsseparation begünstigt.

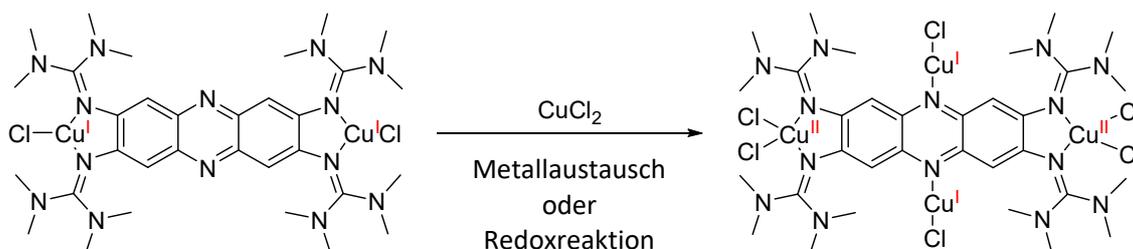
So konnte nun im Prinzip die elektronenschiebende Wirkung der Guanidinogruppen auf das Phenazin-Grundgerüst abgeschwächt und auf die Metallzentren umgelenkt werden. Dadurch wird nicht nur die LUMO-Energie abgesenkt, sondern auch die Elektronendichte am Metall soweit erhöht, dass ein MLCT-Übergang beobachtet werden kann. Im nächsten Schritt sollen nun elektronenziehende Lewisäuren an die Phenazin-Stickstoffatome gebunden werden, um die Energie des LUMO so weit herabzusetzen, dass ein intramolekularer Elektronentransfer auf das aromatische Phenazinsystem induziert wird (Schema 2-9).



Schema 2-9 Der elektronenschiebende Effekt der Guanidinogruppen auf das Phenazin-Grundgerüst (links) wird durch Metallkoordination auf die koordinierten Metallzentren umgelenkt (rechts) und damit die LUMO-Energie herabgesetzt. Durch elektronenziehende Lewissäuren an den Phenazin-Stickstoffatomen, wird die Energie des LUMO weiter abgesenkt und im besten Fall ein intramolekularer Elektronentransfer vom Metall zum Liganden induziert.

In den ersten Versuchen wurde der Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ in Dichlormethan mit HCl (2 M in Diethylether) umgesetzt, wobei hier das Proton als kleinste mögliche Lewissäure eingesetzt wurde. Dabei fand zunächst ein Farbumschlag von orange zu blau statt, nach einigem Rühren bei Raumtemperatur fällt schließlich ein hell-gelber Feststoff aus und die Lösung färbt sich wieder orange. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gebildeten Feststoffs handelt es sich um den vierfach protonierten Liganden $[\text{H}_4\text{ttmgph}]^{4+}$ dessen Signale bei 3.08, 7.58 und 11.60 ppm eindeutig zugeordnet werden konnten. Anschließend wurde bei gleicher Reaktionsführung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sobald sich eine blaue Lösung gebildet hatte, allerdings konnte aus dem resultierenden bläulichen Feststoff kein Produkt identifiziert werden.

Bei der Verwendung von Kupfer(II)-chlorid als Lewissäure wird die schon bekannte vierkernige Koordinationsverbindung $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ erhalten (Schema 2-10). Dabei müssen entweder die Kupfer(II)-Atome die koordinierten Kupfer(I)-Atome verdrängt haben, oder es hat eine Redoxreaktion stattgefunden, sodass die koordinierten Kupfer(I)-Atome oxidiert und die dabei gebildeten „neuen“ Kupfer(I)-Atome anschließend am Phenazin-Stickstoffatom koordiniert wurden.



Schema 2-10 Umsetzung von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ mit Kupfer(II)-chlorid führt zum bereits bekannten vierkernigen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$.

Des Weiteren wurde der Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ mit Boranen, wie Brom-bis(dimethylamino)boran oder Bortrichlorid bzw. Bortribromid zur Reaktion gebracht. Dabei fand in allen Fällen ein Farbumschlag von orange zu dunkelblau statt und es bildete sich ein dunkelblauer Feststoff. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Substanzen zeigten, dass es sich um paramagnetische Verbindungen handelt, weshalb die Vermutung naheliegt, dass der Ligand von den Kupfer(I)-Atomen reduziert wurde und sie selbst zu Kupfer(II) oxidiert wurden. Es konnten allerdings aus diesen Reaktionen keine reinen Produkte isoliert werden.

Als nächstes wurde $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ mit einer Reihe von Alkylierungsmitteln wie Meerweinsalzen, Benzylbromid und Methyljodid sowie Methyltriflat umgesetzt. Dabei konnte bei der Umsetzung mit Benzylbromid keine Reaktion beobachtet werden, während bei der Reaktion mit Methyljodid Kristalle

isoliert werden konnten, bei denen es sich um das bereits bekannte [ttmgph(CuI)₂] handelte. Elementaranalysen reine Verbindungen konnten durch Umsetzung aller dinuklearer Komplexe mit Methyltriflat erhalten werden.

Bei der Umsetzung von [ttmgph(ZnCl₂)₂] mit Methyltriflat in Dichlormethan färbte sich die zuvor gelbe Lösung langsam violett. Durch Übersichten mit Diethylether konnte ein kristalliner violetter Feststoff erhalten werden. Sowohl die Zusammensetzung laut Elementaranalyse als auch das ¹H-NMR-Spektrum machen deutlich, dass es sich bei dem Produkt um die einfach methylierte Spezies [Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]OTf handelt. Eine zweifache Methylierung findet auch bei Zugabe von Methyltriflat im Überschuss nicht statt. Das ¹H-NMR-Spektrum von [Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]OTf (Abbildung 2-58) zeigt drei breite Singulets bei 3.25, 3.19 und 2.98 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:1:2, die den Guanidin-Methylprotonen zugeordnet werden. Da die aromatischen Protonen durch die einfache Methylierung chemisch nicht mehr identisch sind, ergeben sich im Spektrum zwei Singulets bei 7.29 und 7.13 ppm. Die Protonen der Methylgruppe am Phenazin-Stickstoffatom zeigen ein Singulett bei 4.49 ppm, dessen Integralverhältnis dafür spricht, dass lediglich eine einfache Methylierung stattgefunden hat. Auch im ESI⁺-Massenspektrum konnte der monokationische Komplex [Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]⁺ mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 919.2034$ nachgewiesen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ist noch ein weiteres Singulett bei 3.77 ppm zu erkennen, welches in den gemessenen 2D-Spektren keine Kopplung zu den Kohlenstoffatomen der Verbindung zeigt. Eine Möglichkeit wäre, dass es sich hierbei um Wasser handelt, welches in freier Form in Aceton-d₆ eigentlich bei 2.84 ppm zu sehen wäre. Eventuell ist die Wechselwirkung mit der kationischen Verbindung so groß, dass das Signal tieffeldverschoben wird. Dafür spricht, dass auch die Elementaranalyse die Zusammensetzung besser wiedergibt, wenn ein Äquivalent Wasser eingerechnet wird.

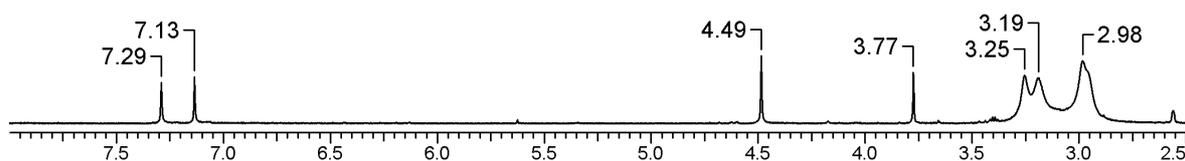


Abbildung 2-58 ¹H-NMR-Spektrum (600.13 MHz, δ in ppm) von [Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]OTf in Aceton-d₆.

Das IR-Spektrum von [Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]OTf wurde als KBr-Pressling vermessen und ist in Abbildung 2-59 gezeigt. Intensive Schwingungsbanden treten vor allem zwischen ca. 1550 und 1000 cm⁻¹ auf, zwei weitere mittelstarke Banden treten im Fingerprintbereich bei 637 und 606 cm⁻¹ auf. Da von der Verbindung keine Festkörperstruktur erhalten wurde, wurde für DFT-Rechnungen eine Struktur mit Hilfe von *GaussView*^[165] generiert. Das aus der Rechnung erhaltene Schwingungsspektrum ist ebenfalls in Abbildung 2-59 gezeigt und stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum überein.

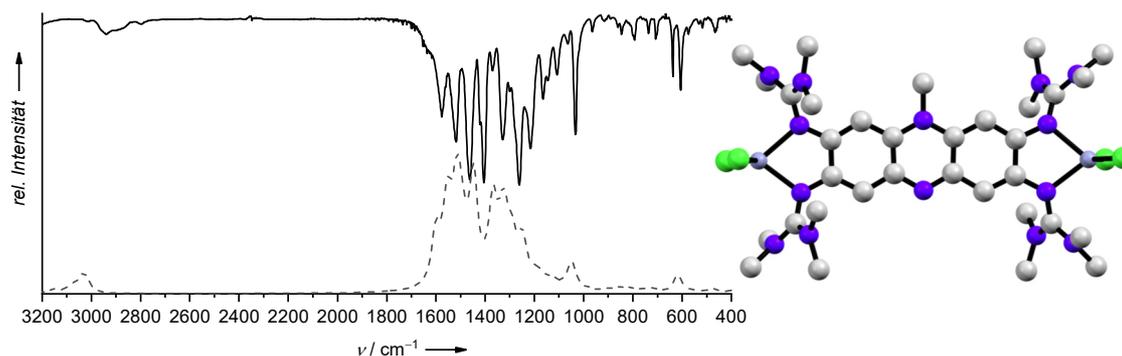


Abbildung 2-59 Links: IR-Spektrum von $[\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]\text{OTf}$ vermessen als KBr-Pressling (—); berechnetes Schwingungsspektrum B3-LYP-D3/def2-TZVP Niveau (---); Rechts: für die DFT-Rechnung verwendete Struktur von $[\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]^+$ nach der Strukturoptimierung, ebenfalls B3-LYP-D3/def2-TZVP Niveau.

Vom dunkelvioletten Feststoff $[\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]\text{OTf}$ wurde außerdem ein Absorptions- sowie Emissionsspektrum in Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 2-60). Im elektronischen Anregungsspektrum ist eine deutliche Bande bei 315 nm sowie eine weitere bei 592 nm, mit einer Schulter bei 553 nm zu erkennen. Die Energiedifferenz zwischen der Bande bei 592 nm (16890 cm^{-1}) und ihrer Schulter bei 553 nm (18080 cm^{-1}) beträgt ca. 1190 cm^{-1} . Falls es sich hierbei um eine Schwingungsprogression handelt, wäre die nächste Schulter demnach bei ca. 519 nm (19270 cm^{-1}) zu erwarten. Tatsächlich ist in diesem Bereich eine sehr schwache Bande erkennbar, deren Maximum nur schwer zu bestimmen ist. Im Schwingungsspektrum ist eine starke Bande bei 1216 cm^{-1} zu finden, die eine zu dieser Schwingungsprogression ähnliche Schwingungsmode des Grundzustands sein könnte. Die Emission von $[\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]\text{OTf}$ tritt in Dichlormethan bei 619 nm auf, somit verringert sich der Stokes-Shift durch die Methylierung um etwa 160 cm^{-1} auf 740 cm^{-1} .

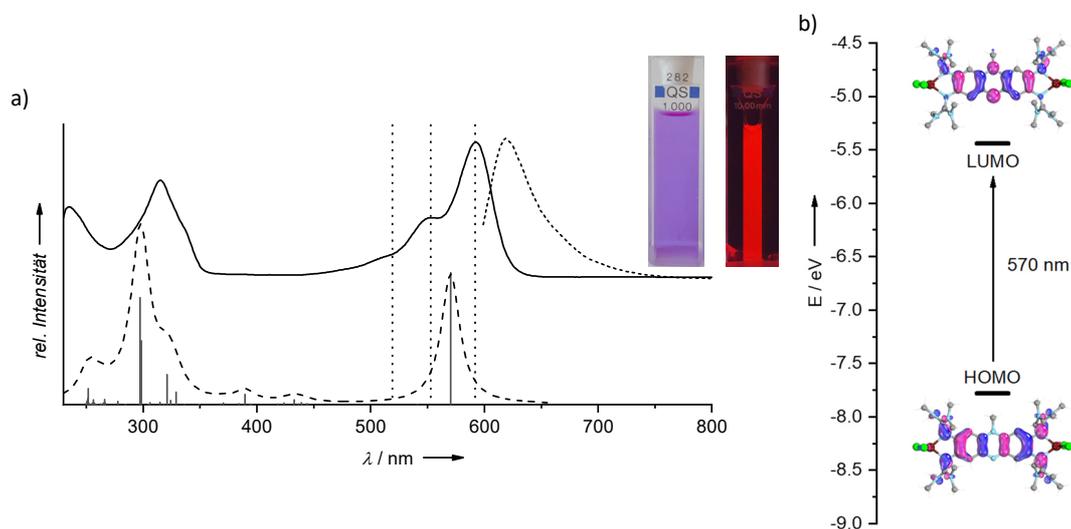
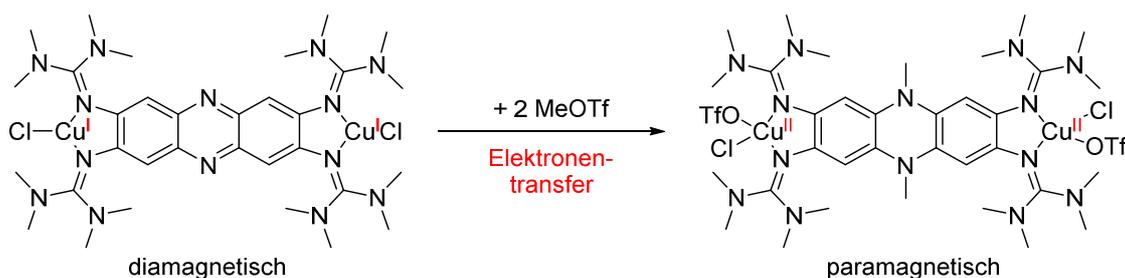


Abbildung 2-60 a) Vergleich des Absorptions- (—) und Emissionsspektrums (---) von $[\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]\text{OTf}$ in Dichlormethan mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP) berechneten, elektronischen Übergängen (---), die gepunkteten Linien geben die Lage der Bande bei 592 nm und ihrer Schwingungsfeinstruktur bei 553 nm und 519 nm an; die Fotos zeigen die vermessene Lösung bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts) b) Visualisierung der am energieärmsten Übergang bei 570 nm beteiligten Orbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die aus der TD-DFT-Rechnung erhaltenen elektronischen Übergänge stimmen gut mit der experimentellen Absorption überein. Beim Übergang niedrigster Energie, der laut Rechnung bei 570 nm liegt, handelt es sich um die Anregung vom HOMO ins LUMO. Da die Elektronendichte beider Grenzorbitale zum größten Teil auf dem Phenazinliganden lokalisiert ist, handelt es sich hierbei um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang.

Bei der Umsetzung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$, der zuvor *in situ* hergestellt wurde, mit Methyltriflat in Dichlormethan fand sofort ein deutlicher Farbumschlag von orange zu dunkelblau statt, bei weiterem Rühren fiel außerdem ein dunkelblauer Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels sowie Waschen mit Diethylether und *n*-Hexan, konnte ein Produkt, das der Zusammensetzung von $[\text{2Me+ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ entspricht, isoliert werden. Da die gesamte Reaktion in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, kann ausgeschlossen werden, dass der Kupfer(I)-Komplex durch Sauerstoff zur Kupfer(II)-Verbindung oxidiert wurde. Bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich allerdings laut NMR und ESR-Experimenten eindeutig um eine paramagnetische Substanz die Kupfer(II)-Atome enthält. Die analoge Umsetzung von $[\text{tdmegph}(\text{CuCl})_2]$ mit Methyltriflat führt ebenfalls zu einer paramagnetischen Verbindung, bei der es sich um $[\text{2Me+tdmegph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ handeln könnte. Daher liegt die Vermutung nahe, dass bei der Reaktion in einem konzertierten Schritt der Ligand methyliert und ein Elektron von den Kupfer-Atomen auf das Phenazin-Grundgerüst übertragen wird (Schema 2-11).



Schema 2-11 Methylierung des Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ bei gleichzeitigem Elektronentransfer von den Kupfer(I)-Atomen auf das Phenazin-Grundgerüst des Liganden.

Mittels ^1H -Evans-NMR in DMF-d_6 wurde das effektive magnetische Moment μ_{eff} von $[\text{2Me+ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ abgeschätzt, welches mit $2.42 \mu_{\text{B}}$ etwa dem berechneten Spin-Only-Wert³ von $2.45 \mu_{\text{B}}$ für zweikernige Komplexverbindungen mit je einem ungepaarten Elektron entspricht. Zwischen den beiden Spin-Zentren sollte also keine oder nur eine geringe magnetische Kopplung bestehen.

Mit diesem Ergebnis stimmt auch das in Dichlormethan bei ca. 36 K gemessene ESR-Spektrum überein (Abbildung 2-61). Das Spektrum ist vergleichbar mit typischen ESR-Spektren für mononukleare Kupfer(II)-Komplexe, was erneut für eine geringe magnetische Kopplung zwischen den Spin-Zentren spricht. Darin ist ein anisotropes Signal mit einer deutlichen Hyperfeinkopplungsstruktur zu erkennen, dessen *g*-Faktoren und Hyperfeinkopplungskonstanten *A* mit dem Programm *XSophie*,^[166,167] durch eine modellierte Kurve, abgeschätzt wurden. Die so erhaltenen *g*-Werte ($g_x = 2.052$, $g_y = 2.062$ und $g_z = 2.260$) zeigen erneut, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um einen Kupfer(II)-Komplex handelt. Der Wert der größten Hyperfeinkopplungskonstante von $A_z = 148 \text{ G}$ weist darauf hin, dass

³ Berechnet nach der Formel: $\mu_{\text{mag}} = 2\sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1)}$ mit *S* = Gesamtspin-Quantenzahl.

hier in Lösung, anders als im bereits in Kapitel 2.2.1 diskutierten Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$, eher quadratisch planare Kupfer(II)-Atome vorliegen.^[154,155]

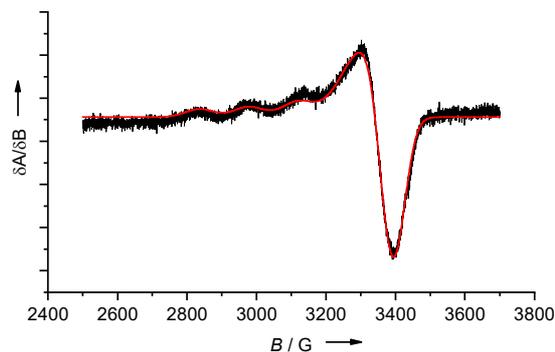


Abbildung 2-61 ESR-Spektrum von $[\text{2Me+ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ gelöst in Dichlormethan ($\nu = 9.635766$ GHz) bei 36 K (schwarz), gefittetes Spektrum (rot), Fitparameter: $g_x = 2.052$, $g_y = 2.062$, $g_z = 2.260$, $A_x = 5$ G, $A_y = 20$ G, $A_z = 148$ G, $\text{FWHM}_x = 30$ G, $\text{FWHM}_y = 40$ G, $\text{FWHM}_z = 50$ G.

Um die Konstitution des Ligandensystems eindeutig aufzuklären, wäre neben der Kristallstrukturanalyse auch NMR-Spektroskopie geeignet. Da die Kupfer(II)-Atome der Komplexverbindung im NMR-Experiment zu schnellen Relaxationsprozessen führen, müsste die Koordination zunächst aufgehoben und der Ligand selbst isoliert werden. Daher wurde $[\text{2Me+ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt, die zur Dekomplexierung der Kupfer(II)-Atome am methylierten Liganden führen sollten. Dabei führte weder die Umsetzung mit Säure oder Cyanid-Salzen noch die Zugabe von chelatisierenden Stickstoff-Liganden wie 2-Picolylamin oder DABCO zum Erfolg. Nach der Umsetzung von $[\text{2Me+ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ mit 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) konnten hellblaue Kristalle von $[\text{Cu}(\text{4-DMAP})_4\text{Cl}]\text{OTf}_2$ erhalten werden. Dennoch ist es nicht gelungen den methylierten Liganden zu isolieren, da die Dekomplexierung nicht vollständig abzulaufen scheint. Diese Experimente zeigen, dass der Ligand stark an die Kupfer(II)-Atome bindet und somit auch eine hohe Basizität besitzt. Wie viel elektronenreicher der Ligand 2Me+ttmgph im Vergleich mit ttmgph ist, zeigen auch die berechneten ersten und zweiten Gasphasen-Ionisierungsenergien I_1 bzw. I_2 (Tabelle 2-4). Diese sind mit $I_1 = 4.27$ eV und $I_2 = 6.93$ eV für 2Me+ttmgph wie erwartet deutlich geringer als für ttmgph mit $I_1 = 5.20$ eV und $I_2 = 7.55$ eV. Die Gasphasen-Ionisierungsenergien sind sogar etwas geringer als die des bekannten Elektronendonors ttmgb.^[22,64-66,71,75,145]

Tabelle 2-4 Vergleich der berechneten ersten und zweiten Gasphasen-Ionisierungsenergie (B3-LYP-D3/def2-TZVP) der Tetrakisguanidine ttmgph, 2Me+ttmgph und ttmgb.

	I_1 / eV	I_2 / eV
ttmgph	5.20	7.55
2Me+ttmgph	4.27	6.93
ttmgb	4.66 ^[65]	7.31 ^[65]

Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Ligand 2Me+ttmgph relativ leicht oxidiert wird und in freier Form luftempfindlich wäre. In der Komplexverbindung $[\text{2Me+ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ scheint dies nicht der Fall zu sein, zumindest konnte keine Veränderung des Feststoffes oder seiner Lösungen an Luft festgestellt werden. Ein weiterer Hinweis darauf, dass der Ligand in Komplexverbindungen nur in reduzierter Form stabil ist, gab schon die Methylierung von $[\text{ttmgph}(\text{ZnCl}_2)_2]$. Die zweifache

Methylierung des Zink(II)-Komplexes sollte nämlich als Resultat die zweifach oxidierte, komplexierte Form des Liganden 2Me+ttmgph liefern, tatsächlich findet aber, wie bereits diskutiert, nur die einfache Methylierung statt.

Eine zusätzliche Bestätigung dafür, dass die angenommene Reaktion zum Produkt $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ mit reduziertem Ligandensystem stattgefunden haben kann, sollten DFT-Rechnungen (B3-LYP-D3/def2-SV(P)) liefern. Dazu wurde, aufgrund der fehlenden Festkörperstruktur, zwei Strukturen, einmal mit und einmal ohne Triflat als Liganden, mit Hilfe des Programms *GaussView*^[165] erstellt. Diese wurden jeweils für den closed-shell Singulett und den Triplett-Zustand einer Strukturoptimierung sowie einer Frequenzrechnung unterzogen. Im closed-shell Singulett-Zustand sollten weiterhin Kupfer(I)-Atome vorliegen, sowie jeweils eine positive Ladung an den Phenazin-Stickstoffatomen vorhanden sein. Für den Triplett-Zustand wird ein Kupfer(II)-Komplex mit reduziertem Ligandensystem und somit sp^3 -hybridisierten Phenazin-Stickstoffatomen erwartet. Die aus der Rechnung resultierende Gesamtenergie des Triplett-Zustands von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ liegt 0.419 eV unter der Gesamtenergie des closed-shell Singulett-Zustands, sodass auch laut Rechnung die Kupfer(II)-Komplexverbindung stabiler ist. Auch die Rechnung zum dikationischen Komplex $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]^{2+}$ erhält für den Triplett-Zustand eine um 0.212 eV niedrigere Gesamtenergie als für den closed-shell Singulett-Zustand. Es wurde außerdem ein gebrochen symmetrischer Zustand für $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]^{2+}$, mit gegensätzlichem Spin an den beiden Kupfer(II)-Atomen, berechnet ($\langle S^2 \rangle = 0.88$), der wir erwartet in der Nähe des Triplett-Zustands aber dennoch 0.03 eV über diesem liegt.

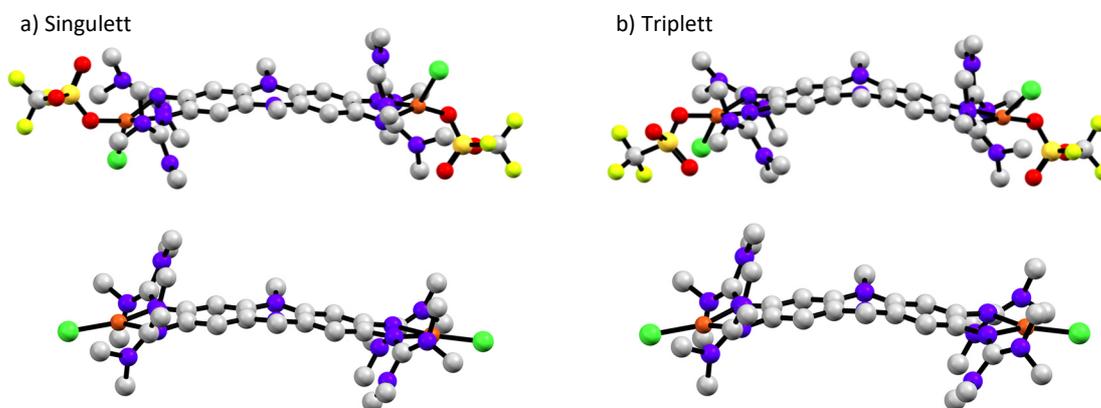


Abbildung 2-62 Für die DFT-Rechnung verwendeten Strukturen von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ (oben) und $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]^{2+}$ (unten) nach der Strukturoptimierung, B3-LYP-D3/def2-SV(P) Niveau a) als Singulett-Zustand, b) als Triplett-Zustand.

Anhand der unterschiedlichen Strukturen der beiden berechneten Zustände für $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ und $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]^{2+}$ wird deutlich, dass im Triplett-Zustand tatsächlich ein reduziertes Ligandensystem vorliegen sollte (Abbildung 2-62). Das Phenazin-Grundgerüst ist an den Stickstoffatomen „geknickt“ da diese sp^3 -hybridisiert sind, also drei Einfachbindungen ausbilden, und somit eine möglichst tetraedrische Struktur einnehmen möchten. Auch anhand der Bindungslängen sollte deutlich werden ob das aromatische Grundgerüst reduziert wurde, da in diesem Fall die C–N-Bindungslängen des Phenazins eher einer Einfachbindung entsprechen würde. Laut Rechnung liegt die C–N-Bindungslänge im Singulett-Zustand von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ bei 1.391 Å, im Triplett-Zustand beträgt sie etwa 1.407 und 1.410 Å. Dies

stimmt mit der Annahme überein, dass im Singulett-Zustand das Phenazin-Gerüst noch vollständig aromatisch ist, während es im Triplett-Zustand reduziert vorliegt.

Sowohl von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ als auch von $[2\text{Me}+\text{tdmegph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ wurden Absorptionsspektren in DMF aufgenommen. Wie erwartet sind einige intensive Absorptionsbanden zu erkennen, welche die deutliche blaue Farbe der Verbindung sowohl im Feststoff als auch in Lösung erklären. Für $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ befinden sich die Maxima dieser Banden bei 313, 466, 495 und 592 nm (Abbildung 2-63), die Banden von $[2\text{Me}+\text{tdmegph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ liegen bei 302, 465, 489 und 591 nm. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich also nur wenig in der Lage ihrer Absorptionsbanden, der Extinktionskoeffizient von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ ist allerdings bei allen beobachteten Banden höher (siehe Abbildung 2-63).

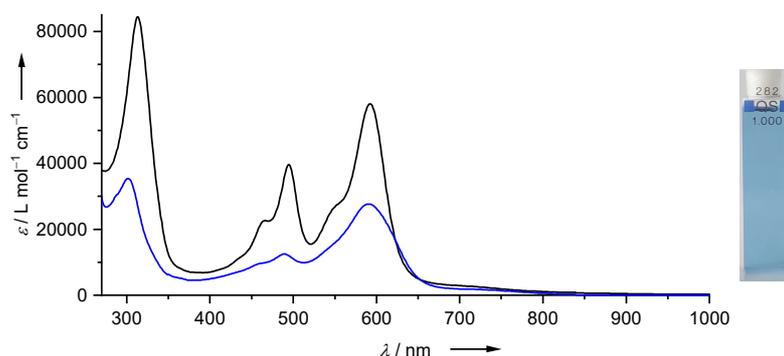


Abbildung 2-63 Vergleich der Absorptionsspektren von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ (schwarz) und $[2\text{Me}+\text{tdmegph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ (blau) in DMF. Das Foto zeigt $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ in DMF mit einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ M.

Um die elektronischen Anregungen über einen so großen Teil des sichtbaren Spektrums genauer zu untersuchen, wurden auch hier TD-DFT-Rechnungen (B3-LYP-D3/def2-TZVP) durchgeführt. Wie in Abbildung 2-64 zu erkennen, stimmen die berechneten Übergänge nicht gut mit dem experimentell erhaltenen Spektrum überein. Die Rechnungen wurden ebenfalls mit zwei verschiedenen, mittels *GaussView*^[165] konstruierten, Molekülstrukturen durchgeführt. Einmal wurde eine trigonale Koordination am Kupfer(II)-Zentrum angenommen, wodurch das Molekül zweifach kationisch vorliegt (Abbildung 2-64d-e). Die andere Struktur enthält Triflat als zusätzlichen Liganden am Kupfer(II)-Atom, wodurch sich eine tetraedrisch verzerrte Koordination ergibt und das Molekül insgesamt ungeladen ist (Abbildung 2-64b-c). Für beide Strukturen wurden die TD-DFT-Rechnungen sowohl ohne als auch mit Lösungsmittelleffekten mithilfe von COSMO ($\epsilon_r = 37.5$) durchgeführt (Abbildung 2-64c bzw. e). Im Falle der Struktur mit tetraedrisch koordinierten Kupfer(II)-Atomen findet die TD-DFT-Rechnung, sowohl mit als auch ohne COSMO, Übergänge deren Energie genau zwischen den Banden des experimentell erhaltenen Spektrums liegen. Übergänge ähnlicher Energien sind auch in der Rechnung der Struktur mit trigonal planar koordinierten Kupfer(II)-Atomen zu finden, zusätzlich zu ein bzw. zwei Übergängen mit deutlich niedrigerer Energie als die energieärmsten Absorptionsbanden des experimentellen Spektrums. Obwohl die Kombination von B3-LYP als Funktional und def2-TZVP als Basissatz bisher in den TD-DFT-Rechnungen zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hat, scheint sie nicht geeignet zu sein, um das Absorptionsspektrum der Verbindung wiederzugeben.

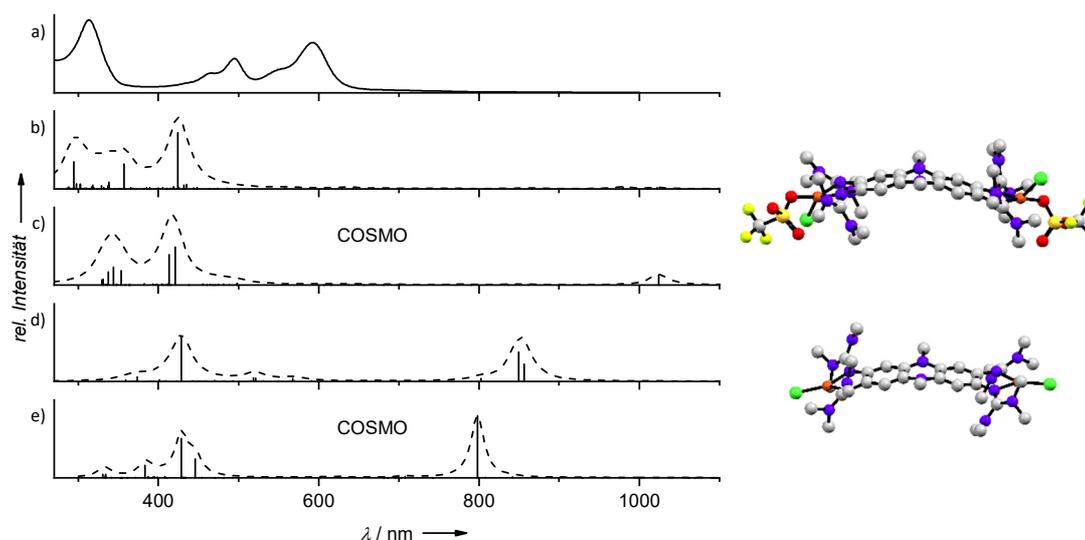


Abbildung 2-64 Vergleich des Absorptionsspektrums von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ a) in DMF (—) mit den mittels TD-DFT (B3-LYP-D3/def2-TZVP) berechneten, elektronischen Übergängen (b-e, --). Rechts daneben sind die optimierten mit GaussView^[165] erstellten Strukturen dargestellt.

Die TD-DFT-Rechnungen wurden daher mit dem Basissatz def2-SV(P) und dem Funktional CAM-B3-LYP,^[168] welches die Hybrid-Qualitäten des B3-LYP-Funktional mit der von Tawada *et al.* entwickelten Long-Range Correction^[169] kombiniert, erneut durchgeführt⁴ (Abbildung 2-65). Hier finden sich die intensivsten Übergänge im Bereich zwischen 250 und 350 nm, was mit der Bande höchster Energie des experimentellen Spektrum gut übereinstimmt. Die Rechnung findet in diesem Fall außerdem sehr schwache Übergänge zwischen 600 und 700 nm.

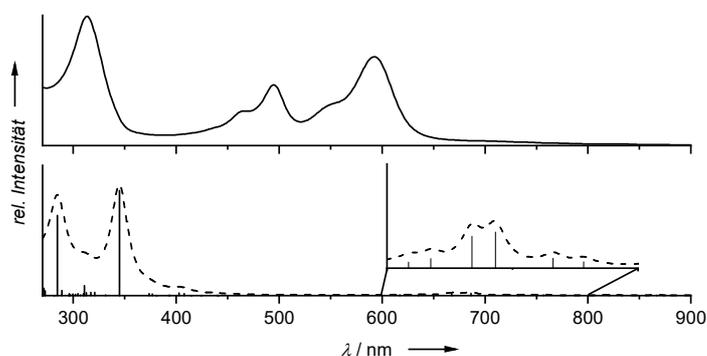


Abbildung 2-65 Vergleich des Absorptionsspektrums von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ in DMF (—) mit den mittels TD-DFT (CAM-B3-LYP-D3/def2-SV(P)) berechneten (--), elektronischen Übergängen.

Die beiden Anregungen bei 668 und 687 nm sind in ihrer Intensität zwar sehr gering, unterscheiden sich aber von der Absorption im experimentell erhaltenen Spektrum nur um 76 bzw. 95 nm. Laut Rechnung setzen sie sich aus mehreren Übergängen zusammen, diejenigen mit dem größten Anteil daran sind in Abbildung 2-66 dargestellt. In beiden Fällen handelt es sich um eine LMCT-Anregung aus

⁴ Die TD-DFT-Rechnungen auf CAM-B3-LYP-D3/def2-SVP-Niveau wurden freundlicherweise von Dr. Lutz Greb durchgeführt.

dem HOMO, dessen Elektronendichte auf dem Liganden lokalisiert ist, in eines der beiden SOMO, deren Elektronendichte sich an je einem der Kupfer(II)-Atome befindet.

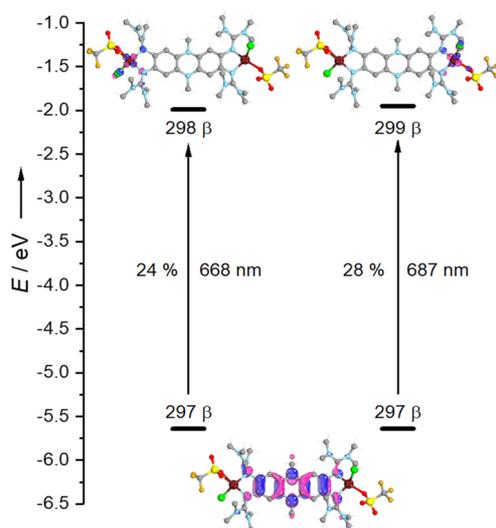


Abbildung 2-66 Visualisierung der an den Übergängen bei 668 und 687 nm beteiligten Spinorbitale (60 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Trotz der unzufriedenstellenden Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen, stimmt das auf B3-LYP-D3/def2-TZVP-Niveau berechnete Schwingungsspektrum gut mit dem als CsI-Pressling vermessenen IR-Spektrum von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ überein. Die Banden im Bereich zwischen 1300 und 100 cm^{-1} , ebenso wie die Bande bei 637 cm^{-1} , können größtenteils dem Triflat-Anion zugeordnet werden. Beim Vergleich des IR-Spektrums mit dem des Edukts $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ (Abbildung 2-67) fällt auf, dass neben den Banden des Triflat-Anions, eine mittelstarke Bande bei 1559 cm^{-1} zusätzlich auftritt, die auch im berechneten Schwingungsspektrum wiedergegeben wird. So spricht auch das IR-Spektrum dafür, dass die erwartete Verbindung erhalten wurde.

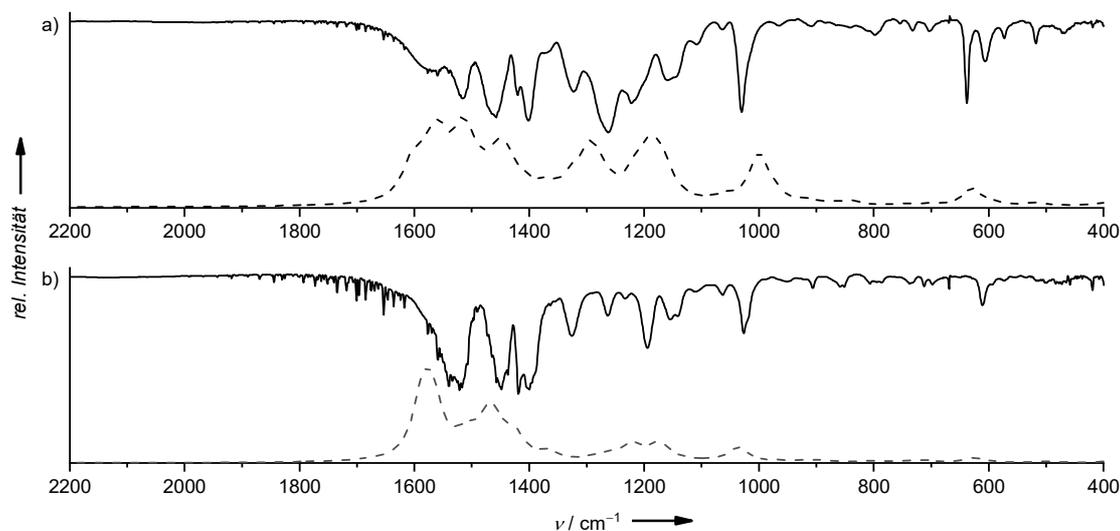
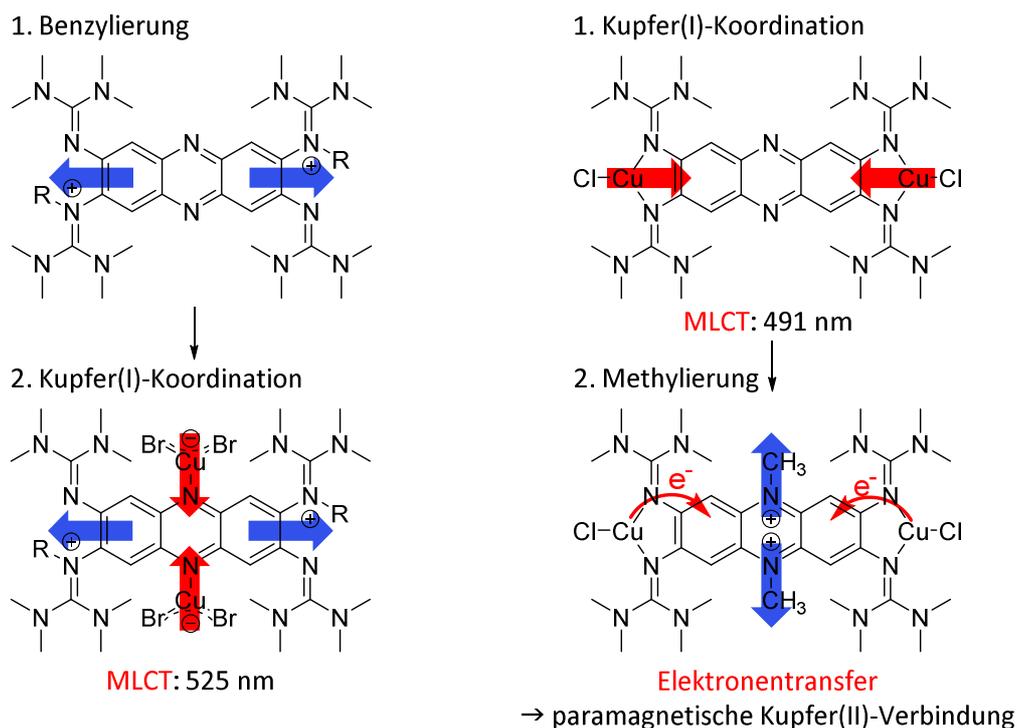


Abbildung 2-67 a) IR-Spektrum von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ vermessen als CsI-Pressling (—); berechnetes Schwingungsspektrum B3-LYP-D3/def2-TZVP Niveau (---); b) IR-Spektrum von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ vermessen als KBr-Pressling (—); berechnetes Schwingungsspektrum B3-LYP-D3/def2-TZVP Niveau (---).

Während es anhand der ersten Strategie (Schema 2-12, links), die LUMO-Energie durch Benzylierung der Guanidinogruppen herabzusetzen und anschließende Koordination von Kupfer(I)-Atomen über die Phenazin-Stickstoffe, nicht gelungen ist das Ligandensystem zu reduzieren, war die zweite Strategie erfolgreich (Schema 2-12, rechts). Die koordinierten Kupfer(I)-Atome an den Guanidinogruppen dienen hierbei nicht nur als Schutzgruppe, sondern senken außerdem die LUMO-Energie, sodass bereits im Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl})_2]$ ein MLCT-Übergang stattfindet. Durch die Methylierung konnte schließlich die LUMO-Energie soweit herabgesetzt werden, dass ein intramolekularer Elektronentransfer stattfindet und eine Kupfer(II)-Koordinationsverbindung mit reduziertem Ligandensystem erhalten wird.



Schema 2-12 Links: Wird der Ligand ttmgph zunächst Benzyliert und anschließend Kupfer(I)-bromid an den Phenazin-Stickstoffatomen koordiniert, findet kein Elektronentransfer statt, es kann allerdings ein MLCT-Übergang beobachtet werden. Rechts: Wird hingegen zuerst Kupfer(I)-chlorid an den Guanidinogruppen koordiniert und die Phenazin-Stickstoffatome anschließend methyliert, findet ein intramolekularer Elektronentransfer statt und es wird eine paramagnetische Kupfer(II)-Verbindung mit reduziertem Ligandensystem erhalten.

Dieser Reaktionsverlauf kann mit der Wirkungsweise von kooperativen Liganden in der homogenen Katalyse verglichen werden.^[157,158] Auch hier findet eine Bindungsspaltung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Liganden und dem Metall statt, wobei die Lewisäure an den Liganden bindet und die Lewisbase als zusätzlicher Ligand an das Kupfer-Zentrum koordinieren kann. In der Katalyse laufen diese Reaktionsschritte reversibel ab, daher wäre es interessant zu untersuchen, ob auch hier Lewis-Säure-Base-Paare gefunden werden können, deren Bindung reversibel gespalten wird. Bereits aus früheren Arbeiten mit GFA-Liganden ist bekannt, dass die Wahl der Coliganden die elektronische Struktur von Kupfer-Komplexen beeinflusst und in bestimmten Fällen zu Valenztautomeren führt, welche im Gleichgewicht vorliegen.^[20,21,77] Bei der Alkylierung mit Methyltriflat stellt das Triflat-Anion eine harte Lewisbase dar, die den Kupfer(II)-Zustand begünstigt, genauso wie der bereits vorhandene Chlorido-Ligand. Würden hier in einem oder beiden Fällen eher weichere Lewisbasen eingesetzt, könnte der Kupfer(I)-Zustand stabilisiert und eventuell ein Gleichgewicht zwischen zwei Valenztautomeren erhalten werden.

3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie die Grenzorbitalenergien von guanidino-funktionalisiertem Phenazin gezielt beeinflusst werden können, um intramolekulare Elektronentransferreaktionen in Metallkomplexen sowohl vom Liganden zum Metall als auch umgekehrt zu induzieren. Der modulare Aufbau der guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA) ermöglicht die Steuerung ihrer Eigenschaften durch Variation der Guanidineinheiten, Substitution der aromatischen Wasserstoffatome sowie Metallkoordination über die Guanidin-Iminstickstoffatome. Durch ihr polyzyklisches heteroaromatisches Grundgerüst ergeben sich für die guanidino-funktionalisierten Phenazine, neben den Guanidin-Iminstickstoffatomen, zwei zusätzliche reaktive Stellen (Abbildung 3-1). Diese eröffnen die Möglichkeit Substituenten an den Stickstoffatomen des Heterozyklus einzuführen oder Metalle daran zu koordinieren.

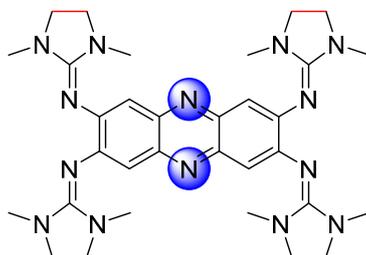


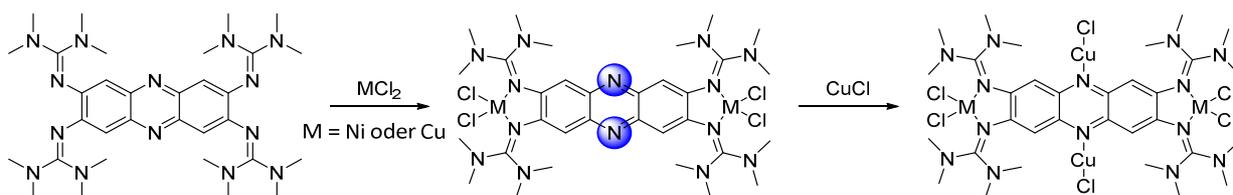
Abbildung 3-1 Die in dieser Arbeit untersuchten GFA-Liganden 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin, kurz ttmgph (schwarz), und 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)phenazin, kurz tdmegph (schwarz und rot).

Zunächst wurden zwei neue GFA-Liganden, 2,3-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)phenazin (**bdmegph**) und 2,3,7,8-Tetrakis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)phenazin (**tdmegph**), synthetisiert und vollständig charakterisiert. Sowohl quantenchemische Rechnungen als auch der Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren mit denen der bereits bekannten GFA-Verbindungen 2,3-Bis(tetramethylguanidino)phenazin (**btmgph**) und 2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin (**ttmgph**) hat gezeigt, dass die Variation der Guanidinogruppen nur geringen Einfluss auf die HOMO und LUMO-Energie hat. So unterscheidet sich die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden der beiden Tetrakisguanidino-Phenazine kaum voneinander, während der Extinktionskoeffizient des neuen GFA tdmegph etwas geringer ist. Das Bisguanidin bdmegph hingegen weist, im Vergleich zu btmgph, eine um 47 nm bathochrom verschobene Absorptionsbande niedrigster Energie auf. Die HOMO-LUMO-Lücke der beiden Verbindungen ist, laut DFT-Rechnung, allerdings fast gleich groß. Im Gegensatz dazu hat die Untersuchung der Fluoreszenzlebensdauern gezeigt, dass diese durch Einschränkung der Flexibilität des Moleküls, etwa durch die „Verbrückung“ der Guanidineinheit oder Metallkomplexierung, deutlich abnehmen.

Die Auswirkung von Umgebungseinflüssen auf die optischen Eigenschaften und somit auch auf die Grenzorbitalenergien von ttmgph wurde mit Hilfe der Matrix-Isolationstechnik untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl im Festkörper als auch in Acetonitril-Lösung die Absorptionsbande niedrigster Energie im Vergleich zum Matrix-Spektrum um ca. 25-30 nm bathochrom verschoben wird. Durch intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper oder mit dem Lösungsmittel wird also die HOMO-LUMO-Lücke, im Vergleich zum nahezu isoliert vorliegenden Teilchen in der Argon-Matrix, verringert.

Der Stokes-Shift ändert sich hingegen durch Lösungsmiteleinflüsse nicht, während er im Festkörper ca. 300 cm^{-1} größer ist.

Um den Einfluss der Metallkoordination an die Guanidinogruppen auf die Grenzorbitalenergien, bzw. die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden dinukleare Komplexe mit Nickel(II) und Kupfer(II) synthetisiert und charakterisiert (Schema 3-1). Dabei stellte sich bei Betrachtung der Absorptionsspektren und unterstützenden TD-DFT-Rechnungen heraus, dass der, zum Teil deutliche, Anstieg des Extinktionskoeffizienten auf LMCT-Prozesse zurückzuführen ist. Durch die Koordination der elektronenarmen Metalle mit d^8 - bzw. d^9 -Konfiguration liegen die besetzten Orbitale, welche am Liganden zentriert sind, energetisch etwas höher als die metallzentrierten besetzten Orbitale. Im Falle des Kupfer(II)-Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ befinden sich die vakanten Metallorbitale energetisch unter denen des Liganden, wodurch LMCT-Prozesse ermöglicht werden. Im Falle des Nickel(II)-Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ liegen die vakanten Metallorbitale etwas über denen des Liganden, wodurch der LMCT-Anteil hier etwas geringer ausfällt, was sich unter anderem im niedrigeren Extinktionskoeffizienten der Verbindung widerspiegelt. Die beiden paramagnetischen Verbindungen wurden außerdem hinsichtlich ihrer magnetischen Kopplung zwischen den beiden Metallzentren untersucht. Dabei zeigten SQUID-Messungen des Komplexes $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$, dass eine schwache (ferromagnetische) Kopplung vorliegt. Für den Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ zeigten die gemessenen ESR-Spektren typische Signale für mononukleare Kupfer(II)-Komplexe, was auch hier für eine geringe magnetische Kopplung zwischen den Spin-Zentren spricht.



Schema 3-1 Durch schrittweise Koordination von zunächst divalentem Kupfer bzw. Nickel und anschließend monovalentem Kupfer werden gemischtvalente bzw. ein hetero-bimetallischer tetranuklearer Komplex erhalten.

Durch Umsetzen dieser dinuklearen Komplexe mit Kupfer(I)-chlorid konnten die zusätzlichen Stickstoffatome des Heterozyklus genutzt werden, um daran ebenfalls Metalle zu koordinieren. Es zeigte sich, dass die, im Vergleich zu den Guanidin-Iminstickstoffatomen weniger lewisbasischen, Phenazin-Stickstoffatome Kupfer(I)-Atome koordinieren können, ohne dass ein Metallaustausch stattfindet (Schema 3-1). So konnten der hetero-bimetallische Komplex $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ bzw. die gemischtvalenten tetranuklearen Koordinationsverbindungen $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ sowie $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{L}))_2]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ oder py) dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Anhand des hetero-bimetallischen Komplexes konnte der Einfluss der Kupfer(I)-Koordination sowohl anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als auch mittels Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2]$ und $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ zeigt, dass sich durch die Koordination der Kupfer(I)-Atome die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen und somit auch die Elektronendichte am Phenazinliganden nur geringfügig ändert. Ebenso konnte bis auf eine geringe Erhöhung des Extinktionskoeffizienten, keine Änderung im Absorptionsspektrum beobachtet werden.

Die gemischtvalenten vierkernigen Kupfer-Komplexe hingegen weisen größere Unterschiede zum dinuklearen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ auf. So halbiert sich der Extinktionskoeffizient der Komplexe $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{L}))_2]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ oder py) durch die trigonal-planare Koordination der $[\text{CuCl}(\text{L})]$ -Fragmente in den Lösungsmitteln Acetonitril und Pyridin, während die Lage der Bande jedoch kaum

beeinflusst wird. Laut den durchgeführten TD-DFT-Rechnungen finden hier, im Gegensatz zum dinuklearen Komplex $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$, keine CT-Prozesse, sondern hauptsächlich $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen statt (Abbildung 3-2).

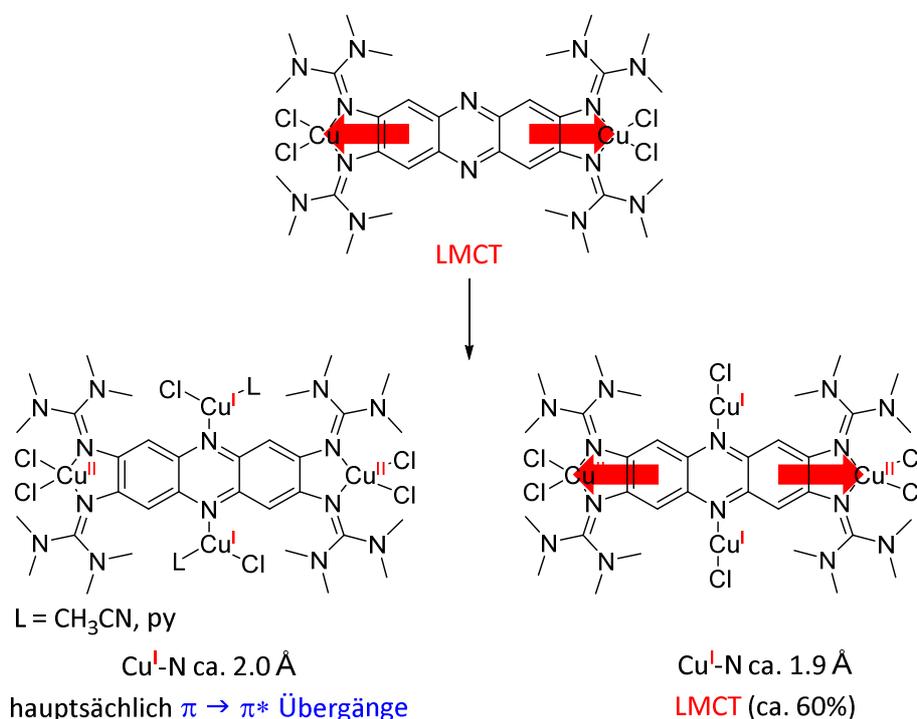


Abbildung 3-2 Gemischtvalente tetranukleare Kupferkomplexe: Bei trigonal-planar koordinierten Kupfer(I)-Atomen tragen laut Rechnung vor allem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge zur Absorption niedrigster Energie bei, während bei linear koordinierten Kupfer(I)-Atomen auch LMCT-Prozesse (symbolisch durch rote Pfeile dargestellt) auftreten.

Koordiniert Kupfer(I)-chlorid ohne zusätzlichen Lösungsmittel-Liganden linear an die Phenazin-Stickstoffatome, wie es in Dichlormethan der Fall ist, wird die Lage der energieärmsten Bande um ca. 40 nm bathochrom verschoben. Die unbesetzten ligandlokalisierten Orbitale dieses Komplexes sind laut Rechnung durch die lineare Koordination von Kupfer(I)-chlorid energetisch abgesenkt, was zur bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande führt. Die Anregung niedrigster Energie dieses Komplexes besteht laut Rechnung zu ca. 60 % aus einem LMCT-Übergang (Abbildung 3-2). Die Koordinationsumgebung der Kupfer(I)-Atome an den Phenazin-Stickstoffatomen bestimmt also, wie groß der Einfluss auf die Grenzorbitalenergien ist und somit den Charakter der elektronischen Anregungen. Der starke Einfluss der Koordinationsstruktur wird auch anhand der Bindungslängen zwischen den Kupfer(I)-Atomen und den Phenazin-Stickstoffatomen deutlich, die bei linearer Koordination deutlich kürzer ist.

Im Vergleich zu den elektronenreichen aromatischen Systemen anderer GFA, stellt Phenazin ein elektronenarmes Grundgerüst dar. So führen die elektronenschiebenden Guanidinogruppen am Phenazin zu einem System, das zunächst weder als Elektronendonator noch als Elektronenakzeptor reagiert. Da nun bereits die Elektronendonator-Eigenschaften des Liganden in bi- und tetranuklearen Koordinationsverbindungen hervorgerufen werden konnten, wurde als nächstes versucht die Energie des LUMO abzusenken, um zu einem Elektronenakzeptor zu gelangen. Dazu wurde ttmgph zunächst mit Benzylbromid-Derivaten zu den entsprechenden Bisguanidinium-Salzen $[\text{ttmgph}+2\text{Bn-R}]\text{Br}_2$ (R = H₅, F₅, *p*-NO₂, *m*-OMe) umgesetzt. Sowohl CV-Messungen als auch DFT-Rechnungen zeigen, dass durch diese Benzylierung der elektronenschiebende Effekt der Guanidinogruppen kompensiert werden kann. Zum einen entspricht das im CV beobachtete Halbstufenpotential von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$

ungefähr dem Wert des unsubstituierten Phenazins und zum anderen liegen die berechneten LUMO-Energien des Bisguanidinium-Salzes und des Phenazins ungefähr auf gleichem Niveau. Durch die anschließende Umsetzung von $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ mit Kupfer(I)-bromid konnte der zweikernige Kupfer(I)-Komplex $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr}_2)]$ erhalten werden, dessen Metallzentren über die beiden Phenazin-Stickstoffatome koordiniert sind. Das Absorptionsspektrum dieses Kupfer(I)-Komplexes unterscheidet sich in der Lage seiner Banden kaum vom Bisguanidinium-Salz $[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$, was für eine schwache Wechselwirkung der Metallzentren mit dem Liganden spricht, obwohl der Extinktionskoeffizient durch die Metallkoordination erhöht wird. Laut TD-DFT-Rechnungen handelt es sich beim energieärmsten Übergang um einen MLCT-Prozess, was die Zunahme der Extinktion erklärt und darüber hinaus zeigt, dass durch die Benzylierung der Guanidinogruppen Elektronenakzeptoreigenschaften hervorgerufen werden (Abbildung 3-3 links).

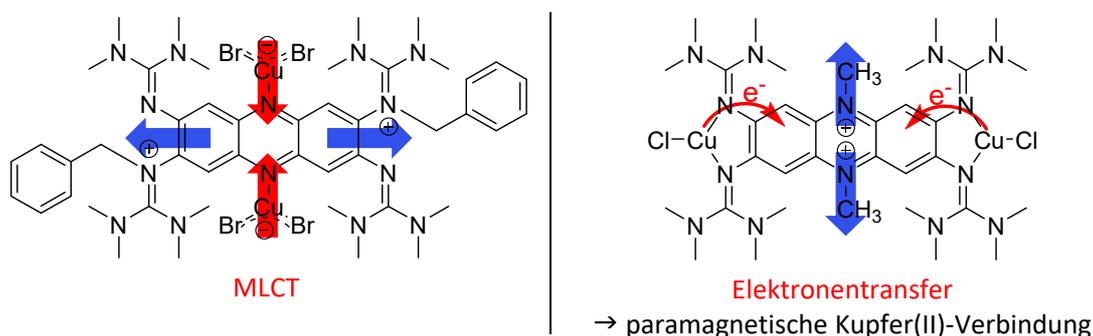


Abbildung 3-3 Links: Benzylierung der Guanidinogruppen und anschließende Kupfer(I)-Koordination an den Phenazin-Stickstoffatomen ermöglicht MLCT-Anregungen. Rechts: Kupfer(I)-Koordination an den Guanidino-Substituenten und anschließende Methylierung der Phenazin-Stickstoffatome induziert einen intramolekularen Elektronentransfer.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden als nächstes statt der Guanidin-Iminstickstoffatome die Phenazin-Stickstoffatome alkyliert. Da die Guanidineinheiten allerdings die lewisbasischsten Stellen des Moleküls darstellen, mussten diese zuvor durch Koordination an elektronenreiche Metalle wie Zink(II) oder Kupfer(I) abgesättigt werden (Abbildung 3-3 rechts). Während der dinukleare Zink(II)-Komplex bei der Umsetzung mit Methyltriflat am Phenazin-Stickstoffatom einfach methyliert wird, wodurch ein monokationischer Komplex erhalten wird, kann der dinukleare Kupfer(I)-Komplex zweifach methyliert werden. Dabei wird eine dunkelblaue, paramagnetische Verbindung erhalten, die mittels Evans-NMR und ESR-Spektroskopie als Kupfer(II)-haltige Verbindung identifiziert werden konnte.

Sowohl die elementaranalytische Zusammensetzung als auch der Vergleich von berechnetem und gemessenem Schwingungsspektrum sprechen dafür, dass ein intramolekularer Elektronentransfer von den Kupfer(I)-Atomen auf das Phenazin-Grundgerüst stattgefunden hat. Bei der Reaktion nehmen die Phenazin-Stickstoffatome das Carbeniumion als Lewisäure auf, während die verbleibende Lewisbase, das Triflat-Anion, als weiterer Ligand den Kupfer(II)-Zustand zusätzlich stabilisieren kann. Hier findet im Prinzip eine Metall-Ligand-Kooperativität statt, wie sie auch in Metallkomplexen, welche in der homogenen Katalyse eingesetzt werden, beobachtet wird. In Zukunft sollten daher geeignete Coliganden und Reaktionsbedingungen gesucht werden, die dazu führen, dass eine solche Bindungsspaltung reversibel abläuft. Anschließend könnten Kupfer(I)-Komplexe der vierfach guanidino-funktionalisierten Phenazine als Katalysatoren für organische Synthesen getestet werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

4.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach Standard-Schlenktechnik unter Argon-Atmosphäre oder in einer *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das an der Schlenk-Linie verwendete Argon wurde zunächst zum Trocknen über eine Säule mit Molekularsieb (Porengröße 4 Å) geleitet, danach mit Hilfe eines beheizten Kupferkatalysators^[170] von Sauerstoffspuren befreit und letztlich mittels einer Phosphorpentoxid-Säule erneut getrocknet. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden entweder unter Argon-Atmosphäre in einem Schlenkrohr gelagert oder in einer *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)* bzw. *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox aufbewahrt und in die jeweiligen Reaktionsgefäße direkt eingewogen.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den Herstellerfirmen (Sigma-Aldrich, Strem Chemicals Inc., Acros Organics, Alfa Aesar und abcr GmbH) erworben.

Lösungsmittel wurden aus einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmitteltrockenanlage entnommen oder bereits trocken und über Molekularsieb gelagert vom Hersteller bezogen. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top erworben. Vor der Verwendung wurden alle Lösungsmittel durch drei bis vier Freeze-Pump-Thaw-Zyklen oder, im Falle von Acetonitril, mittels Ultraschallbad und Vakuum entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) in *J. Young-* bzw. *Normag-* Kolben aufbewahrt.^[171]

4.1.2 Analysemethoden

Elementaranalyse

Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts wurden von den Mitarbeiterinnen des mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem *vario EL* und *vario MICRO cube* Gerät der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit den Geräten *BRUKER Avance DPX 200*, *BRUKER Avance II 400* oder *BRUKER Avance III 600* des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt (25 °C). Für ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente wurden die Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als Sekundärreferenzen genutzt ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ (DMSO-*d*₆), 7.26 (Chloroform-*d*₁), 1.94 (Acetonitril-*d*₃), 5.32 (Dichlormethan-*d*₂), 2.05 (Aceton-*d*₆) und 2.75 ppm (DMF-*d*₆)).^[172] Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Zur Signalzuordnung wurden außerdem 2D-Korrelationsexperimente (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹³C-HSQC) und DEPT-135-NMR-Spektren

gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und die Kopplungskonstante ${}^nJ_{(AB)}$ in Hz (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen A und B). Die Multiplizitäten der NMR-Signale werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multipllett) und Kombinationen daraus abgekürzt.

ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren (9.5 GHz) wurden an einem *BRUKER ESP 300 E* mit einem rechteckigen Resonator im TE_{102} Modus gemessen. Für Messungen bei Temperaturen zwischen 110 – 150 K wurde ein Durchfluss-Kryostat in Verbindung mit einem *Eurotherm (B-VT-2000)* Temperaturregler verwendet. Messungen im Tieftemperaturbereich unter 110 K wurden mit Hilfe eines *Oxford Instruments ESR 900 continuous liquid helium flow* Kryostaten und einem *ITC 4* Temperaturregler aufgenommen. Die Simulation der ESR-Spektren erfolgte mit der Software *XSophe* und *XeprView*.^[166,167]

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an den Geräten *JEOL JMS-700 magnetic sector* (FAB und FD), *BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* (ESI, MALDI, DART) und *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* (ESI) durchgeführt.

Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren von Feststoffen wurden an einem *BioRad Merlin Excalibur FT 3000* FT-IR-Gerät als CsI- oder KBr-Pressling aufgenommen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird in cm^{-1} angegeben. Die Signalstärken werden in v_s = sehr stark (>0.9), s = stark (0.7-0.9), m = (0.2-0.7) und w = schwach (<0.2) relativ zur Bande größter Intensität eingeteilt.

UV/Vis-Spektren

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Varian Cary 5000* UV/Vis-NIR-Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als verdünnte Lösungen (ca. 10^{-5} mol/l) in Quarzglas-Küvetten oder als Feststoff mit Hilfe einer *Praying Mantis*-Einheit in einer BaSO_4 -Matrix vermessen.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzemissionsspektren wurden an einem *Varian Cary Eclipse* Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösung im angegebenen Lösungsmittel in einer Quarzglas-Küvette vermessen, wobei die mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelten Absorptionsmaxima als Anregungswellenlängen dienten. Zur jeweiligen Emissionsbande ist die Anregungswellenlänge angegeben, bei welcher die maximale Emissions-Intensität auftritt.

Quantenausbeute

Quantenausbeuten wurden mit einem *Quantum Master 40* mit Ulbricht Kugel der Firma *PTI* der Arbeitsgruppe Bunz am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg bestimmt. Die Substanzen wurden als verdünnte Lösungen im angegebenen Lösungsmittel in einer Quarzglas-Küvette vermessen. Dabei wurde die Konzentration so gewählt, dass die Absorptionsbande niedrigster Energie eine Absorption von maximal 0.1 besitzt. Für jede Substanz wurde die Messung im jeweiligen Lösungsmittel mindestens dreimal wiederholt und aus den erhaltenen Werten der Mittelwert bestimmt.

Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauern wurden mit einem *PicoQuant FluoTime 100 Compact* Fluoreszenzlebensdauer-Spektrometer der Arbeitsgruppe Herten am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg bestimmt. Die Fluoreszenzanregung wurde mit einer gepulsten 280 nm LED bei 10 MHz Wiederholrate durchgeführt. Die Substanzen wurden als Lösungen des angegebenen Lösungsmittels vermessen und die erhaltenen Daten mit dem Programm *FluoFit* der Firma *PicoQuant* ausgewertet. Setzten sich die erhaltenen Abklingkurven aus mehreren Zerfallsprozessen zusammen wurde die mittlere Lebensdauer mit folgender Gleichung berechnet:

$$\tau = \frac{\sum \tau_n f_n}{\sum f_n} \quad (3)$$

Dabei gibt τ_n die Lebensdauer eines Zerfallsprozesses an und f_n die Gewichtung.

Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Messungen wurden mit einem *EG&G Princeton 273* Potentiostaten aufgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode ein Platinblech verwendet. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode wobei anschließend extern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc^+/Fc) referenziert wurde. Die Substanzen wurden zusammen mit $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ (electrochemical grade $\geq 99.0\%$, Fluka) als Leitsalz ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) im angegebenen Lösungsmittel gelöst ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$) und die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Magnetische Messungen

Magnetische Eigenschaften der Verbindungen wurden mit einem *Quantum Design MPMS-XL 5 (5 T)* SQUID-Magnetometer untersucht. Hierfür wurde sowohl die Temperatur- als auch die Feldabhängigkeit der molaren Suszeptibilität (X_m) der Substanz in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu verhindern, wurde die pulverförmige Probe in eine Gelatinekapsel eingepresst und in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag der Gelatinekapsel und des Probenhalters korrigiert, sowie mit Hilfe der Pascal-Konstanten um den diamagnetischen Anteil der Probe selbst.^[173] Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit Hilfe des Programms *JuX*.^[174]

Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse von Kristallstrukturen wurden geeignete Einkristalle direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschlaufe fixiert. Die Messungen wurden an einem *AXS Kappa CCD* Einkristalldiffraktometer der Firma *NONIUS* mittels monochromatischer Mo-K_α Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 100-120 K durchgeführt. Die gesammelten Daten wurden mit der Software *Denzo-SMN* von *NONIUS* verarbeitet.^[175] Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Berechnungen wurden mit den Programmen *SHELXL* und *SHELXS* aus dem *SHELXT-PLUS* Softwarepaket ausgeführt.^[176-179] Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde die graphische Auswertung der Strukturdaten mit *XPMA* durchgeführt.^[180] Sehr kleine Einkristalle wurden im Strukturanalytischen

Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Hubert Wadepohl an einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* (Cu-K α bzw. Mo-K α Strahlung) Einkristalldiffraktometer vermessen. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurde das Programm *Mercury*^[181] vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)^[182] eingesetzt. Dabei wurden alle anisotropen Schwingungsellipsoide mit einem Wahrscheinlichkeitslevel von 50 % dargestellt. Auf die Anzeige von Wasserstoffatomen wurde, zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Die wichtigsten Messwerte (Kristallsystem, Gitterparameter, R-Indizes, etc.) werden bei der Synthese- bzw. Kristallisationsvorschrift der jeweiligen Verbindung aufgeführt. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim CCDC^[182] unter der angegebenen CCDC-Nr. abgerufen werden.

Matrixisolation

Die Matrixisolationsexperimente erfolgten an einer in der Arbeitsgruppe Himmel aufgebauten Matrixisolationsanlage, wobei zwei Öldiffusionspumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen zur Vakuumzeugung dienen. Matrizen wurden durch die gleichzeitige Kondensation von Argon (Air Liquide, 99.999 %) und der verdampften, organischen Verbindung (typischerweise etwa 30-50 μmol) auf eine tiefgekühlte Rh-beschichtete Spiegelfläche eines Kupferblocks erzeugt. Die Abkühlung des Kupferblocks erfolgt mithilfe eines zweistufigen *Closed-Cycle-Helium-Kryostaten* (VeriCold Technologies GmbH), welcher mit einem Kompressor der Firma Leybold-Heraeus GmbH verbunden ist. Die Aufdampfdauer betrug für Matrizen zur IR-Detektion etwa 20-40 min bzw. 1 min für NIR/Vis-Messungen. IR- und NIR/Vis-Messungen erfolgten mit einem *VERTEX 80v* der Firma BRUKER Optics Corporation mit einer Auflösung von 0.1 cm^{-1} , wobei wahlweise eine Hg-Mitteldrucklampe für den fernen IR-Bereich, ein Siliziumcarbid-Globar für den mittleren IR-Bereich oder eine Halogenlampe für den sichtbaren und nahen IR-Bereich als Strahlenquelle verwendet wurde. Durch eine drehbare Scheibe zwischen der Matrixkammer und dem IR-Gerät kann je nach eingestelltem Spektralbereich entweder ein CaF $_2$ -, CsI- oder Polyethylen-Fenster zur spektroskopischen Analyse der Matrizen verwendet werden. Zur Detektion stand sowohl eine Silizium-Diode ($25000\text{-}9000\text{ cm}^{-1}$), ein MCT-Detektor (HgCdTe, $12000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), ein DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat, $700\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) als auch ein Bolometer ($600\text{-}8\text{ cm}^{-1}$) zur Verfügung. Die Anregung der Matrizen zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren erfolgte über einen Argon-Ionen-Laser *Innova 90C-3* der Firma Coherent Corporation.

4.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Softwarepaket *TURBOMOLE* (bis zur aktuellen Version 7.3) durchgeführt.^[183] Strukturoptimierungen fanden auf einem RI-DFT-Niveau^[184] statt, mit dem Funktional B3-LYP^[185] in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3.^[186] Als Basissätze wurden def2-SV(P) und def2-TZVP verwendet.^[187,188] Die durch Strukturoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen um das Vorliegen eines globalen Energieminimums der Potentialenergiehyperfläche zu bestätigen. Alle adiabatischen Ionisationsenergien wurden aus der Differenz der elektronischen Energie mit Nullpunktsenergiekorrektur der DFT-optimierten Strukturen vor und nach Ionisierung errechnet. TD-DFT-Rechnungen zur Simulation und Interpretation von elektronischen Anregungsspektren wurden ebenfalls auf B3-LYP-D3/def2-TZVP-Niveau berechnet.^[189-191] TD-DFT-Rechnungen mit dem Funktional CAM-B3-LYP^[168,169] und def2-SVP-Basissatz wurden mit dem Softwarepaket ORCA 4.0.1^[192] durchgeführt. In der Regel wurden dafür die 50 niedrigsten Anregungen jeder irreduziblen Darstellung

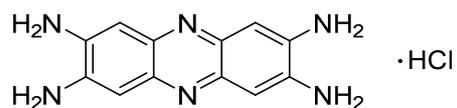
betrachtet. Zur Einbeziehung von Lösungsmittelwechselwirkungen wurde das *conductor like screening model* (COSMO) benutzt.^[193,194] Als Ausgangspunkte für die Strukturoptimierungen wurden vorhandene Kristallstrukturkoordinaten oder mit *GaussView* generierte Strukturen verwendet.^[165] Die Visualisierung von Orbitalgrenzflächen erfolgte mit Hilfe des Programms *IBOView*.^[195,196]

4.2 Synthesevorschriften

Inhalt dieses Kapitels

4.2.1	Synthese von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin-Hydrochlorid	86
4.2.2	Synthese von ttmgph.....	87
4.2.3	Synthese von tdmegph.....	89
4.2.4	Synthese von bdmegph	92
4.2.5	Synthese von [ttmgph(NiCl ₂) ₂].....	94
4.2.6	Synthese von [btmgph(NiCl ₂)]	96
4.2.7	Synthese von [ttmgph(NiCl ₂) ₂ (CuCl(CH ₃ CN)) ₂].....	98
4.2.8	Kristallisation des Koordinationspolymers [ttmgph(NiCl ₂) ₂ (CuCl) ₂] _n	99
4.2.9	Synthese von [ttmgph(CuCl ₂) ₂].....	100
4.2.10	Kristallisation von [ttmgph(Cu(OAc) ₂) ₂].....	101
4.2.11	Kristallisation von [ttmgph(CuBr ₂) ₂]	101
4.2.12	Kristallisation von [ttmgph2Cl(CuBr ₂) ₂]	102
4.2.13	Kristallisation von [ttmgph(CuBr ₂) ₂ (CuBr) ₂] _n Koordinationspolymer A.....	102
4.2.14	Kristallisation von [ttmgph(CuBr ₂) ₂ (CuBr) ₂] _n Koordinationspolymer B.....	103
4.2.15	Synthese von [ttmgph(CuCl ₂) ₂ (CuCl) ₂] bzw. [ttmgph(CuCl ₂) ₂ (CuCl) ₂] _n	104
4.2.16	Kristallisation von [ttmgph(CuCl ₂) ₂ (CuCl(CH ₃ CN)) ₂].....	106
4.2.17	Kristallisation von [ttmgph(CuCl ₂) ₂ (CuCl(py)) ₂]	106
4.2.18	Synthese der Bisguanidiniumsalze [ttmgph+2Bn-R]Br ₂	107
4.2.18.1	Allgemeine Versuchsvorschrift.....	107
4.2.18.2	[ttmgph+2Bn]Br ₂	107
4.2.18.3	[ttmgph+2(p-NO ₂ Bn)]Br ₂	109
4.2.18.4	[ttmgph+2(F ₅ Bn)]Br ₂	111
4.2.18.5	[ttmgph+2(m-MeOBn)]Br ₂	113
4.2.18.6	[btmgph+Bn]Br	115
4.2.19	Synthese von [(ttmgph+2Bn)(CuBr) ₂]Br ₂	117
4.2.20	Synthese von [ttmgph(CuCl) ₂]	119
4.2.21	Synthese von [tdmegph(CuCl) ₂]	121
4.2.22	Synthese von [2Me+ttmgph(CuCl(OTf)) ₂].....	123
4.2.23	Synthese von [2Me+tdmegph(CuCl(OTf)) ₂].....	124
4.2.24	Synthese von [ttmgph(ZnCl ₂) ₂]	125
4.2.25	Synthese von [Me+ttmgph(ZnCl ₂) ₂]OTf.....	127

4.2.1 Synthese von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin-Hydrochlorid

Ansatz:

1,2,4,5-Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid	1.50 g	5.28 mmol	1 Äq.
Natriumacetat	3.03 g	37.0 mmol	7 Äq.
Wasser	40 ml		

Durchführung:

In einem Dreihalskolben werden 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid und Natriumacetat in Wasser suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 5 h unter Rückfluss erhitzt und währenddessen Luft durch die Suspension geleitet. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung fällt ein dunkelvioletter Feststoff aus, der durch Filtration abgetrennt und anschließend mit ca. 10 ml kaltem Wasser gewaschen wird. Nach Trocknen unter Vakuum wird das Produkt als dunkelvioletteres Pulver (Ausbeute 88 %) erhalten.

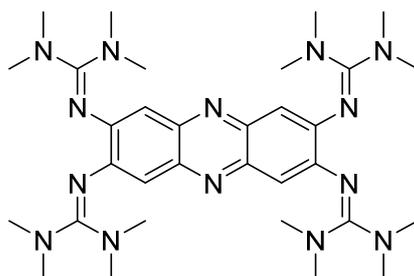
Elementaranalyse ($C_{12}H_{12}N_6 \cdot HCl$, $MW = 276.73 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 52.08 %	H: 4.74 %	N: 30.37 %	Cl: 12.81 %
gef.:	C: 51.63 %	H: 4.47 %	N: 30.02 %	

 $^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz):

δ (DMSO- d_6) = 6.31 (s, 8 H, NH_2), 6.89 (s, 4 H, CH_{arom}) ppm.

4.2.2 Synthese von ttmgph

Ansatz:

Tetramethylharnstoff ($d = 0.968 \text{ g/cm}^3$)	745 μl	7.14 mmol	7 Äq.
Oxalylchlorid ($d = 1.50 \text{ g/cm}^3$)	3.02 ml	35.7 mmol	35 Äq.
Chloroform	8 ml		
2,3,7,8-Tetraaminophenazin-Hydrochlorid	301 mg	1.02 mmol	1 Äq.
Chlor- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylformamidiniumchlorid	ca. 1.22 g	7.14 mmol	7 Äq.
Triethylamin ($d = 0.730 \text{ g/cm}^3$)	1.27 ml	9.18 mmol	9 Äq.
Acetonitril	16 ml		

Durchführung:

Tetramethylharnstoff wird in Chloroform vorgelegt und Oxalylchlorid langsam zugetropft. Das hellgelbe Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende gelbliche Feststoff dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird ein farbloser Feststoff erhalten, der ohne weitere Analytik direkt zur weiteren Synthese eingesetzt wird.

Das zuvor hergestellte Chlor-*N,N,N',N'*-tetramethylformamidiniumchlorid wird in 8 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin-Hydrochlorid in 8 ml Acetonitril getropft. Triethylamin wird zuletzt, ebenfalls bei Raumtemperatur, langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Es wird bei Raumtemperatur für mindestens eineinhalb Tage gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Wasser gelöst und mit 3-4 ml 25 %iger Natronlauge versetzt, sodass das Produkt ausfällt. Es wird dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird als orangefarbenen Feststoff erhalten (Ausbeute 79 %).

Durch Umkristallisation aus Toluol kann elementaranalysenreines ttmgph (Ausbeute 58 %) erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{14}$, $MW = 632.87 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 60.73 %	H: 8.28 %	N: 30.99 %
gef.:	C: 60.64 %	H: 8.19 %	N: 30.81 %

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Chloroform-d₁) = 2.75 (s, 48 H, CH₃), 6.93 (s, 4 H, CH_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (150.90 MHz):

δ (Chloroform-d₁) = 39.71 (CH₃), 113.69 (CH_{arom}), 140.69 (C_{q,arom}), 160.23 (C_{q,guan}) ppm. Ein aromatisches quartäres C-Atom konnte nicht detektiert werden.

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.17 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 220 ($3.67 \cdot 10^4$), 307 ($5.97 \cdot 10^4$), 481 ($3.76 \cdot 10^4$) nm.

Quantenausbeute:

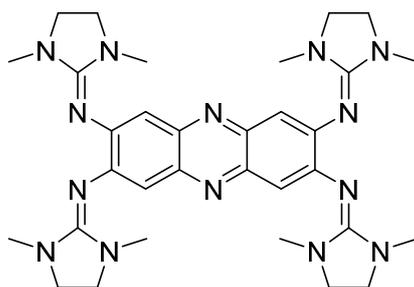
Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) = 0.22

Fluoreszenzlebensdauer:

τ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$) = 4.62 ns ($\tau_1 = 2.17 \text{ ns}$, $f_1 = 0.48$; $\tau_2 = 6.91 \text{ ns}$, $f_2 = 0.52$).

τ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) = 4.684 ns ($\tau_1 = 2.887 \text{ ns}$, $f_1 = 0.56$; $\tau_2 = 7.043 \text{ ns}$, $f_2 = 0.44$).

4.2.3 Synthese von tdmegph

Ansatz:

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (d = 1.058 g/cm ³)	682 µl	5.96 mmol	7 Äq.
Oxalylchlorid (d = 1.50 g/cm ³)	2.52 ml	29.8 mmol	35 Äq.
Chloroform	10 ml		
1,2,4,5-Tetraaminophenazin-hydrochlorid	251 mg	851 µmol	1 Äq.
2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid	ca. 1.02 g	5.96 mmol	7 Äq.
Triethylamin (d = 0.730 g/cm ³)	1.06 ml	7.66 mmol	9 Äq.
Acetonitril	20 ml		

Durchführung:

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wird in Chloroform vorgelegt und Oxalylchlorid langsam zugetropft. Das gelbliche Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende gelbliche Feststoff dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird ein beiger Feststoff erhalten, der ohne weitere Analytik direkt zur weiteren Synthese eingesetzt wird.

Das zuvor hergestellte Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid wird in 10 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 2,3,7,8-Tetraaminophenazin-Hydrochlorid in 10 ml Acetonitril getropft. Triethylamin wird zuletzt, ebenfalls bei Raumtemperatur, langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Es wird bei Raumtemperatur für mindestens eineinhalb Tage gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Wasser gelöst und mit 3-4 ml 25 %iger Natronlauge versetzt, sodass das Produkt ausfällt. Es wird dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird als orangefarbener Feststoff erhalten (Ausbeute 71 %).

Durch Umkristallisation aus Acetonitril kann elementaranalysenreines tdmegph isoliert werden.

Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse konnten aus Acetonitril erhalten werden.

Elementaranalyse (C₃₂H₄₄N₁₄, MW = 624.80 g mol⁻¹):

ber.:	C: 61.52 %	H: 7.10 %	N: 31.39 %
gef.:	C: 60.49 %	H: 7.10 %	N: 30.64 %

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

δ (Acetonitril- d_3) = 2.63 (s, 24 H, CH_3), 3.26 (s, 16 H, CH_2), 6.98 (s, 4 H, CH_{arom}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 34.79 (CH_3), 48.97 (CH_2), 114.89 (CH_{arom}) ppm. Die quartären C-Atome konnten nicht detektiert werden.

MS (ESI $^+$):

m/z = 313.51 ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$, 31.43 %), 625.50 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 88.29 %).

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2931 (w), 2856 (m), 1624 (vs), 1482 (m), 1431 (vs), 1399 (m), 1351 (m), 1283 (m), 1245 (m), 1220 (m), 1181 (m), 1160 (m), 1077 (w), 1035 (s), 972 (m), 921 (m), 877 (m), 795 (w), 743 (w), 727 (w), 712 (m), 586 (w), 561 (w), 450 (w) cm^{-1} .

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 304 ($3.58 \cdot 10^4$), 482 ($2.65 \cdot 10^4$) nm.

Dichlormethan ($c = 9.60 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 307 ($5.47 \cdot 10^4$), 484 ($3.88 \cdot 10^4$) nm.

THF ($c = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 301 ($8.11 \cdot 10^4$), 472 ($5.48 \cdot 10^4$) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 428 \text{ nm}$) = 564 nm.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Dichlormethan, $\lambda_{\text{exc}} = 484 \text{ nm}$) = 552 nm.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 472 \text{ nm}$) = 530 nm.

Quantenausbeute:

Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) = 0.14

Φ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) = 0.33

Fluoreszenzlebensdauer:

τ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$) = 2.61 ns.

τ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) = 2.60 ns.

τ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$) = 2.33 ns.

τ (THF, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) = 2.31 ns.

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$, auf Fc^+/Fc referenziert):

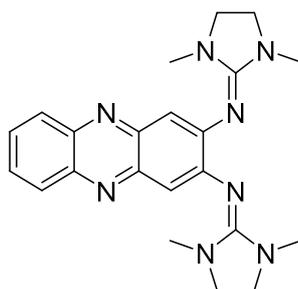
$$E_{\text{ox},1} = -0.14 \text{ V} \quad E_{\text{ox},2} = +0.30 \text{ V} \quad E_{\text{ox},3} = +0.80 \text{ V}$$

$$E_{\text{red},1} = -0.20 \text{ V} \quad E_{\text{red},2} = +0.02 \text{ V}$$

Kristallstrukturdaten:

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_{14} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$: $M_r = 706.92$, $0.80 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 8.8190(18) \text{ \AA}$, $b = 14.776(3) \text{ \AA}$, $c = 14.226(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91.84(3)^\circ$, $V = 1852.8(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.267 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.99$ to 30.11° , gemessene Reflexe 10324, unabh. 5410, $R_{\text{int}} = 0.0533$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0518$, $wR_2 = 0.1225$.

4.2.4 Synthese von bdmegph

Ansatz:

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (d = 1.058 g/cm ³)	460 µl	4.28 mmol	3 Äq.
Oxalylchlorid (d = 1.50 g/cm ³)	1.84 ml	21.4 mmol	15 Äq.
Chloroform	10 ml		
1,2-Diaminophenazin	300 mg	1.43 mmol	1 Äq.
2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid	ca. 724 mg	4.28 mmol	3 Äq.
Triethylamin (d = 0.730 g/cm ³)	1.00 ml	7.15 mmol	5 Äq.
Acetonitril	15 ml		

Durchführung:

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wird in Chloroform vorgelegt und Oxalylchlorid langsam zugetropft. Das hellgelbe Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende gelbliche Feststoff dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird ein beiger Feststoff erhalten, der ohne weitere Analytik direkt zur weiteren Synthese eingesetzt wird.

Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-imidazoliumchlorid wird in 10 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Suspension von Diaminophenazin in 5 ml Acetonitril getropft. Triethylamin wird zuletzt langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Es wird bei Raumtemperatur für 24 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in mit 10 %iger Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und mit 3-4 ml 25 %iger Natronlauge versetzt, sodass das Produkt ausfällt. Es wird dreimal mit je 70 ml Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird als orangefarbener Feststoff erhalten (Ausbeute 93 %).

Durch Umkristallisation aus Acetonitril kann bdmegph elementaranalysenrein dargestellt werden.

Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse konnten aus Acetonitril erhalten werden.

Elementaranalyse (C₂₂H₂₆N₈, MW = 402.51 g mol⁻¹):

ber.:	C: 65.65 %	H: 6.51 %	N: 27.84 %
gef.:	C: 64.77 %	H: 6.41 %	N: 27.02 %

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 2.67 (s, 12 H, CH_3), 3.33 (s, 8 H, CH_2), 7.07 (s, 2 H, CH_{arom}) 7.59 (q, $J = 3.33$ Hz, 2 H, CH_{arom}) 7.95 (q, $J = 3.43$ Hz, 2 H, CH_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 34.59 (CH_3), 48.79(CH_2), 113.46 (CH_{arom}), 128.06 (CH_{arom}), 129.42 (CH_{arom}), 142.32 (C_q), 144.22 (C_q), 153.19 (C_q), 156.36 (C_q) ppm.

MS (DART):

$m/z = 403.23506$ ($[M+H]^+$, 100 %).

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2930$ (w), 2852 (m), 1653 (vs), 1577 (s), 1497 (m), 1477 (s), 1436 (vs), 1395 (m), 1356 (m), 1283 (m), 1244 (m), 1211 (m), 1159 (m), 1133 (m), 1078 (m), 1032 (s), 971 (m), 896 (m), 869 (m), 802 (m), 753 (m), 726 (m), 709 (m), 673 (w), 631 (w), 611 (w), 589 (m), 565 (w), 547 (w), 505 (w), 493 (w), 481 (w), 447 (w) cm^{-1} .

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.09 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} , $d = 1$ cm):

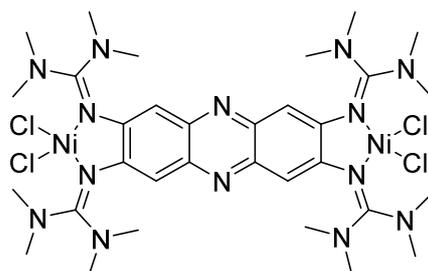
$\lambda_{max} (\epsilon / L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 273 (5.06 \cdot 10^4)$, 440 ($2.65 \cdot 10^4$) nm.

Fluoreszenz:

λ_{max}^{em} (Acetonitril, $\lambda_{exc} = 440$ nm) = 596 nm.

Kristallstrukturdaten:

$C_{22}H_{26}N_8$: $M_r = 402.51$, $0.35 \times 0.30 \times 0.30$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 12.767(3)$ Å, $b = 10.481(2)$ Å, $c = 15.798(3)$ Å, $\beta = 105.37(3)^\circ$, $V = 2038.4(7)$ Å³, $Z = 4$, $d_{calc} = 1.312$ Mg m⁻³, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 100$ K, θ_{range} 2.36 to 29.13 °, gemessene Reflexe 10744, unabh. 5474, $R_{int} = 0.0404$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0587$, $wR_2 = 0.1667$.

4.2.5 Synthese von [ttmgph(NiCl₂)₂]Ansatz:

ttmgph	102 mg	161 μmol	1 Äq.
Nickel(II)-chlorid · DME	70.0 mg	319 μmol	2 Äq.
Aceton	9 ml		

Durchführung:

Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von ttmgph in 7 ml Aceton wird zu einer ebenfalls $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Suspension von Nickel(II)-chlorid · DME in 2 ml Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in ca. 2 ml Dichlormethan gelöst und diese Lösung mit 4 ml Diethylether überschichtet. Die Lösung wird über Nacht auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wodurch das Produkt kristallisiert. Der gelbe kristalline Feststoff wird mittels Filtration abgetrennt und dreimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen bevor er im Vakuum getrocknet wird. Das elementaranalysenreine Produkt wird als gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 97 mg, 67 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_{14}\text{Ni}_2$, $MW = 892.05\text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 43.09 %	H: 5.88 %	N: 21.98 %	Cl: 15.90 %	Ni: 13.16 %
gef.:	C: 43.68 %	H: 6.29 %	N: 22.25 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 9.06 (s, CH_{arom}), 51.90 (bs, CH_3) ppm.

δ (Dichlormethan- d_2) = 9.92 (s, CH_{arom}), 51.83 (bs, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 417.48, 640.55 ppm.

δ (Dichlormethan- d_2) = -317.47, 26.78, 224.31, 417.53, 507.24 ppm.

MS (FAB⁺, NPOE-Matrix):

$m/z = 890.2\text{ [M]}^+$, 855.21 [M-Cl]^+ .

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2935\text{ (w)}$, 2892 (w) , 1570 (s) , 1518 (s) , 1453 (vs) , 1405 (vs) , 1325 (m) , 1263 (m) , 1233 (m) , 1197 (s) , 1162 (m) , 1064 (w) , 1035 (s) , 959 (w) , 905 (m) , 859 (m) , 812 (m) , 791 (w) , 736 (w) , 715 (w) , 699 (w) , 613 (m) , 506 (w) , $488\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 228 (3.85 \cdot 10^4), 316 (6.06 \cdot 10^4), \text{ ca. } 468 (\text{Schulter}, 3.34 \cdot 10^4), 495 (5.15 \cdot 10^4) \text{ nm.}$

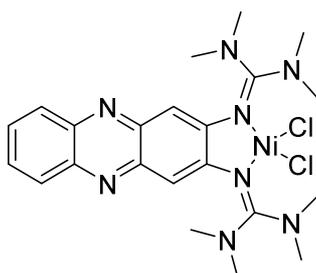
SQUID (TIP = $0 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$; 0.6 % paramagnetische Verunreinigung):

$J_{\text{Ni-Ni}} = +1.534 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.073$, $D_1 = D_2 = 11.917 \text{ cm}^{-1}$, $E/D_1 = E/D_2 = 2.091$.

Kristallstrukturdaten:

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_{14}\text{Ni}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$: $M_r = 974.20$, $0.35 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/n$, $a = 10.613(2) \text{ \AA}$, $b = 10.551(2) \text{ \AA}$, $c = 20.871(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.99(3)^\circ$, $V = 2286.1(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.415 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.00 \text{ to } 30.00^\circ$, gemessene Reflexe 13101, unabh. 6655, $R_{\text{int}} = 0.0299$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0357$, $wR_2 = 0.0860$. CCDC Nr.: 1845743

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_{14}\text{Ni}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $M_r = 977.02$, $0.5 \times 0.35 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C 2/c$, $a = 36.145(7) \text{ \AA}$, $b = 10.531(2) \text{ \AA}$, $c = 26.988(5) \text{ \AA}$, $\beta = 120.24(3)^\circ$, $V = 8875(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.462 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.04 \text{ to } 30.13^\circ$, gemessene Reflexe 13038, unabh. 8348, $R_{\text{int}} = 0.1086$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0536$, $wR_2 = 0.1285$.

4.2.6 Synthese von [btmgph(NiCl₂)]Ansatz:

btmgph	27.3 mg	67.2 μmol	1 Äq.
Nickel(II)-chlorid · DME	14.8 mg	67.2 μmol	1 Äq.
Aceton	5 ml		

Durchführung:

Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von btmgph in 3 ml Aceton wird zu einer ebenfalls $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Suspension von Nickel(II)-chlorid · DME in 2 ml Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bevor auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in ca. 1 ml Acetonitril gelöst und diese Lösung über Nacht auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wodurch das Produkt kristallisiert. Der gelbe kristalline Feststoff wird filtriert und dreimal mit je 1 ml *n*-Hexan gewaschen bevor er im Vakuum getrocknet wird. Das elementaranalysenreine Produkt wird als gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 20 mg, 56 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ni}$, $\text{MW} = 536.13\text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 49.29 %	H: 5.64 %	N: 20.90 %	Cl: 13.22 %	Ni: 10.95 %
gef.:	C: 48.60 %	H: 5.97 %	N: 20.86 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-*d*₃) = 5.43 (s, CH_{arom}), 5.60 (s, CH_{arom}), 12.33 (s, CH_{arom}), 53.02 (bs, CH_3) ppm.

MS (FAB⁺, NPOE-Matrix):

$m/z = 536.1$ [M]⁺, 499.1 [$\text{M}-\text{Cl}$]⁺, 463.1 [$\text{M}-2\text{Cl}$]⁺.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3058$ (w), 3011 (w), 2937 (m), 2796 (w), 1576 (vs), 1528 (vs), 1510 (vs), 1453 (vs), 1420 (vs), 1405 (vs), 1338 (vs), 1247 (m), 1233 (m), 1211 (m), 1189 (s), 1165 (m), 1131 (m), 1064 (m), 1037 (s), 948 (m), 921 (w), 896 (m), 864 (m), 842 (m), 818 (m), 795 (m), 752 (m), 732 (m), 618 (m), 605 (s), 529 (w), 487 (m) cm^{-1} .

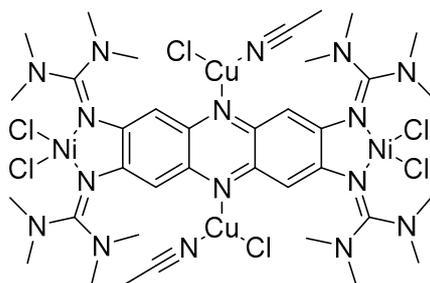
UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.34 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, $d = 1\text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}) = 228 (2.58 \cdot 10^4)$, 286 ($3.31 \cdot 10^4$), 449 ($1.62 \cdot 10^4$) nm.

Kristallstrukturdaten:

$C_{22}H_{30}Cl_2N_8Ni \cdot CH_3CN$: $M_r = 577.20$, $0.5 \times 0.4 \times 0.35 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P 2_1$, $a = 10.592(2) \text{ \AA}$, $b = 22.989(5) \text{ \AA}$, $c = 22.638(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.46(3)^\circ$, $V = 5512.2(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.391 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.77$ to 29.50° , gemessene Reflexe 30351, unabh. 29064, $R_{\text{int}} = 0.0610$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0648$, $wR_2 = 0.1456$. CCDC Nr.: 1845744

4.2.7 Synthese von $[\text{ttmgph}(\text{NiCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ Ansatz:

ttmgph(NiCl ₂) ₂	80.0 mg	89.7 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-chlorid	17.8 mg	180 μmol	2 Äq.
Dichlormethan	9 ml		

Durchführung:

ttmgph(NiCl₂)₂ wird in 9 ml Dichlormethan gelöst, bevor Kupfer(I)-chlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt wird. Das Lösungsmittel der tief violetten Lösung wird unter Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff erneut in 3 ml Acetonitril gelöst. Die rote Lösung wird filtriert und anschließend mit 10 ml Diethylether mittels Diffusion überschichtet. Nach drei Tagen wird ein kristallines Produkt erhalten, das durch Filtration abgetrennt wird. Der violette Feststoff wird dreimal mit je 2 ml Diethylether sowie dreimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als kristalliner violetter Feststoff erhalten (Ausbeute: 35.5 mg, 34 %).

Elementaranalyse (C₃₆H₅₈Cl₆Cu₂N₁₆Ni₂, MW = 1172.15 g mol⁻¹):

ber.:	C: 36.89 %	H: 4.99 %	N: 19.12 %	Cl: 18.15 %	Cu: 10.84 %	Ni: 10.01 %
gef.:	C: 36.80 %	H: 5.17 %	N: 19.12 %			

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 9.49 (s, CH_{arom}), 51.07 (s, CH₃) ppm.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3013 (w), 2928 (w), 2894 (w), 2798 (w), 1580 (s), 1577 (s), 1551 (m), 1517 (s), 1491 (m), 1455 (vs), 1418 (s), 1403 (vs), 1373 (m), 1327 (s), 1317 (s), 1266 (m), 1212 (s), 1201 (m), 1166 (m), 1151 (m), 1111 (w), 1065 (w), 1036 (m), 1029 (m), 973 (w), 927 (w), 906 (w), 841 (m), 815 (m), 794 (w), 737 (m), 709 (m), 698 (w), 613 (m), 525 (w), 474 (w), 458 (w) cm⁻¹.

UV/Vis:

Dichlormethan (c = 1.07 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm):

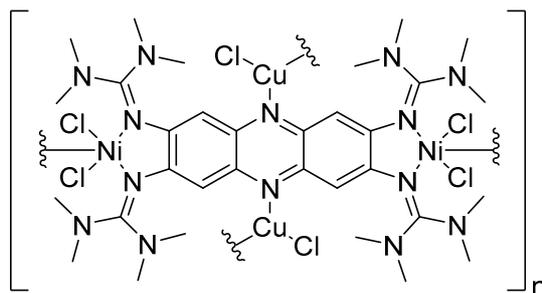
λ_{max} (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 226 (6.66 · 10⁴), 317 (7.83 · 10⁴), 494 (6.60 · 10⁴) nm.

Acetonitril (c = 1.00 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 226 (6.65 · 10⁴), 317 (8.16 · 10⁴), 470 (Schulter) (3.96 · 10⁴), 494 (6.75 · 10⁴), 563 (1.97 · 10³) nm.

Kristallstrukturdaten:

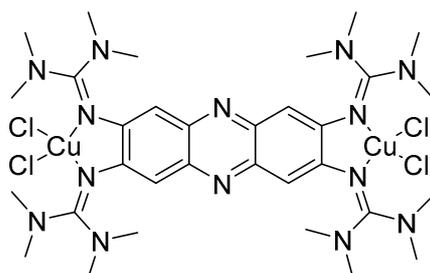
$C_{36}H_{58}Cl_6Cu_2N_{16}Ni_2$: $M_r = 1172.18$, $0.132 \times 0.106 \times 0.054 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 122.4307(2) \text{ \AA}$, $b = 13.47874(19) \text{ \AA}$, $c = 15.9132(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106.7608(19)^\circ$, $V = 2552.99(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.525 \text{ Mg m}^{-3}$, Cu- K_α Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.283 \text{ to } 32.402^\circ$. gemessene Reflexe 78702, unabh. 8896, $R_{\text{int}} = 0.0715$. finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0428$, $wR_2 = 0.0844$. CCDC Nr.: 1845739

4.2.8 Kristallisation des Koordinationspolymers $[ttmgph(NiCl_2)_2(CuCl)_2]_n$ 

Die Dichlormethan-Lösung aus der *Synthese von* $[ttmgph(NiCl_2)_2(CuCl(CH_3CN))_2]$ wird filtriert und mit ca. 10 ml Diethylether überschichtet. Das violette, kristalline Produkt wird in Form roter Plättchen erhalten.

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{52}Cl_6Cu_2N_{14}Ni_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$: $M_r = 1344.85$, $0.120 \times 0.050 \times 0.028 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $I 2/a$, $a = 15.9772(6) \text{ \AA}$, $b = 14.4369(6) \text{ \AA}$, $c = 25.2445(12) \text{ \AA}$, $\beta = 105.453(5)^\circ$, $V = 5612.4(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.592 \text{ Mg m}^{-3}$, Cu- K_α Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 3.560 \text{ to } 67.534^\circ$. gemessene Reflexe 66828, unabh. 5035, $R_{\text{int}} = 0.1055$. finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0709$, $wR_2 = 0.1662$.

4.2.9 Synthese von [ttmgph(CuCl₂)₂]Ansatz:

ttmgph	103 mg	163 μmol	1 Äq.
Kupfer(II)-chlorid	40.6 mg	302 μmol	1.85 Äq.
Acetonitril	4 ml		
Diethylether	10 ml		

Durchführung:

Kupfer(II)-chlorid wird in 4 ml Acetonitril suspendiert und anschließend zu einer Suspension von ttmgph in 10 ml Diethylether gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der entstandene Niederschlag dreimal mit ca. 3 ml Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als braunes Pulver erhalten (Ausbeute: 85 mg, 58 %).

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂Cl₄Cu₂N₁₄, MW = 901.76 g mol⁻¹):

ber.:	C: 42.62 %	H: 5.81 %	N: 21.75 %	Cl: 15.72 %	Cu: 14.09 %
gef.:	C: 42.65 %	H: 6.52 %	N: 21.27 %		

ESR:

Dichlormethan (RT, $\nu = 9.63795$ GHz):

$g = 2.120$.

Feststoff (RT, 9.638289 GHz):

$g_1 = 2.216$, $g_2 = 2.096$, $g_3 = 2.057$.

IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2932$ (w), 1582 (m), 1512 (s), 1455 (vs), 1417 (m), 1400 (vs), 1319 (s), 1264 (m), 1230 (m), 1203 (m), 1164 (m), 1140 (w), 1063 (w), 1036 (m), 962 (w), 904 (w), 851 (w), 813 (m), 795 (w), 736 (w), 610 (m), 503 (w), 491 (w) cm⁻¹.

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.10 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $d = 1$ cm):

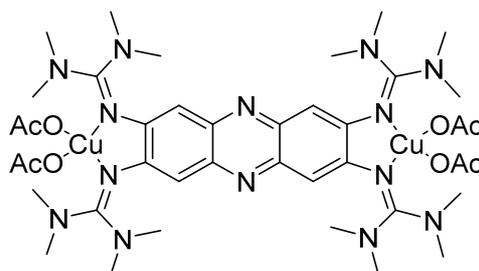
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 229 (8.73 \cdot 10^4)$, 318 ($1.23 \cdot 10^5$), 460 ($5.66 \cdot 10^4$), 490 ($1.15 \cdot 10^5$) nm.

Dichlormethan ($c = 1.02 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 239 (5.22 \cdot 10^4)$, 318 ($9.36 \cdot 10^4$), 462 ($3.90 \cdot 10^4$), 492 ($8.13 \cdot 10^4$), 570 ($1.91 \cdot 10^4$) nm.

Kristallstrukturdaten:

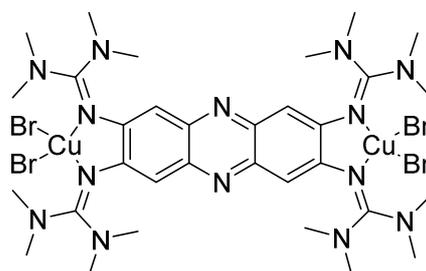
$C_{32}H_{52}Cl_4Cu_2N_{14} \cdot 3 CH_2Cl_2$: $M_r = 1156.53$, $0.241 \times 0.150 \times 0.055 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C 2/c$, $a = 32.8999(4) \text{ \AA}$, $b = 14.17669(13) \text{ \AA}$, $c = 24.7543(3) \text{ \AA}$, $\beta = 112.0818(14)^\circ$, $V = 10698.8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.436 \text{ Mg m}^{-3}$, Cu- K_α Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 3.008$ to 30.508° , gemessene Reflexe 133467, unabh. 16336, $R_{\text{int}} = 0.0546$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0409$, $wR_2 = 0.0997$.
CCDC Nr.: 1845737

4.2.10 Kristallisation von [ttmgph(Cu(OAc)₂)₂]

22.4 mg (123 μmol) Kupfer(II)-acetat wird mit 40 mg (63.2 μmol) ttmgph in 4 ml THF für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der grüne Niederschlag wird anschließend durch Filtration abgetrennt und mit 6 ml *n*-Hexan und 4 ml Toluol gewaschen. Durch Trocknen im Vakuum wird ein grün-brauner Feststoff erhalten, der in Acetonitril gelöst und anschließend bei -20°C gelagert wird. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden in Form von grün-metallischen Würfeln erhalten.

Kristallstrukturdaten:

$C_{44}H_{70}Cu_2N_{16}O_8 \cdot 2 CH_3CN$: $M_r = 1160.35$, $0.40 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C 2/c$, $a = 35.460(7) \text{ \AA}$, $b = 11.777(2) \text{ \AA}$, $c = 17.751(4) \text{ \AA}$, $\beta = 119.13(3)^\circ$, $V = 6476(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.190 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.85$ to 30.09° , gemessene Reflexe 53204, unabh. 9491, $R_{\text{int}} = 0.0721$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0466$, $wR_2 = 0.1009$.

4.2.11 Kristallisation von [ttmgph(CuBr₂)₂]

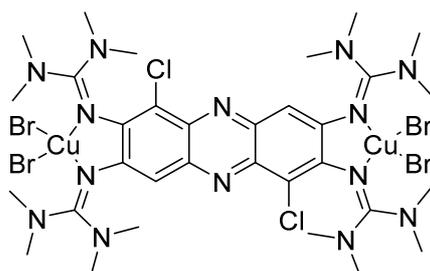
27.5 mg (123 μmol) Kupfer(II)-bromid wird mit 40 mg (63.2 μmol) ttmgph in 5 ml THF versetzt. Die dunkelgrüne Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelviolett färbt. Durch Filtration kann ein grüner Feststoff erhalten werden, der mit 6 ml kaltem THF (0°C), 6 ml *n*-Hexan und 6 ml Toluol gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet wird. Zur

Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden aus Acetonitril in Form schwarzer Würfel erhalten.

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{52}Br_4Cu_2N_{14} \cdot \frac{3}{4} CH_3CN$: $M_r = 1110.39$, $0.50 \times 0.35 \times 0.35 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$, $a = 24.846(5) \text{ \AA}$, $b = 14.352(3) \text{ \AA}$, $c = 26.532(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$, $V = 9461(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.559 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.25$ to 30.15° , gemessene Reflexe 170739, unabh. 13897, $R_{\text{int}} = 0.0785$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0701$, $wR_2 = 0.1795$.

4.2.12 Kristallisation von $[ttmgph_2Cl(CuBr_2)_2]$

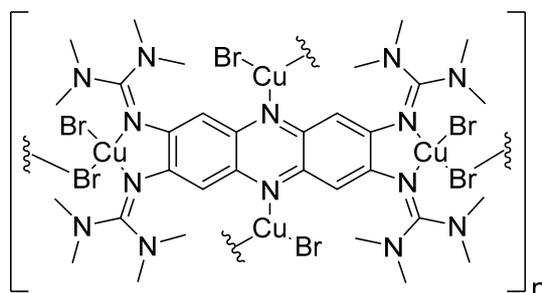


27.5 mg (123 μmol) Kupfer(II)-acetat wird mit 40 mg (63.2 μmol) ttmgph in 4.5 ml Dichlormethan für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote bis violette Lösung wurde filtriert, anschließend mit ca. 5 ml Diethylether überschichtet und bei -20°C aufbewahrt. Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden in Form schwarzer Plättchen erhalten.

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{50}Br_4Cl_2Cu_2N_{14} \cdot 5.8 CH_2Cl_2$: $M_r = 1641.05$, $0.40 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.396(3) \text{ \AA}$, $b = 11.436(2) \text{ \AA}$, $c = 22.329(5) \text{ \AA}$, $\beta = 95.28(3)^\circ$, $V = 3151.9(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.729 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.43$ to 28.50° , gemessene Reflexe 63291, unabh. 7985, $R_{\text{int}} = 0.1064$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0786$, $wR_2 = 0.1997$.

4.2.13 Kristallisation von $[ttmgph(CuBr_2)_2(CuBr)_2]_n$ Koordinationspolymer A



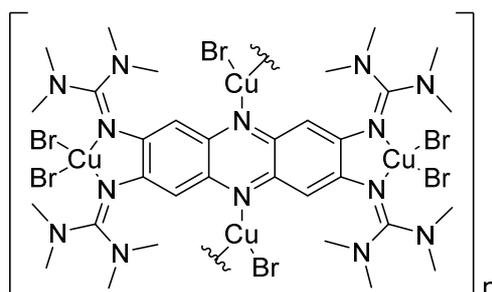
80.0 mg ttmgph und 56.0 mg Kupfer(II)-bromid werden in 8 ml Acetonitril gelöst und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine Suspension, die durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Nach weiteren 16 h Rühren wird die dunkelviolette Lösung durch Filtration vom schwarzen Feststoff getrennt, welcher mit 2 ml Acetonitril und 2 ml Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet wird. Der Feststoff wird schließlich in Dichlormethan gelöst

und mit Diethylether überschichtet, sodass zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form grüner Nadeln erhalten werden.

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{52}Br_6Cu_4N_{14} \cdot 2 CH_2Cl_2$: $M_r = 1536.35$, $0.60 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 11.402(2) \text{ \AA}$, $b = 15.043(3) \text{ \AA}$, $c = 16.240(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106.89(3)^\circ$, $V = 2665.3(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.914 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.88$ to 27.57° , gemessene Reflexe 44046, unabh. 6154, $R_{\text{int}} = 0.0847$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0460$, $wR_2 = 0.1043$.

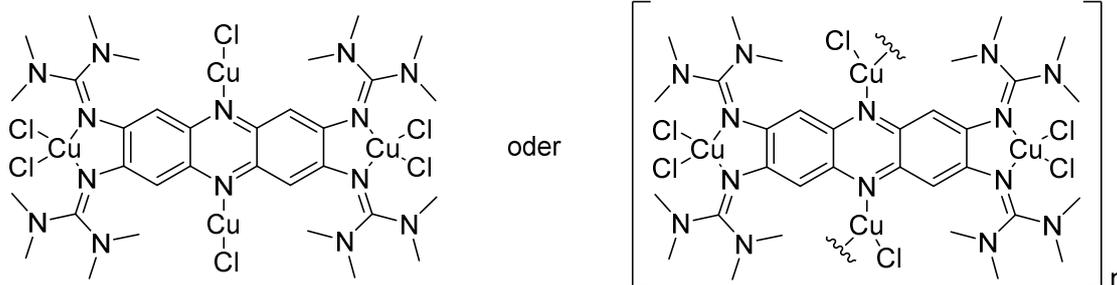
4.2.14 Kristallisation von $[ttmgph(CuBr_2)_2(CuBr)_2]_n$ Koordinationspolymer B



80.0 mg ttmgph und 56.0 mg Kupfer(II)-bromid werden in 8 ml Acetonitril gelöst und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine Suspension, die durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Nach 16 h wird die dunkelviolette Lösung durch Filtration vom schwarzen Feststoff getrennt, der mit 2 ml Acetonitril und 2 ml Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet wird. Der Feststoff wird schließlich in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet, sodass zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form dunkelroter Würfel erhalten werden.

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{52}Br_5Cu_3N_{14} \cdot 1.5 CH_2Cl_2$: $M_r = 1350.44$, $0.40 \times 0.40 \times 0.35 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.272(5) \text{ \AA}$, $b = 24.651(5) \text{ \AA}$, $c = 14.369(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.19(3)^\circ$, $V = 7017(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.278 \text{ mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.40$ to 30.10° , gemessene Reflexe 55303, unabh. 10298, $R_{\text{int}} = 0.0541$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0627$, $wR_2 = 0.1860$.

4.2.15 Synthese von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]_n$ bzw. $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]_n$ Ansatz:

ttmgph(CuCl ₂) ₂	85.0 mg	94.3 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-chlorid	19.0 mg	192 μmol	2 Äq.
Dichlormethan	9 ml		

Durchführung:

Zu einer Lösung von $\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2$ in 8 ml Dichlormethan wird Kupfer(I)-chlorid gelöst in 1 ml Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine tief violette Lösung, die anschließend filtriert und mittels Gasphasendiffusion mit 8 ml Diethylether überschichtet wird. Das violette, kristalline Produkt wird nach einem Tag durch Filtration abgetrennt, mit 3 ml Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als kristalliner violetter Feststoff erhalten (Ausbeute: 36 mg, 34 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{14}$, $MW = 1099.75 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 34.95 %	H: 4.77 %	N: 17.83 %	Cl: 19.34 %	Cu: 23.11 %
gef.:	C: 35.88 %	H: 4.82 %	N: 17.70 %		

 $(\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{14})_n$:

gef.:	C: 35.59 %	H: 5.21 %	N: 17.93 %
-------	------------	-----------	------------

ESR:

Dichlormethan (35 K, $\nu = 9.636411 \text{ GHz}$):

$$g_{\parallel} = 2.258, g_{\perp} = 2.072; A_{\parallel} = 75 \text{ G}, A_{\perp} = 25 \text{ G}.$$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2933 \text{ (w)}, 2792 \text{ (w)}, 1582 \text{ (m)}, 1514 \text{ (m)}, 1451 \text{ (m)}, 1401 \text{ (m)}, 1317 \text{ (m)}, 1265 \text{ (m)}, 1200 \text{ (m)}, 1062 \text{ (m)}, 1035 \text{ (m)}, 966 \text{ (m)}, 904 \text{ (m)}, 847 \text{ (m)}, 815 \text{ (m)}, 793 \text{ (m)}, 732 \text{ (m)}, 708 \text{ (m)}, 610 \text{ (vs)}, 473 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis:

Dichlormethan ($c = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 228 ($1.45 \cdot 10^5$), 319 ($1.00 \cdot 10^5$), 495 ($4.59 \cdot 10^4$), 532 ($7.38 \cdot 10^4$), 579 ($8.47 \cdot 10^3$) nm.

Acetonitril ($c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 228 ($5.57 \cdot 10^4$), 318 ($6.89 \cdot 10^4$), 460 ($3.18 \cdot 10^4$), 490 ($6.33 \cdot 10^4$), 571 ($3.42 \cdot 10^3$) nm.

Pyridin ($c = 1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 318 ($8.14 \cdot 10^4$), 494 ($6.26 \cdot 10^4$) nm.

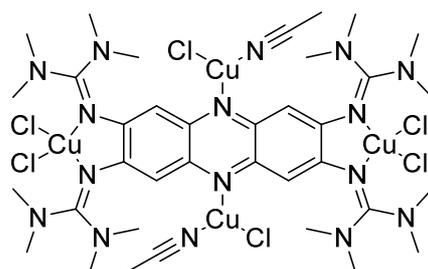
Diff. Reflexion (BaSO₄-Matrix):

$\lambda_{\text{max}} = 320, 518 \text{ nm}$.

Kristallstrukturdaten:

Molekularer Komplex: $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{14} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $M_r = 1184.66$, $0.6 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.981(2) \text{ \AA}$, $b = 11.378(2) \text{ \AA}$, $c = 13.973(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.33(3)$, $\beta = 89.49(3)$, $\gamma = 73.31^\circ$, $V = 1652.1(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.191 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.89$ to 29.00° , gemessene Reflexe 26593, unabh. 8741, $R_{\text{int}} = 0.0668$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0915$, $wR_2 = 0.2791$. CCDC Nr.: 1845745

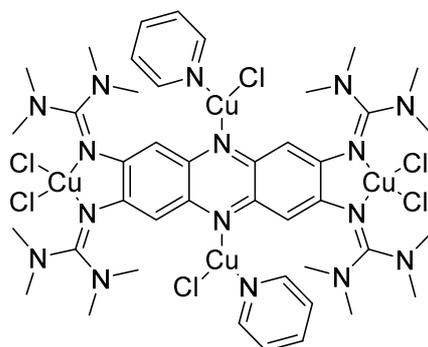
Koordinationspolymer: $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_5\text{Cu}_3\text{N}_{14} \cdot 1.8 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: $M_r = 1153.61$, $0.5 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 21.862(4) \text{ \AA}$, $b = 24.311(5) \text{ \AA}$, $c = 14.152(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.18(3)$, $V = 6691(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.145 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.09$ to 30.00° , gemessene Reflexe 55915, unabh. 9742, $R_{\text{int}} = 0.1142$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0830$, $wR_2 = 0.2194$. CCDC Nr.: 1845740

4.2.16 Kristallisation von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CN}))_2]$ 

10 mg (9.09 μmol) $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl})_2]$ werden in 1 ml Acetonitril gelöst, filtriert und durch Diffusion von 5 ml Diethylether überschichtet. Nach einem Tag werden zur Kristallstruktur geeignete Einkristalle in Form schwarzer Nadeln erhalten.

Kristallstrukturdaten:

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{16}$: $M_r = 1181.84$, $0.50 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.248(2)$, $b = 13.649(3)$, $c = 15.785(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.46(3)^\circ$, $V = 2543.3(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.543 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.00$ to 30.10° , gemessene Reflexe 43023, unabh. 7466, $R_{\text{int}} = 0.0707$. finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0408$, $wR_2 = 0.0832$. CCDC Nr.: 1845741

4.2.17 Kristallisation von $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2(\text{CuCl}(\text{py}))_2]$ 

50.4 mg $[\text{ttmgph}(\text{CuCl}_2)_2]$ (55.9 μmol), gelöst in 3 ml Pyridin, werden zu einer Lösung von 11.1 mg Kupfer(I)-chlorid (111 μmol) in 1 ml Pyridin gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h gerührt, bevor die braune Lösung filtriert und mit 10 ml Diethylether überschichtet wird. Nach einem Tag werden zur Kristallstruktur geeignete Einkristalle in Form schwarzer Nadeln erhalten.

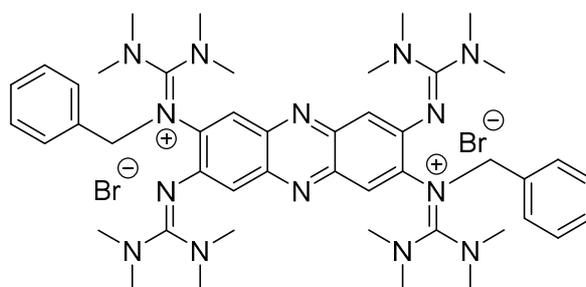
Kristallstrukturdaten:

$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{16} \cdot 2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$: $M_r = 1416.14$, $0.20 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.421(2)$, $b = 12.244(2)$, $c = 13.040(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 111.35(3)$, $\beta = 90.14(3)$, $\gamma = 91.30(3)^\circ$, $V = 1549.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.518 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 1.95$ to 30.11° . gemessene Reflexe 26331, unabh. 9086, $R_{\text{int}} = 0.0500$. finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0439$, $wR_2 = 0.1130$. CCDC Nr.: 1845742

4.2.18 Synthese der Bisguanidiniumsalze [ttmgph+2Bn-R]Br₂

4.2.18.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

ttmgph wird in Dichlormethan gelöst, anschließend das Benzylbromidderivat bei Raumtemperatur zugegeben und für 16 h unter Lichtausschluss gerührt. Bei festen Benzylbromid-Derivaten wird anschließend filtriert, bei leicht flüchtigen Benzylbromid-Derivaten wird zunächst das Lösungsmittel sowie überschüssiges Edukt im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff erneut in Dichlormethan gelöst und die Lösung anschließend filtriert. In beiden Fällen wird das produktenthaltende Filtrat mit dem doppelten Volumen Diethylether überschichtet und bei 0°C für 16 h kühl gestellt. Es bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der filtriert und mit dreimal 2 ml Diethylether und dreimal 1 ml *n*-Hexan gewaschen wird. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet, unter Schutzgas fein gemörsert und erneut im Vakuum getrocknet. Die elementaranalysenreinen Substanzen werden in einer Ausbeute von 30-60 % als rote Feststoffe erhalten.

4.2.18.2 [ttmgph+2Bn]Br₂Ansatz:

ttmgph	102 mg	161 μmol	1 Äq.
Benzylbromid	38 μl	323 μmol	2 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Ausbeute: 94 mg, 60 %.

Elementaranalyse (C₄₆H₆₆Br₂N₁₄, MW = 974.94 g mol⁻¹):

ber.:	C: 56.67 %	H: 6.82 %	N: 20.11 %	Br: 16.39 %
gef.:	C: 56.01 %	H: 6.80 %	N: 19.93 %	

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 2.76 (s, 24 H, CH₃), 2.87 (bs, 24 H, CH₃), 5.00 (bs, 4 H, CH₂), 6.79 (s, 2 H, H_{phenazin}), 7.37–7.44 (m, 10 H, H_{benzyl}), 7.71 (s, 2 H, H_{phenazin}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 40.61 (CH₃), 41.34 (CH₃), 114.03 (CH_{phenazin}), 124.50 (CH_{phenazin}), 128.91 (CH_{benzyl}), 129.32 (CH_{benzyl}), 130.14 (CH_{benzyl}), 137.28 (C_{q,phenazin}), 162.96 (C_{q,guanidin}) ppm.

MS (ESI⁺, Acetonitril):

$m/z = 407.27990$ ([M]²⁺, 100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2996$ (w), 2927 (m), 2889 (m), 2803 (w), 1612 (s), 1542 (vs), 1449 (vs), 1418 (vs), 1389 (vs), 1336 (m), 1289 (m), 1233 (m), 1205 (m), 1173 (m), 1152 (m), 1064 (w), 1020 (s), 927 (m), 905 (m), 873 (m), 854 (m), 783 (w), 732 (m), 715 (m), 701 (m), 651 (w), 598 (m), 581 (m), 555 (w), 485 (w), 463 (m) cm⁻¹.

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.27 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\max} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 218 (3.99 \cdot 10^4)$, 280 (Schulter) ($1.96 \cdot 10^4$), 318 ($3.69 \cdot 10^4$), 410 ($5.62 \cdot 10^3$), 481 ($1.44 \cdot 10^4$) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 318$ nm) = 612 nm.

Quantenausbeute:

Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm) = 0.32

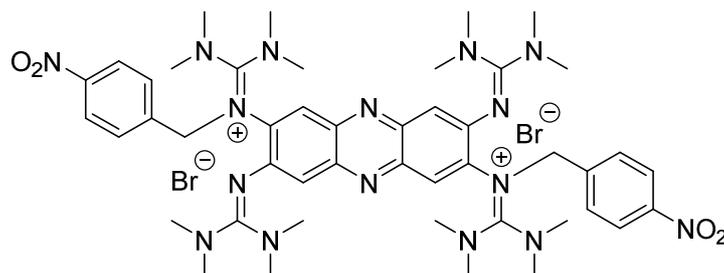
Φ (DMSO, $\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm) = 0.35

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, ⁿBu₄NPF₆, auf Fc⁺/Fc referenziert):

$E_{1/2} = -1.57$ V $E_{\text{ox},2} = +0.48$ V $E_{\text{ox},3} = +0.70$ V $E_{\text{ox},4} = +0.99$ V

Kristallstrukturdaten:

C₄₈H₇₀Br₂Cl₄N₁₄: $M_r = 1144.80$, $0.14 \times 0.105 \times 0.02$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 18.13680(10)$, $b = 13.78213(10)$, $c = 11.10358(6)$ Å, $\beta = 102.7601^\circ$, $V = 2706.95(3)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.405$ Mg m⁻³, Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å), $T = 120$ K, $\theta_{\text{range}} 4.066$ to 70.828° . gemessene Reflexe 160921, unabh. 5194, $R_{\text{int}} = 0.0443$. finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0417$, $wR_2 = 0.1091$. CCDC Nr.: 1845738

4.2.18.3 [ttmgph+2(p-NO₂Bn)]Br₂Ansatz:

ttmgph	53.5 mg	84.5 μmol	1 Äq.
4-Nitrobenzylbromid	36.4 mg	168 μmol	2 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Ausbeute: 39 mg, 44 %.

Elementaranalyse (C₄₆H₆₄Br₂N₁₆O₄, MW = 1064.93 g mol⁻¹):

ber.:	C: 51.88 %	H: 6.06 %	N: 21.04 %	Br: 15.01 %	O: 6.01 %
gef.:	C: 51.48 %	H: 6.08 %	N: 21.71 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 2.78 (d, *J* = 11.3 Hz, 24 H, CH₃), 2.93 (m, 24 H, CH₃), 5.22 (bs, 4 H, CH₂), 6.80 (s, 1 H, H_{phenazin}), 6.85 (s, 1 H, H_{phenazin}), 7.66 (bs, 4 H, H_{benzyl}), 7.75 (bs, 2 H, H_{phenazin}), 8.21 (dd, *J* = 8.5, 5.2 Hz, 4 H, H_{benzyl}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 40.69 (CH₃), 114.16 (CH_{phenazin}), 114.93 (CH_{phenazin}), 129.66 (CH_{benzyl}), 125.06 (CH_{benzyl}) ppm.

MS (ESI⁺, Acetonitril):

m/z = 452.2644 ([M]²⁺, 100 %), 685.4361 (32 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3000 (w), 2932 (w), 2892 (w), 2801 (w), 1617 (m), 1540 (vs), 1522 (vs), 1449 (s), 1420 (vs), 1389 (s), 1345 (s), 1290 (m), 1239 (m), 1206 (m), 1150 (m), 1109 (w), 1064 (w), 1021 (m), 908 (m), 857 (m), 735 (w), 583 (w), 473 (w), 458 (w), 420 (w) cm⁻¹.

UV/Vis:

Acetonitril (*c* = 1.05 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, *d* = 1 cm):

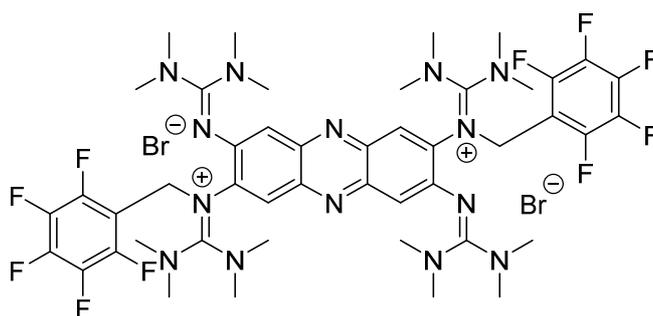
λ_{\max} (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 218 (7.51 · 10⁴), 280 (4.66 · 10⁴), 318 (6.73 · 10⁴), 412 (1.01 · 10⁴), 483 (2.66 · 10⁴) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (Acetonitril, λ_{exc} = 484 nm) = 602 nm.

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$$E_{1/2,1} = -1.59 \text{ V}; E_{1/2,2} = -1.42 \text{ V} \quad E_{\text{ox},3} = 0.74 \text{ V} \quad E_{\text{ox},4} = 0.96 \text{ V}$$

4.2.18.4 [ttmgph+2(F₅Bn)]Br₂Ansatz:

ttmgph	71.4 mg	113 μmol	1 Äq.
2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylbromid	33 μl	226 μmol	2 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Ausbeute: 90 mg, 69%.

Elementaranalyse (C₄₆H₅₆Br₂F₁₀N₁₄, MW = 1154.84 g mol⁻¹):

ber.: C: 47.84 % H: 4.89 % N: 16.98 % Br: 13.84 % F: 16.45 %

gef.: C: 48.06 % H: 4.85 % N: 17.26 %

¹H-NMR (399.89 MHz):

δ (DMSO-d₆) = 2.74 (m, 24 H, CH₃), 2.89 (bd, J = 4.9 Hz, 12 H, CH₃), 3.01 (s, 12 H, CH₃), 5.00 (bs, 4 H, CH₂), 6.72 (s, 1 H, H_{phenazin}), 6.78 (s, 1 H, H_{phenazin}), 7.59 (s, 1 H, H_{phenazin}), 7.69 (s, 1 H, H_{phenazin}) ppm.

¹³C-NMR (100.56 MHz):

δ (DMSO-d₆) = 39.35 (CH₃), 40.12 (CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz):

δ (DMSO-d₆) = -161.33 (s, 2 F), -153.55 (bs, 1 F), -142.68 (t, 2 F) ppm.

MS (ESI⁺, DCM/Methanol):

m/z = 497.2324 ([M]²⁺, 100 %), 993.4598 ([M]⁺, 3 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2989 (w), 2932 (m), 2878 (m), 2801 (w), 1617 (s), 1540 (vs), 1524 (vs), 1508 (vs), 1438 (vs), 1420 (vs), 1406 (vs), 1390 (vs), 1337 (m), 1307 (m), 1282 (m), 1264 (m), 1234 (m), 1206 (m), 1151 (s), 1124 (m), 1086 (m), 1065 (m), 1031 (s), 956 (m), 934 (m), 907 (m), 893 (m), 859 (w), 785 (w), 737 (w), 714 (w), 609 (w) cm⁻¹.

UV/Vis:

Acetonitril (c = 1.07 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 221 (6.05 · 10⁴), 315 (5.69 · 10⁴), 406 (7.35 · 10³), 477 (2.30 · 10⁴) nm.

Fluoreszenz:

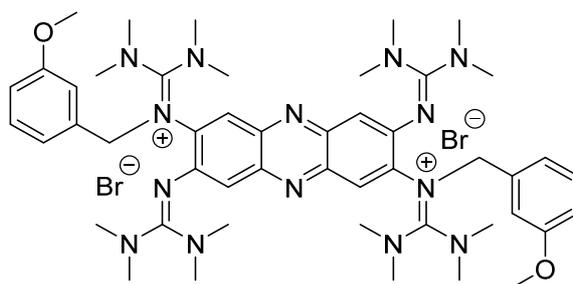
$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 221 \text{ nm}$) = 616 nm.

Quantenausbeute:

Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) = 0.35

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{1/2} = -1.53 \text{ V}$ $E_{\text{ox},2} = +0.44 \text{ V}$ $E_{\text{ox},3} = +0.71 \text{ V}$ $E_{\text{ox},4} = +1.02 \text{ V}$

4.2.18.5 [ttmgph+2(m-MeOBn)]Br₂Ansatz:

ttmgph	101 mg	160 μmol	1 Äq.
3-Methoxybenzylbromid	44 μl	314 μmol	1.96 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Ausbeute: 50 mg (30 %).

Elementaranalyse (C₄₈H₇₀Br₂N₁₄O₂, MW = 1034.99 g mol⁻¹):

ber.:	C: 55.70 %	H: 6.82 %	N: 18.95 %	Br: 15.44 %	O: 3.09 %
gef.:	C: 54.85 %	H: 6.71 %	N: 19.04 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 2.76 (d, J = 8.16 Hz, 24 H, N-CH₃), 2.90 (bs, 24 H, N-CH₃), 3.78 (s, 6 H, O-CH₃), 4.99 (bs, 4 H, CH₂), 6.80 (s, 1 H, CH_{phenazin}), 6.85 (s, 1 H, CH_{phenazin}), 6.92 (dd, $J_{\text{H-H}}$ = 8.25, 2.48 Hz, 2 H, CH_{benzyl}), 6.94–7.03 (m, 4 H, CH_{benzyl}), 7.34 (td, $J_{\text{H-H}}$ = 7.98, 2.93 Hz, 2 H, CH_{benzyl}), 7.73 (d, J = 10.55 Hz, 2 H, CH_{phenazin}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 40.70 (N-CH₃), 41.15 (N-CH₃), 56.22 (O-CH₃), 114.02 (CH_{phenazin}), 114.37 (CH_{benzyl}), 114.66 (CH_{phenazin}), 120.87 (CH_{benzyl}), 124.51 (CH_{phenazin}), 131.38 (CH_{benzyl}), 138.93 (C_{q,benzyl}), 139.28 (C_{q,phenazin}), 141.47 (C_{q,phenazin}), 161.28 (C_{q,benzyl}), 163.10 (N-C_q) ppm.

MS (ESI⁺, Methanol):

m/z = 437.2897 ([M]²⁺, 100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2998 (w), 2928 (w), 2872 (w), 2803 (w), 1607 (m), 1541 (vs), 1489 (m), 1449 (s), 1439 (s), 1418 (vs), 1387 (s), 1335 (m), 1288 (m), 1263 (m), 1240 (m), 1204 (m), 1171 (m), 1150 (m), 1111 (m), 1096 (m), 1055 (m), 1018 (m), 908 (w), 857 (w), 798 (w), 754 (w), 597 (w), 585 (w), 485 (m), 463 (m) cm⁻¹.

UV/Vis:

Acetonitril (c = 1.14 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 221 (6.28 · 10⁴), 254 (6.07 · 10⁴), 318 (5.18 · 10⁴), 412 (7.11 · 10⁴), 481 (2.01 · 10⁴) nm.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 221 \text{ nm}$) = 614 nm.

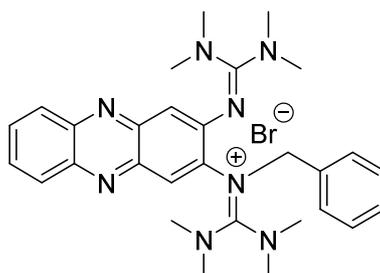
Quantenausbeute:

Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) = 0.34

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$E_{\text{ox},1} = +0.43 \text{ V}$ $E_{\text{ox},2} = +0.66 \text{ V}$

4.2.18.6 [btmgph+Bn]Br

**Ansatz:**

btmgph	50.0 mg	123 μmol	1 Äq.
Benzylbromid	15 μl	123 μmol	1 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Ausbeute: 28 mg (39 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrN}_8$, $MW = 577.58 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 60.31 %	H: 6.46 %	N: 19.40 %	Br: 13.83 %
gef.:	C: 59.69 %	H: 5.91 %	N: 19.68 %	

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

δ (Acetonitril- d_3) = 2.79 (s, 12 H, CH_3) 2.83 - 3.00 (m, 12 H, CH_3) 5.05 (bs, 2 H, CH_2) 6.95 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$) 7.40 (t, $J = 7.24 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$) 7.45 (t, $J = 7.43 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$) 7.48 (t, $J = 7.43 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$) 7.72–7.74 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$) 7.78–7.81 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$) 7.90 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$) 8.05 (t, $J = 9.86 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 40.43 (N- CH_3), 58.47 (CH_2), 114.48 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 124.66 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 128.97 ($\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 129.42 ($\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 129.73 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 130.20 ($\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 131.31 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 137.15 ($\text{C}_{\text{q,benzyl}}$), 141.43 ($\text{C}_{\text{q,phenazin}}$), 142.70 ($\text{C}_{\text{q,phenazin}}$), 163.49 (N- C_{q}) ppm.

MS (ESI⁺, DCM/Methanol):

$m/z = 497.3131$ ($[\text{M}]^+$, 100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2930$ (w), 2886 (w), 2864 (w), 1609 (m), 1585 (m), 1553 (s), 1539 (vs), 1516 (m), 1452 (vs), 1418 (s), 1402 (s), 1389 (m), 1369 (m), 1346 (m), 1246 (w), 1233 (w), 1200 (w), 1180 (w), 1150 (w), 1126 (m), 1061 (w), 1024 (m), 891 (m), 878 (w), 758 (m), 741 (m), 698 (w), 669 (w), 637 (w), 606 (m), 584 (w) cm^{-1} .

UV/Vis:

Acetonitril ($c = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

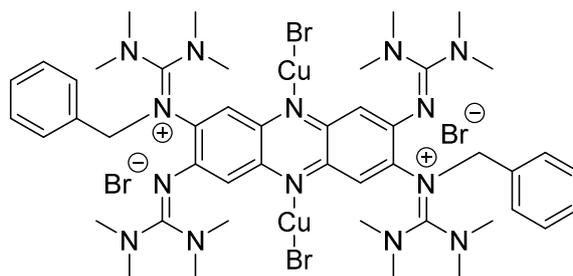
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 220 (4.46 \cdot 10^4)$, $302 (3.92 \cdot 10^4)$, $386 (8.84 \cdot 10^3)$ $458 (1.00 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) = 606 nm.

Quantenausbeute:

Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$) = 0.58

4.2.19 Synthese von $[(\text{ttmgph}+2\text{Bn})(\text{CuBr})_2]\text{Br}_2$ Ansatz:

$[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$	70.3 mg	72.1 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-bromid	21.3 mg	149 μmol	2 Äq.
Dichlormethan	5 ml		

Durchführung:

$[\text{ttmgph}+2\text{Bn}]\text{Br}_2$ und Kupfer(I)-bromid werden zusammen in 5 ml Dichlormethan gelöst. Das Gemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, das Filtrat mit 10 ml Diethylether überschichtet und zur möglichst vollständigen Fällung bei 0 °C für 16 h gelagert. Danach wird filtriert, der Rückstand mit dreimal 1 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als kristalliner violetter Feststoff erhalten (Ausbeute: 57 mg, 63 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{Br}_4\text{Cu}_2\text{N}_{14}$, $MW = 1261.84 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 43.79 %	H: 5.27 %	N: 15.54 %	Br: 25.33 %	Cu: 10.07 %
gef.:	C: 43.46 %	H: 5.48 %	N: 15.83 %		

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

δ (Acetonitril- d_3) = 2.76 (s, 12 H, N- CH_3), 2.81 (s, 12 H, N- CH_3), 2.86 (bs, 24 H, N- CH_3), 5.01 (bs, 4 H, CH_2), 6.90 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 7.00 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 7.41 (m, 10 H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.73 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 7.81 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenazin}}$) ppm.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz):

δ (Acetonitril- d_3) = 40.55 (N- CH_3), 40.62 (N- CH_3), 41.22 (N- CH_3), 58.05 (CH_2), 113.66 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 114.82 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 123.89 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 124.59 ($\text{CH}_{\text{phenazin}}$), 128.82 ($\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 129.27 ($\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 130.11 ($\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 137.09 ($\text{C}_{\text{q,benzyl}}$), 139.46 ($\text{C}_{\text{q,phenazin}}$), 141.19 ($\text{C}_{\text{q,phenazin}}$) ppm.

MS (ESI⁺, Methanol):

$m/z = 407.2794$ ($[\text{M}-2\text{CuBr}]^{2+}$, 100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2929$ (w), 1610 (m), 1540 (vs), 1453 (vs), 1418 (vs), 1403 (vs), 1389 (vs), 1334 (m), 1294 (m), 1242 (m), 1206 (m), 1177 (m), 1144 (m), 1110 (m), 1085 (m), 1063 (m), 1021 (m), 931 (w), 908 (w), 895 (w), 734 (m), 720 (w), 702 (w), 600 (w), 465 (w) cm^{-1} .

UV/Vis:

Dichlormethan ($c = 1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 285 (2.79 \cdot 10^4), 331 (5.76 \cdot 10^4), 416 (8.32 \cdot 10^3), 494 (2.13 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

Acetonitril ($c = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 286 (3.20 \cdot 10^4), 318 (6.02 \cdot 10^4), 412 (8.93 \cdot 10^3), 482 (2.33 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

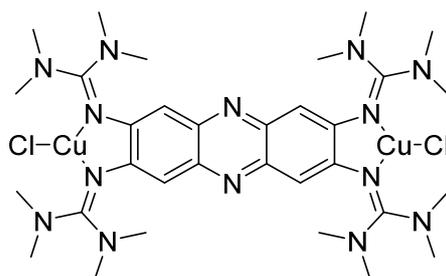
Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Dichlormethan, $\lambda_{\text{exc}} = 331 \text{ nm}$) = 611 nm.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 318 \text{ nm}$) = 615 nm.

Quantenausbeute:

Φ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 482 \text{ nm}$) = 0.30

4.2.20 Synthese von [ttmgph(CuCl)₂]Ansatz:

ttmgph	101 mg	160 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-chlorid	31.0 mg	313 μmol	1.96 Äq.
Acetonitril	8 ml		

Durchführung:

Kupfer(I)-chlorid und ttmgph werden mit Acetonitril versetzt. Die rote Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Überschichten der Lösung mit Diethylether wird das Gemisch für 16 h bei 0 °C zur möglichst vollständigen Fällung des Produkts gelagert. Danach wird die Lösung filtriert, der zurückbleibende Feststoff dreimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als rotbraunes Pulver erhalten (Ausbeute: 70 mg, 54 %).

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung mit Diethylether erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{14}$, $MW = 830.86 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 46.26 %	H: 6.31 %	N: 23.60 %	Cl: 8.53 %	Cu: 15.30 %
gef.:	C: 46.05 %	H: 6.55 %	N: 22.91 %		

¹H-NMR (199.87 MHz):

δ (Dichlormethan- d_2) = 2.94 (s, 48 H, N- CH_3), 7.81 (s, 4 H, CH_{arom}) ppm.

MS (FD+, Dichlormethan):

$m/z = 632.09$ ($[\text{M}-(\text{CuCl})_2]^+$, 100 %), 729.98 ($[\text{M}-\text{CuCl}]^+$, 79 %), 829.8 ($[\text{M}]^+$, 18 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3006$ (w), 2935 (w), 2867 (w), 2795 (w), 1522 (vs), 1449 (vs), 1419 (vs), 1399 (vs), 1326 (m), 1263 (m), 1233 (w), 1194 (m), 1154 (m), 1063 (w), 1026 (m), 952 (w), 906 (w), 852 (w), 806 (w), 738 (w), 713 (w), 668 (w), 610 (m), 458 (w), 420 (w) cm^{-1} .

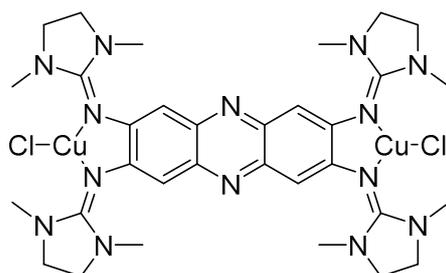
UV/Vis:

Dichlormethan ($c = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 317 (6.47 \cdot 10^4)$, $507 (5.18 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{52}Cl_2Cu_2N_{14}$: $M_r = 830.86$, $0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.1280(16)$, $b = 10.092(2)$, $c = 14.885(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.89(3)^\circ$, $\beta = 96.06(3)^\circ$, $\gamma = 113.09(3)^\circ$, $V = 1080.8(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{calc}} = 1.276 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 120 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 2.27$ to 30.17° , gemessene Reflexe 18377, unabh. 6340, $R_{\text{int}} = 0.0568$. finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0588$, $wR_2 = 0.1446$.

4.2.21 Synthese von [tdmegph(CuCl)₂]Ansatz:

tdmegph	104 mg	167 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-chlorid	29.8 mg	301 μmol	1.8 Äq.
Diethylether	3 ml		

Durchführung:

Kupfer(I)-chlorid und tdmegph mit 3 ml Diethylether versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung filtriert und der verbleibende Feststoff jeweils mit dreimal 2 ml Diethylether und *n*-Hexan gewaschen wird. Das Produkt wird unter Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als rotes Pulver erhalten (Ausbeute: 89 mg, 59 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{14}$, $MW = 822.79 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 46.71 %	H: 5.39 %	N: 23.83 %	Cl: 8.62 %	Cu: 15.45 %
gef.:	C: 46.03 %	H: 5.75 %	N: 22.92 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Dichlormethan- d_2) = 2.91 (s, 24 H, CH_3), 3.63 (s, 16 H, CH_2), 7.06 (s, 4 H, CH_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Dichlormethan- d_2) = 35.66 (CH_3), 48.61 (CH_3) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine weiteren Signale detektiert werden.

MS (FD^+ , Dichlormethan):

$m/z = 624.38$ ($[\text{M}-(\text{CuCl})_2]^+$, 100 %), 722.28 ($[\text{M}-\text{CuCl}]^+$, 6 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2928$ (w), 2854 (w), 1636 (vs), 1577 (s), 1481 (m), 1437 (vs), 1414 (s), 1382 (m), 1356 (m), 1284 (m), 1242 (m), 1216 (m), 1181 (m), 1076 (m), 1032 (m), 970 (m), 915 (w), 867 (w), 800 (w), 708 (w), 582 (w) cm^{-1} .

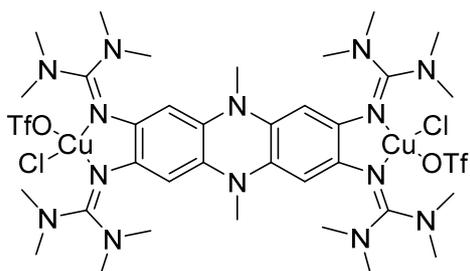
UV/Vis:

Dichlormethan ($c = 9.72 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 312 (1.30 \cdot 10^5)$, $497 (7.71 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

CV (Dichlormethan, Ag/AgCl, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, auf Fc^+/Fc referenziert):

$$E_{\text{ox},1} = +0.34 \text{ V} \quad E_{\text{ox},2} = +0.68 \text{ V}$$

4.2.22 Synthese von $[2\text{Me}+\text{ttmgph}(\text{CuCl}(\text{OTf}))_2]$ Ansatz:

ttmgph	90.0 mg	142 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-chlorid	25.1 mg	254 μmol	1.8 Äq.
Methyltriflat ($d = 1.45 \text{ g/cm}^3$)	39 μl	365 μmol	2.5 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Durchführung:

ttmgph und Kupfer(I)-chlorid werden mit 4 ml Dichlormethan versetzt. Nachdem das dunkelrote Gemisch 1 h gerührt wurde, wird die Lösung filtriert und anschließend Methyltriflat zugetropft. Die Lösung färbt sich sofort dunkelblau. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit je 2 ml Diethylether und dreimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als dunkelblaues Pulver erhalten (Ausbeute: 127 mg, 86 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$, $MW = 1159.05 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.:	C: 37.31 %	H: 5.04 %	N: 16.92 %	S: 5.53 %	Cl: 6.12 %	Cu: 10.97 %
	O: 8.28 %	F: 9.83 %				
gef.:	C: 37.69 %	H: 4.39 %	N: 17.27 %			

Evans- ^1H -NMR (199.87 MHz, 298.15 K):

μ_{eff} (DMF-d_6) = 2.42 μ_{B} (bzgl. der Verschiebung der DMF-Signale bei 2.92 und 2.75 ppm)

ESR:

Dichlormethan (36 K, $\nu = 9.635766 \text{ GHz}$):

$g_{\perp} = 2.05$; $g_{\parallel} = 2.26$; $A = 148 \text{ G}$

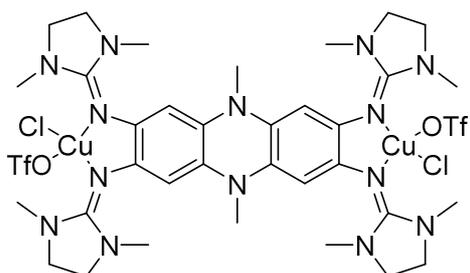
IR (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2935 \text{ (w)}$, 2873 (w) , 2797 (w) , 1559 (m) , 1517 (m) , 1457 (s) , 1401 (s) , 1322 (m) , 1262 (vs) , 1222 (s) , 1159 (m) , 1108 (m) , 1064 (w) , 1030 (s) , 965 (w) , 908 (w) , 841 (w) , 798 (w) , 732 (w) , 704 (w) , 637 (s) , 606 (m) , 573 (w) , 518 (w) , $468 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis:

DMF ($c = 1.23 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

λ_{max} ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 313 ($8.44 \cdot 10^4$), 466 ($2.27 \cdot 10^4$), 495 ($3.96 \cdot 10^4$), 592 ($5.81 \cdot 10^4$) nm.

4.2.23 Synthese von [2Me+tdmegph(CuCl(OTf))₂]Ansatz:

tdmegph	87.5 mg	140 μmol	1 Äq.
Kupfer(I)-chlorid	25.0 mg	253 μmol	1.8 Äq.
Methyltriflat (d = 1.45 g/cm ³)	38.5 μl	350 μmol	2.5 Äq.
Dichlormethan	5 ml		

Durchführung:

tdmegph und Kupfer(I)-chlorid werden mit 5 ml Dichlormethan versetzt. Nachdem das dunkelrote Gemisch 1 h gerührt wurde, wird die Lösung filtriert und anschließend Methyltriflat zugetropft. Die Lösung färbt sich sofort dunkelblau. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit je 2 ml Diethylether und dreimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als dunkelblaues Pulver erhalten (Ausbeute: 128 mg, 88 %).

Elementaranalyse (C₃₆H₅₀Cl₂Cu₂F₆N₁₄O₆S₂, MW = 1150.99 g mol⁻¹):

ber.:	C: 37.57 %	H: 4.38 %	N: 17.04 %	S: 5.57 %	Cl: 6.16 %	Cu: 11.04 %
	O: 8.34 %	F: 9.90 %				
gef.:	C: 37.69 %	H: 4.39 %	N: 17.27 %			

¹⁹F-NMR (376.27 MHz):

δ (DMF-d₆) = -78.75 (s, CF₃) ppm.

ESR:

Dichlormethan (36 K, ν = 9.637288 GHz):

g_{\perp} = 2.05; g_{\parallel} = 2.25; A = 147 G

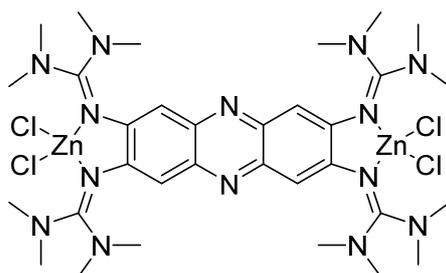
IR (Csl-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2934 (w), 2890 (w), 1558 (s), 1473 (vs), 1414 (s), 1381 (s), 1364 (s), 1276 (vs), 1225 (vs), 1160 (s), 1111 (m), 1031 (vs), 975 (m), 860 (w), 813 (m), 757 (w), 724 (w), 703 (w), 638 (s), 580 (m), 518 (m), 451 (w) cm⁻¹.

UV/Vis:

DMF (c = 1.15 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, d = 1 cm):

λ_{max} (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 302 (3.54 · 10⁴), 465 (9.85 · 10³), 489 (1.25 · 10⁴), 591 (2.77 · 10⁴) nm.

4.2.24 Synthese von [ttmgph(ZnCl₂)₂]Ansatz:

ttmgph	59.4 mg	93.9 μmol	1 Äq.
Zink(II)-chlorid	24.3 mg	178 μmol	1.9 Äq.
Acetonitril	4 ml		

Durchführung:

Zink(II)-chlorid wird in 2 ml Acetonitril im Ultraschallbad gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von ttmgph in 2 ml Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt und der erhaltene, orangefarbene Feststoff in 1.5 ml Dichlormethan gelöst und filtriert. Nach Zugabe von Diethylether fällt das Produkt als kristalliner, orangefarbener Feststoff aus. Das Produkt wird filtriert, dreimal mit je 1 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das elementaranalysenreine Produkt wird als kristalliner orangefarbener Feststoff erhalten (Ausbeute: 45 mg, 53 %).

Durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung mit Diethylether konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Elementaranalyse (C₃₂H₅₂Cl₄N₁₄Zn₂, MW = 905.43 g mol⁻¹):

ber.:	C: 42.45 %	H: 5.79 %	N: 21.66 %	Cl: 15.66 %	Zn: 14.44 %
gef.:	C: 42.16 %	H: 5.66 %	N: 21.26 %		

¹H-NMR (600.13 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 2.84 (s, 24 H, CH₃), 3.03 (s, 24 H, CH₃), 6.89 (s, 4 H, CH_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (150.92 MHz):

δ (Acetonitril-d₃) = 40.52 (CH₃), 41.21 (CH₃), 113.02 (CH_{arom}), 141.51 (C_{q,arom}), 145.49 (C_{q,arom}), 166.23 (C_{q,arom}) ppm.

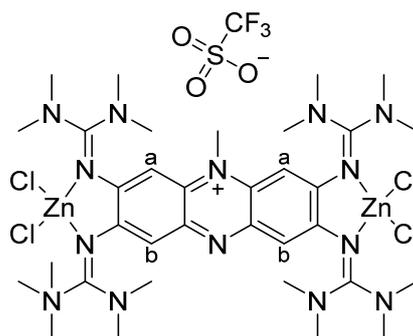
Fluoreszenzlebensdauer:

τ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$) = 1.8361 ns

τ (Acetonitril, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) = 1.8365 ns

Kristallstrukturdaten:

$C_{32}H_{52}Cl_4N_{14}Zn_2 \cdot 2 CH_2Cl_2$: $M_r = 1245.12$, $0.30 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 13.162(3) \text{ \AA}$, $b = 13.499(3) \text{ \AA}$, $c = 16.472(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.30(3)^\circ$, $V = 2778.63 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.488 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 100 \text{ K}$, $\theta_{\text{range}} 4.4 \text{ to } 60.1^\circ$, gemessene Reflexe 16059, unabh. 8111, $R_{\text{int}} = 0.0482$, finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.045$, $wR_2 = 0.128$. CCDC Nr.: 1034621

4.2.25 Synthese von [Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]OTfAnsatz:

[ttmgph(ZnCl ₂) ₂]	41.6 mg	45.9 μmol	1 Äq.
Methyltriflat (d = 1.45 g/cm ³)	6 μl	188 μmol	1.2 Äq.
Dichlormethan	4 ml		

Durchführung:

[ttmgph(ZnCl₂)₂] wird in 4 ml Dichlormethan gelöst und anschließend Methyltriflat zugetropft. Die Lösung färbt sich langsam von gelb zu violett. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 5 ml Diethylether überschichtet und weitere 16 h bei -18 °C gelagert. Es bildet sich ein kristalliner Feststoff, der durch Filtration von der Lösung abgetrennt, mit dreimal 2 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet wird. Das elementaranalysenreine Produkt wird als violetter Feststoff erhalten (Ausbeute: 35.9 mg, 72 %).

Elementaranalyse (C₃₄H₅₅Cl₄F₃N₁₄O₃SZn₂·H₂O, MW = 1087.54 g mol⁻¹):

ber.:	C: 37.55 %	H: 5.28 %	N: 18.03 %	Cl: 13.04 %	F: 5.24 %	O: 5.88 %
	S: 2.95 %	Zn: 12.02 %				
gef.:	C: 37.71 %	H: 5.29 %	N: 18.16 %			

¹H-NMR (399.89 MHz):

δ (Aceton-d₆) = 2.98 (bs, 24 H, CH_{3,guan}), 3.18 (bs, 12 H, CH_{3,guan}), 3.25 (bs, 12 H, CH_{3,guan}), 4.49 (s, 3 H, CH_{3,phenazin}), 7.13 (s, 2 H, C^aH_{arom}), 7.29 (s, 2 H, C^bH_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (100.55 MHz):

δ (Aceton-d₆) = 37.25 (CH_{3,phenazin}), 40.79 (CH_{3,guan}), 69.26 (CF_{3,triflate}), 100.67 (C^bH_{arom}), 114.52 (C^aH_{arom}), 131.43 (C_q), 141.79 (C_q), 145.59 (C_q) ppm.

MS (ESI⁺, Acetonitril):

m/z = 919.2034 ([M-OTf]⁺, 100 %).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 2940 (w), 2902 (w), 1577 (m), 1518 (s), 1462 (vs), 1405 (vs), 1370 (m), 1328 (s), 1299 (m), 1260 (vs), 1216 (s), 1165 (m), 1145 (m), 1108 (m), 1065 (w), 1034 (m), 964 (w), 846 (w), 794 (w), 737 (w), 707 (w), 637 (m), 606 (m), 575 (w), 466 (w) cm⁻¹.

UV/Vis:

Dichlormethan ($c = 9.72 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 315 (6.41 \cdot 10^4), 553 (4.00 \cdot 10^3), 592 (8.85 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

Fluoreszenz:

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (Dichlormethan, $\lambda_{\text{exc}} = 592 \text{ nm}$) = 619 nm.

Quantenausbeute:

Φ (Dichlormethan, $\lambda_{\text{exc}} = 550 \text{ nm}$) = 0.25

Literaturverzeichnis

- [1] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed* **1993**, *32*, 566-568.
doi.org/10.1002/anie.199305661
- [2] P. Von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614-615.
doi.org/10.1002/ange.19931050430
- [3] H. Rieck, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2881-2883.
doi.org/10.1002/ange.19951072316
- [4] H. Rieck, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed* **1996**, *34*, 2687-2689.
doi.org/10.1002/anie.199526871
- [5] G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675-691. doi.org/10.1039/B614169B
- [6] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705-1706.
doi.org/10.1039/a703277c
- [7] G. Li, L. Sun, L. Ji, H. Chao, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13261-13276. doi.org/10.1039/c6dt01624c
- [8] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164-178.
doi.org/10.1016/s0010-8545(00)80170-8
- [9] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846-2852. doi.org/10.1021/ic951080o
- [10] A. Caneschi, A. Dei, F. Fabrizi de Biani, P. Gütllich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hofer, F. Renz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3926-3930.
doi.org/10.1002/1521-3765(20010917)7:18<3926::Aid-chem3926>3.0.Co;2-6
- [11] C. Carbonera, A. Dei, J. F. Letard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 3136-3138. doi.org/10.1002/anie.200453944
- [12] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3198-3200. doi.org/10.1002/ange.200453944
- [13] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790-1791.
doi.org/10.1021/ja057488u
- [14] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23-40.
doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014
- [15] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2802-2809.
doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19991001)5:10<2802::AID-CHEM2802>3.0.CO;2-5
- [16] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Zálíš, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 163-172.
doi.org/10.1016/s0020-1693(02)01081-2

- [17] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 99-125.
doi.org/10.1016/s0010-8545(01)00309-5
- [18] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7813-7821.
doi.org/10.1002/chem.200800244
- [19] H.-J. Himmel, *Z. anorg. allg. Chemie* **2013**, 639, 1940-1952. doi.org/10.1002/zaac.201200496
- [20] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19111-19125. doi.org/10.1039/c5dt03270a
- [21] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9430-9441. doi.org/10.1039/c8dt01234b
- [22] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 1620-1631. doi.org/10.1002/ejic.201101366
- [23] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed* **2017**, 56, 3360-3363.
doi.org/10.1002/anie.201611189
- [24] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 3408-3412.
doi.org/10.1002/ange.201611189
- [25] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4220-4233.
doi.org/10.1002/ejic.201100479
- [26] U. Wild, C. Neuhauser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5914-5925. doi.org/10.1002/chem.201304882
- [27] E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D. P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3467-3485. doi.org/10.1039/c4dt03572k
- [28] M. E. Makgatho, R. Anderson, J. F. O'Sullivan, T. J. Egan, J. A. Freese, N. Cornelius, C. E. J. van Rensburg, *Drug Dev. Res.* **2000**, 50, 195-202. doi.org/10.1002/1098-2299(200006)50:2<195::Aid-ddr10>3.0.Co;2-t
- [29] V. F. de Andrade-Neto, M. O. Goulart, J. F. da Silva Filho, M. J. da Silva, C. Pinto Mdo, A. V. Pinto, M. G. Zalis, L. H. Carvalho, A. U. Krettli, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 1145-1149.
doi.org/10.1016/j.bmcl.2003.12.069
- [30] G. W. Rewcastle, W. A. Denny, B. C. Baguley, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 843-851.
doi.org/10.1021/jm00388a017
- [31] D. K. Morales, N. J. Jacobs, S. Rajamani, M. Krishnamurthy, J. R. Cubillos-Ruiz, D. A. Hogan, *Mol. Microbiol.* **2010**, 78, 1379-1392. doi.org/10.1111/j.1365-2958.2010.07414.x
- [32] J. Wang, X. Zhi, X. Yu, H. Xu, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 6336-6343.
doi.org/10.1021/jf4011033
- [33] H. M. Hassan, I. Fridovich, *J. Bacteriol.* **1980**, 141, 156-163.
- [34] M. Muller, *Free Radic. Biol. Med.* **2002**, 33, 1527-1533.
doi.org/10.1016/s0891-5849(02)01087-0

- [35] J. B. Laursen, J. Nielsen, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1663-1686. doi.org/10.1021/cr020473j
- [36] K. Hübner, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 274-275. doi.org/10.1002/ciuz.200690054
- [37] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740. doi.org/10.1038/353737a0
- [38] M. Eisenberg, H. P. Silverman, *Electrochim. Acta* **1961**, *5*, 1-12.
doi.org/10.1016/0013-4686(61)87001-1
- [39] A. K. Jana, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *132*, 1-17. doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00251-8
- [40] P. Y. Gu, Y. Zhao, J. H. He, J. Zhang, C. Wang, Q. F. Xu, J. M. Lu, X. W. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3030-3035. doi.org/10.1021/jo5027707
- [41] C. Wang, J. Wang, P. Z. Li, J. Gao, S. Y. Tan, W. W. Xiong, B. Hu, P. S. Lee, Y. Zhao, Q. Zhang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 779-783. doi.org/10.1002/asia.201301547
- [42] J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nakanotani, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2175-2181. doi.org/10.1039/c4tc02530j
- [43] L. Yang, X. Li, J. Yang, Y. Qu, J. Hua, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1317-1326.
doi.org/10.1021/am303152w
- [44] C. Ris, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2206-2208. doi.org/10.1002/cber.188601902128
- [45] J. A. Spicer, S. A. Gamage, G. W. Rewcastle, G. J. Finlay, D. J. A. Bridewell, B. C. Baguley, W. A. Denny, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 1350-1358. doi.org/10.1021/jm990423f
- [46] A. Wohl, W. Aue, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2442-2450.
doi.org/10.1002/cber.190103402183
- [47] W. Bradley, E. Leete, *J. Chem. Soc.* **1951**. doi.org/10.1039/jr9510002129
- [48] Z. Wróbel, M. Więclaw, R. Bujok, K. Wojciechowski, *Monatsh. Chem.* **2013**, *144*, 1847-1853.
doi.org/10.1007/s00706-013-1087-3
- [49] M. J. Haddadin, C. H. Issidorides, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 3253-3256.
doi.org/10.1016/s0040-4039(01)89222-4
- [50] K. Ley, F. Seng, H. Heitzer, *Synthesis* **1970**, *1970*, 258-259. doi.org/10.1055/s-1970-21601
- [51] R. Horvath, K. C. Gordon, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 10-18.
doi.org/10.1016/j.ica.2011.03.006
- [52] H. van der Salm, A. B. S. Elliott, K. C. Gordon, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282-283*, 33-49.
doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.003
- [53] J. E. Dickeson, L. A. Summers, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*. doi.org/10.1071/ch9701023
- [54] E. Amouyal, A. Homsy, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1841-1845. doi.org/10.1039/dt9900001841

- [55] A. E. Friedman, J. C. Chambron, J. P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4960-4962. doi.org/10.1021/ja00168a052
- [56] W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1712-1716. doi.org/10.1021/ja00318a026
- [57] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 337-348. doi.org/10.1016/s0022-328x(00)92610-x
- [58] G. W. Heunisch, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 741-744. doi.org/10.1021/ac60312a037
- [59] D. T. Sawyer, R. Y. Komai, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 715-721. doi.org/10.1021/ac60312a002
- [60] M. Rodriguez i Zubiri, H. L. Milton, D. J. Cole-Hamilton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 201-203. doi.org/10.1016/j.inoche.2003.10.019
- [61] J. C. Theriot, C. H. Lim, H. Yang, M. D. Ryan, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, *Science* **2016**, *352*, 1082-1086. doi.org/10.1126/science.aaf3935
- [62] Y. Aoki, H. M. O'Brien, H. Kawasaki, H. Takaya, M. Nakamura, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 461-464. doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03702
- [63] M. Lee, J. Hong, B. Lee, K. Ku, S. Lee, C. B. Park, K. Kang, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2980-2985. doi.org/10.1039/c7gc00849j
- [64] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5907-5914. doi.org/10.1002/ejoc.200800900
- [65] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578-8590. doi.org/10.1002/chem.201406597
- [66] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3791-3800. doi.org/10.1002/ejic.200900399
- [67] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 115-126. doi.org/10.1002/ejic.200900724
- [68] S. Wiesner, P. Walter, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 5045-5054. doi.org/10.1002/ejoc.201600978
- [69] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4833-4845. doi.org/10.1002/ejic.201200679
- [70] E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J. F. Gal, P. C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91-106. doi.org/Doi 10.1002/Poc.578
- [71] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683-1696. doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02614
- [72] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16966-16983. doi.org/10.1039/c6dt03166h
- [73] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876-9896. doi.org/10.1021/ic501482u

- [74] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3102-3108. doi.org/10.1002/ejic.201000118
- [75] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 6039-6050. doi.org/10.1002/ejic.201402840
- [76] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 16494-16503. doi.org/10.1002/chem.201502584
- [77] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10438-10445. doi.org/10.1002/chem.201601169
- [78] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.* **2009**, 57, 20-23. doi.org/10.1002/nadc.200960857
- [79] F. Berkovitch, Y. Nicolet, J. T. Wan, J. T. Jarrett, C. L. Drennan, *Science* **2004**, 303, 76-79. doi.org/10.1126/science.1088493
- [80] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 118, 151-177. doi.org/10.1002/jlac.18611180203
- [81] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5651-5655. doi.org/10.1002/chem.200900508
- [82] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, 3180-3182. doi.org/10.1039/b705100j
- [83] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**. doi.org/10.1039/JR9510002492
- [84] M. Costa, G. P. Chiusoli, D. Taffurelli, G. Dalmonego, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1541-1546. doi.org/10.1039/a800453f
- [85] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1523-1526. doi.org/10.1021/ol0158415
- [86] P. Selig, *Synthesis* **2013**, 45, 703-718. doi.org/10.1055/s-0032-1318154
- [87] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2362-2372. doi.org/10.1021/ja00059a035
- [88] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4177-4182. doi.org/10.1021/ja00167a011
- [89] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10928-10935. doi.org/10.1021/jp960311p
- [90] D. A. Baldwin, L. Denner, T. J. Egan, A. J. Markwell, *Acta Cryst. C* **1986**, 42, 1197-1199. doi.org/10.1107/S0108270186092909
- [91] W. Theilacker, *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **1931**, 76, 303-309. doi.org/10.1524/zkri.1931.76.1.303
- [92] W. Theilacker, *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **1935**, 90, 51-76. doi.org/10.1524/zkri.1935.90.1.51
- [93] W. Theilacker, *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **1935**, 90, 256-272. doi.org/10.1524/zkri.1935.90.1.256
- [94] J.-M. Tinti, C. Nofre, *Sweeteners. Discovery, Molecular Design, and Chemoreception* E. Walters, F.T. Orthoefer, G.E. DuBois, Washington, D.C., **1991**.

- [95] G. W. Muller, D. E. Walters, G. E. DuBois, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 740-743.
doi.org/10.1021/jm00082a015
- [96] N. M. M. Mateus, L. C. Branco, N. M. T. Lourenço, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2003**, *5*,
347-352. doi.org/10.1039/B303408A
- [97] A. Buxbaum, C. Kratzer, W. Graninger, A. Georgopoulos, *J. Antimicrob. Chemother.* **2006**, *58*,
193-197. doi.org/10.1093/jac/dkl206
- [98] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14. doi.org/10.1021/ic50023a002
- [99] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, *ChemInform* **2005**, *36*, 49-87. doi.org/10.1002/chin.200530277
- [100] Y. F. Yong, J. A. Kowalski, M. A. Lipton, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1540-1542.
doi.org/10.1021/jo962196k
- [101] K. S. Kim, L. Qian, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7677-7680.
doi.org/10.1016/s0040-4039(00)61537-x
- [102] K. Ramadas, N. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2841-2844.
doi.org/10.1016/0040-4039(95)00360-o
- [103] D. R. Kent, W. L. Cody, A. M. Doherty, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8711-8714.
doi.org/10.1016/s0040-4039(96)02022-9
- [104] P. Molina, E. Aller, A. Lorenzo, *Synlett* **2003**, 0714-0716. doi.org/10.1055/s-2003-38351
- [105] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**,
3473-3479. doi.org/10.1039/b002554m
- [106] D. Petrovic, T. Glöge, T. Bannenberg, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3472-3475. doi.org/10.1002/ejic.200700569
- [107] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295.
doi.org/10.1002/cber.19610940853
- [108] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
doi.org/10.1002/cber.19640970504
- [109] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836-845.
doi.org/10.1002/ange.19600722208
- [110] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 119-122.
doi.org/10.1002/cber.19270600118
- [111] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927-1930.
doi.org/10.1016/s0040-4039(00)99616-3
- [112] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1729-1735.
doi.org/10.1016/s0957-4166(98)00152-9
- [113] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H. J. Braeuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *15*, 108-126. doi.org/10.1002/chin.198415169

- [114] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, o3301-o3302. doi.org/10.1107/s1600536806026365
- [115] W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1417-1422. doi.org/10.1002/cber.19971301010
- [116] P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4263-4266. doi.org/10.1039/a704570k
- [117] N. Mincheva, T. Todorov, O. Angelova, P. J. Bailey, M. Mitewa, *J. Coord. Chem.* **2000**, *50*, 169-176. doi.org/10.1080/00958970008054936
- [118] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 997-1003. doi.org/10.1515/znb-1998-0911
- [119] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. anorg. allg. Chemie* **2000**, *626*, 1583-1590. doi.org/10.1002/1521-3749(200007)626:7<1583::aid-zaac1583>3.0.co;2-3
- [120] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1937-1948. doi.org/10.1002/1099-0682(200108)2001:8<1937::aid-ejic1937>3.0.co;2-i
- [121] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed* **2006**, *45*, 3867-3869. doi.org/10.1002/anie.200600351
- [122] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951-3954. doi.org/10.1002/ange.200600351
- [123] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985-1001. doi.org/10.1039/b515490a
- [124] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659-3676. doi.org/10.1039/b901940e
- [125] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154-3156. doi.org/10.1021/ic034213b
- [126] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537-546. doi.org/10.1039/b314707j
- [127] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718-1726. doi.org/10.1021/ic062319b
- [128] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4530-4534. doi.org/10.1002/ejic.200700507
- [129] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1302-1314. doi.org/10.1002/ejic.201000981
- [130] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163-171. doi.org/10.1002/ejic.201200784
- [131] C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chemistry* **2019**, *25*, 3781-3785. doi.org/10.1002/chem.201900268

- [132] S. Schneider, M. Brohmann, R. Lorenz, Y. J. Hofstetter, M. Rother, E. Sauter, M. Zharnikov, Y. Vaynzof, H.-J. Himmel, J. Zaumseil, *ACS Nano* **2018**. doi.org/10.1021/acsnano.8b02061
- [133] L. Lohmeyer, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2018**.
- [134] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5288-5297. doi.org/10.1002/chem.201304987
- [135] 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. doi.org/10.1002/chem.200901479
- [136] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1593-1604. doi.org/10.1002/ejic.201001202
- [137] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4770-4782. doi.org/10.1002/ejic.201000315
- [138] R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans* **2018**, *47*, 11016-11029. doi.org/10.1039/c8dt02176g
- [139] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4848-4860. doi.org/10.1002/ejic.201500597
- [140] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828-15839. doi.org/10.1039/c6dt02128j
- [141] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187-16199. doi.org/10.1002/chem.201602402
- [142] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607-13611. doi.org/10.1002/chem.201703611
- [143] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3660-3667. doi.org/10.1002/ejic.201800525
- [144] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11636-11648. doi.org/10.1002/chem.201702053
- [145] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3671-3679. doi.org/10.1002/ejic.201300267
- [146] 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**, *2012*, 3156-3167. doi.org/10.1002/ejic.201101325
- [147] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 695-704. doi.org/10.1002/ejic.201101002
- [148] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1839-1846. doi.org/10.1002/ejic.201000007
- [149] H. M. Gajiwala, R. Zand, *Polymer* **2000**, *41*, 2009-2015. doi.org/10.1016/s0032-3861(99)00371-7

- [150] J. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules* **1968**, *1*, 36-42. doi.org/10.1021/ma60001a007
- [151] R. Nietzki, E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 440-450. doi.org/10.1002/cber.18890220198
- [152] E. Bindewald, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- [153] R. Lorenz, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- [154] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 774-789. doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.008
- [155] E. I. Solomon, R. G. Hadt, B. E. R. Snyder, *Isr. J. Chem.* **2016**, *56*, 649-659. doi.org/10.1002/ijch.201600016
- [156] X. Q. Zhu, Z. Dai, A. Yu, S. Wu, J. P. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11694-11707. doi.org/10.1021/jp8041268
- [157] H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47*, 1814-1818. doi.org/10.1002/anie.200704654
- [158] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838-1842. doi.org/10.1002/ange.200704654
- [159] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- [160] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2017**, *95*, 197-206. doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [161] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2001**.
- [162] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910. doi.org/10.1021/cr940053x
- [163] A. J. Bard, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, (Ed.: Routledge), **2017**.
- [164] A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1-17. doi.org/10.1002/jcc.23449
- [165] T. K. R. Dennington, J. Millam, *GaussView 5* **2009**, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, www.gaussian.com.
- [166] G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, A. Mitchell, S. Benson, M. Griffin, K. Burrage, in *EPR of Free Radicals in Solids I: Trends in Methods and Applications*, Vol. 24 (Eds.: A. Lund, M. Shiotani), Kluwer Press, New York, **2003**, pp. 197-237.
- [167] G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 903-916. doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.02.003
- [168] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57. doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011
- [169] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425-8433. doi.org/10.1063/1.1688752

- [170] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697-699. doi.org/10.1002/ange.19580702206
- [171] D. B. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351-8354. doi.org/10.1021/jo101589h
- [172] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179. doi.org/10.1021/om100106e
- [173] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*. doi.org/10.1021/ed085p532
- [174] E. Bill, *JulX v. 1.6*, Simulation of Molecular Magnetic Data, Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim an der Ruhr, Germany.
- [175] *DENZO-SMN 1998*, Data processing software, Nonius, www.nonius.nl.
- [176] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 1997*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, <http://shelx.uni-goettingen.de>.
- [177] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122. doi.org/10.1107/S0108767307043930
- [178] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8. doi.org/10.1107/S2053229614024218
- [179] G. M. Sheldrick, *SHELX-2017 2017*, Program for Chrystal Structure Refinement, University of Göttingen, <http://shelx.uni-goettingen.de>.
- [180] G. H. L. Zolnai, *XPMA 1994*, University of Heidelberg, <https://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/software/software.html>.
- [181] *Mercury 3.10.1 2018*, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>.
- [182] F. H. Allen, *Acta Cryst. B* **2002**, *58*, 380-388. doi.org/10.1107/s0108768102003890
- [183] *TURBOMOLE V7.3 2018*, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, <http://www.turbomole.com>.
- [184] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-290. doi.org/10.1016/0009-2614(95)00621-a
- [185] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785
- [186] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. doi.org/10.1063/1.3382344
- [187] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. doi.org/10.1063/1.463096
- [188] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152. doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00862-8
- [189] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573-578. doi.org/10.1016/s0009-2614(96)01343-7
- [190] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464. doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-x

- [191] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997-1000.
doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997
- [192] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 6. doi.org/10.1002/wcms.1327
- [193] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699-709. doi.org/10.1002/wcms.56
- [194] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
doi.org/10.1039/P29930000799
- [195] G. Knizia, *IBOView V20150427* **2015**, <http://www.iboview.org/>.
- [196] G. Knizia, *J. Chem. Theory. Comput.* **2013**, *9*, 4834-4843. doi.org/10.1021/ct400687b

Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

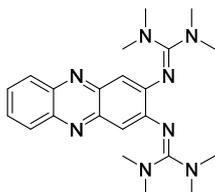
4-DMAP	4-Dimethylaminopyridin
bdmegph	2,3-Bis(dimethylethylenguanidino)phenazin
bpy	2,2'-Bipyridin
BSA	Bis(trimethylsilyl)acetamid
btmgph	2,3-Bis(tetramethylguanidino)phenazin
COSMO	<i>Conductor-like screening model</i>
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
CT	Wechsel in einen ladungsseparierten Zustand (engl.: <i>Charge Transfer</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DART	<i>Direct Analysis in Real Time</i>
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DEPT	<i>Distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl.: <i>deoxyribonucleic acid</i>)
dppz	Dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazin
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
EtOH	Ethanol
FAB	<i>Fast atom bombardment</i>
Fc	Ferrocen
FD	<i>Field desorption</i>
FET	Feldeffekttransistor
FT	Fourier Transformation
GFA	Guanidino-funktionalisierte Aromaten
hdmegtp	2,3,6,7,10,11-Hexakis(dimethylethylenguanidino)triphenylen
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	höchstes besetztes MO (engl.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- <i>a</i>]pyrimidin
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
htmgtp	2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidino)triphenylen

IR	Infrarotstrahlung (ca. 780 nm bis 1 mm)
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (engl.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation (engl.: <i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i>)
MeCN	Acetonitril
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode (engl.: <i>organic light emitting diode</i>)
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl.: <i>superconducting quantum interference device</i>)
SWCNTs	Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl.: <i>single walled carbon nanotubes</i>)
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl.: <i>thermally activated delayed fluorescence</i>)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TD-DFT	zeitabhängige DFT (engl.: <i>Time-dependent density functional theory</i>)
tdmegph	2,3,7,8-Tetrakis(dimethylethylguanidino)phenazin
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8- oder 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
ttmgph	2,3,7,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)phenazin
UV	Ultraviolettstrahlung (ca. 10 bis 380 nm)
Vis	sichtbarer Bereich des Lichts (ca. 380 bis 780 nm, engl.: <i>visible</i>)

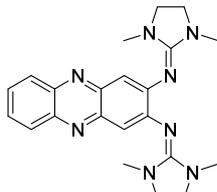
B Symbolverzeichnis

\angle	Winkel zwischen zwei Ebenen in °
°C	Grad Celsius – Einheit der Temperatur
A	Hyperfeinkopplungskonstante
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) – Einheit der Länge
B oder \vec{B}	Magnetische Flussdichte
cm^{-1}	„Wellenzahl“ oder auch Kayser – Einheit der Energie
D	Axialer Nullfeldaufspaltungparameter
E	Rhombischer Nullfeldaufspaltungparameter
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Redoxprozesses in V
E_{ox}	Potential eines Oxidationsprozesses in V
E_{red}	Potential eines Reduktionsprozesses in V
eV	Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1.6021766208(98) \cdot 10^{-19} \text{ J}$) – Einheit der Energie
g	Landé-Faktor, auch gyromagnetischer Faktor oder kurz g -Faktor
G	Gauß – Einheit der magnetischen Flussdichte B (CGS-System)
I_x	Xte Gasphasenionisierungsenergie in eV
J_{A-B}	Magnetische Kopplungskonstante zwischen den Kernen A und B
K	Kelvin – SI-Basiseinheit der Temperatur
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis in der Massenspektroskopie
mg	Milligramm – Einheit der Masse
Mol	Mol – SI-Basiseinheit der Stoffmenge
${}^n J_{A,B}$	Kopplungskonstante (NMR) in Hz zwischen den Kernen A und B
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) – Einheit der Länge
Oe	Oersted – Einheit der magnetischen Feldstärke \vec{H}
ppm	Teile von einer Millionen, Millionstel (engl.: <i>parts per million</i>)
T	Temperatur in °C oder Kelvin
T	Tesla – Einheit der magnetischen Flussdichte \vec{B}
V	Volt – Einheit der Spannung
δ	Chemische Verschiebung in ppm
ϵ	Molarer Extinktionskoeffizient in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ϵ_r	Relative Permittivität oder auch dielektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge in nm
μ_B	Bohrsches Magneton ($9.274009994 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$)
μ_{eff}	Effektives Magnetisches Moment in μ_B
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1} – Energie
τ	Fluoreszenzlebensdauer in ns
Φ	Fluoreszenz-Quantenausbeute
χ	Magnetische Suszeptibilität

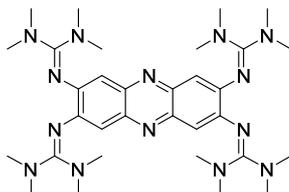
C Verbindungsverzeichnis



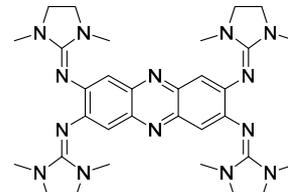
btmgph
 $C_{22}H_{30}N_8$
 406.54 g/mol



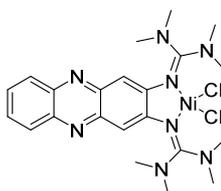
bdmegph
 $C_{22}H_{26}N_8$
 402.51 g/mol



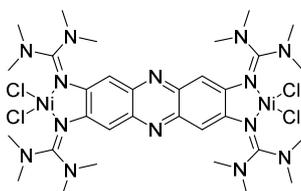
ttmgph
 $C_{32}H_{52}N_{14}$
 632.87 g/mol



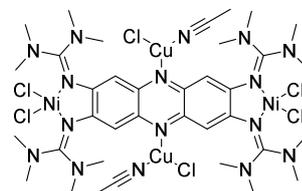
tdmegph
 $C_{32}H_{44}N_{14}$
 624.80 g/mol



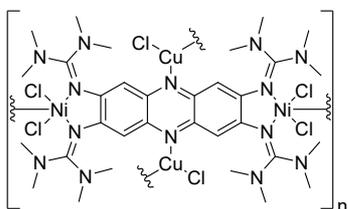
[btmgph(NiCl₂)]
 $C_{22}H_{30}Cl_2N_8Ni$
 536.13 g/mol



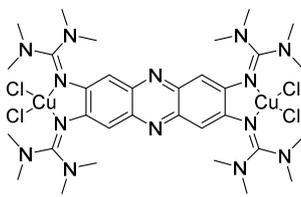
[ttmgph(NiCl₂)₂]
 $C_{32}H_{52}Cl_4N_{14}Ni_2$
 892.05 g/mol



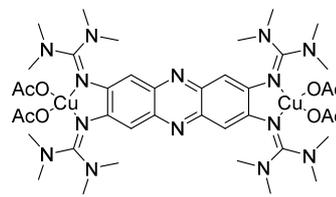
[ttmgph(NiCl₂)₂(CuCl(CH₃CN))₂]
 $C_{36}H_{58}Cl_6Cu_2N_{16}Ni_2$
 1172.15 g/mol



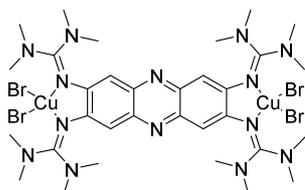
[ttmgph(NiCl₂)₂(CuCl)₂]_n
 $[C_{32}H_{52}Cl_6Cu_2N_{14}Ni_2]_n$
 $n \cdot 1090.04$ g/mol



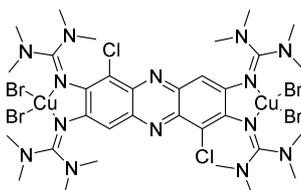
[ttmgph(CuCl₂)₂]
 $C_{32}H_{52}Cl_4Cu_2N_{14}$
 901.76 g/mol



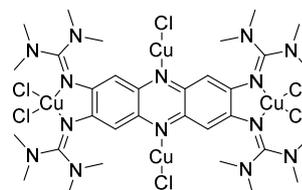
[ttmgph(Cu(OAc)₂)₂]
 $C_{40}H_{64}Cu_2N_{14}O_8$
 996.13 g/mol



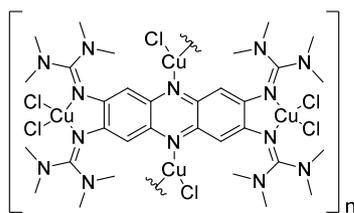
[ttmgph(CuBr₂)₂]
 $C_{32}H_{52}Br_4Cu_2N_{14}$
 1079.57 g/mol



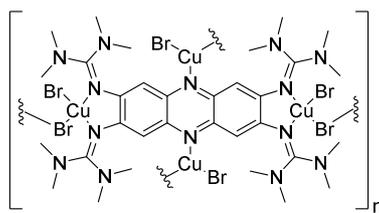
[ttmgph₂Cl(CuBr₂)₂]
 $C_{32}H_{50}Br_4Cl_2Cu_2N_{14}$
 1148.46 g/mol



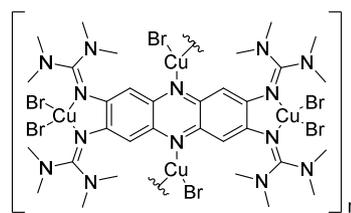
[ttmgph(CuCl₂)₂(CuCl)₂]
 $C_{32}H_{52}Cl_6Cu_4N_{14}$
 1099.75 g/mol



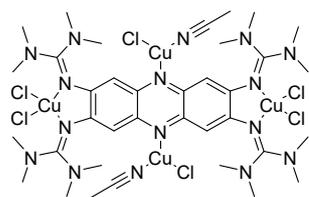
[ttmgph(CuCl₂)₂(CuCl)₂]_n
 [C₃₂H₅₂Cl₆Cu₄N₁₄]_n
 n · 1099.75 g/mol



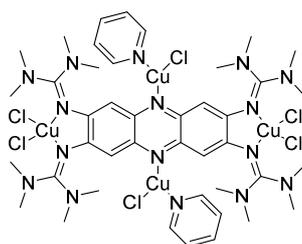
[ttmgph(CuBr₂)₂(CuBr)₂]_n **A**
 [C₃₂H₅₂Br₆Cu₄N₁₄]_n
 n · 1366.47 g/mol



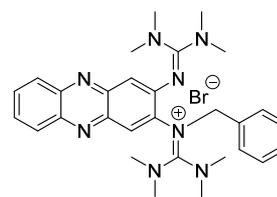
[ttmgph(CuBr₂)₂(CuBr)₂]_n **B**
 [C₃₂H₅₂Br₆Cu₄N₁₄]_n
 n · 1366.47 g/mol



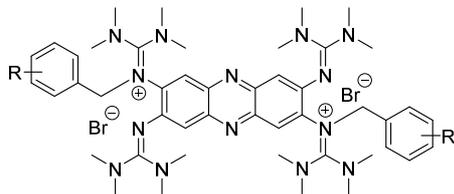
[ttmgph(CuCl₂)₂(CuCl(CH₃CN))₂]
 C₃₆H₅₈Cl₆Cu₄N₁₆
 1181.86 g/mol



[ttmgph(CuCl₂)₂(CuCl(py))₂]
 C₄₂H₆₂Cl₆Cu₄N₁₆
 1257.95 g/mol

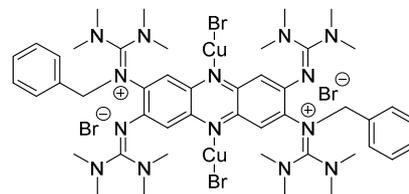


[btmgph+Bn]Br
 C₂₉H₃₇BrN₈
 577.58 g/mol



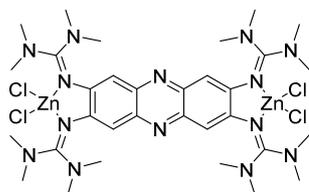
[ttmgph+2(Bn-R)]Br₂

R = H ₅	R = F ₅	R = <i>p</i> -NO ₂	R = <i>m</i> -OMe
C ₄₆ H ₆₆ Br ₂ N ₁₄	C ₄₆ H ₅₆ Br ₂ F ₁₀ N ₁₄	C ₄₆ H ₆₄ Br ₂ N ₁₆ O ₄	C ₄₈ H ₇₀ Br ₂ N ₁₄ O ₂
974.94 g/mol	1154.84 g/mol	1064.93 g/mol	1034.99 g/mol

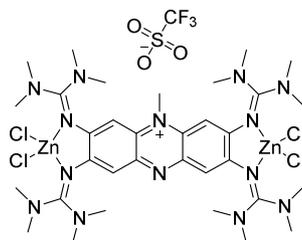


[(ttmgph+2Bn)(CuBr₂)₂]Br₂

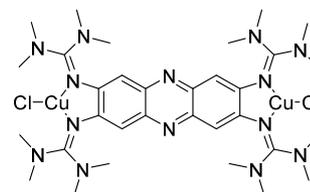
C₄₆H₆₆Br₄Cu₂N₁₄
 1261.84 g/mol



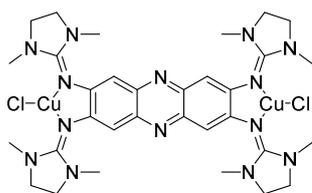
[ttmgph(ZnCl₂)₂]
 C₃₂H₅₂Cl₄N₁₄Zn₂
 905.43 g/mol



[Me+ttmgph(ZnCl₂)₂]OTf
 C₃₄H₅₅Cl₄F₃N₁₄O₃SZn₂
 1069.52 g/mol



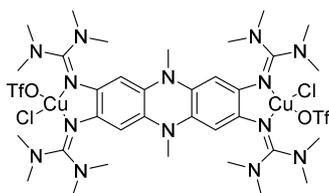
[ttmgph(CuCl)₂]
 C₃₂H₅₂Cl₂Cu₂N₁₄
 830.86 g/mol



[tdmegph(CuCl)₂]

C₃₂H₄₄Cl₂Cu₂N₁₄

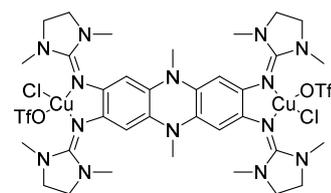
822.79 g/mol



[2Me+ttmgph(CuCl(OTf))₂]

C₃₆H₅₈Cl₂Cu₂F₆N₁₄O₆S₂

1159.05 g/mol



[2Me+tdmegph(CuCl(OTf))₂]

C₃₆H₅₀Cl₂Cu₂F₆N₁₄O₆S₂

1150.99 g/mol

Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt.

Publikationen:

- I. *„Tetraguanidino-functionalized phenazine and fluorene dyes: synthesis, optical properties and metal coordination“*
E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D. P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3467–3485.
Doi: [10.1039/c4dt03572k](https://doi.org/10.1039/c4dt03572k)
- II. *„Efficient n-Doping and Hole Blocking in Single-Walled Carbon Nanotube Transistors with 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzene“*
S. Schneider, M. Brohmann, R. Lorenz, Y. J. Hofstetter, M. Rother, E. Sauter, M. Zharnikov, Y. Vaynzof, H.-J. Himmel, Jana Zaumseil, *ACS Nano* **2018**, 12, 5895–5902.
Doi: [10.1021/acs.nano.8b02061](https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b02061)
- III. *„Di- and tetranuclear transition metal complexes of a tetrakisguanidino-substituted phenazine dye by stepwise coordination“*
R. Lorenz, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* 2018, 47, 11016–11029.
Doi: [10.1039/c8dt02176g](https://doi.org/10.1039/c8dt02176g)

Posterbeiträge:

- I. *„Bis- und Tetraguanidiny-funktionalisierte Phenazinfarbstoffe: Optische Eigenschaften und Metallkoordination“*
11. Koordinationschemietreffen, Paderborn, **2015**

Vorträge:

- I. *„Guanidiny-funktionalisierte Aromaten mit Phenazingrundgerüst“*
Skilizium-Tagung, Champéry, Schweiz, **2015**.
- II. *„Koordinationschemie mit vierfach guanidinyfunktionalisiertem Phenazin“*
Skilizium-Tagung, Engelberg, Schweiz, **2016**.
- III. *„Untersuchung der Elektronenakzeptorfähigkeit von Tetraguanidino-phenazin“*
Skilizium-Tagung, Les Crosets, Schweiz, **2018**.
- IV. *„Achieving Electron Donor and Acceptor Properties in a Guanidino Functionalized Phenazine Ligand“*
7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, Lissabon, Portugal, **2018**.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen und Fertigstellen dieser Arbeit in irgendeiner Art und Weise beigetragen haben. Auch wenn vielleicht nicht alle namentlich erwähnt werden, gilt mein Dank allen, die mich in der Zeit meines Studiums und der Dissertation unterstützt, aufgemuntert oder wenigstens nicht vergessen haben.

Meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* möchte ich für die Möglichkeit danken, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Ich möchte mich vor allem für die mir gewährte Freiheit und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Die stets offene Tür gab mir die Gewissheit bei der Überwindung aller Schwierigkeiten unterstützt zu werden und für jedes Anliegen Gehör zu finden.

Prof. Dr. Peter Comba möchte ich ganz herzlich für die Übernahme des Koreferats danken.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter der Werkstätten und Analytik-Abteilungen des Chemischen Instituts. *Beate Termin* möchte ich für ihr Engagement, nicht nur beim NMR-Service, sondern vor allem auch bei der Fehlerbehebung an unserem NMR danken. Auch den Mitarbeiterinnen des elementaranalytischen Labors *Cornelia Vetter*, *Ute Gärtner* und *Uta Wiesinger* bin ich sehr dankbar für ihren Einsatz und das schnelle Messen der Proben.

Karin möchte ich für ihre anscheinend niemals endende Geduld und Herzlichkeit danken, die durch fast nichts und niemanden erschüttert werden kann. Danke für die Schokolade, die Erdbeer-Bowle und dass du dich für uns durch den Bürokratie-Dschungel schlägst.

Unserem IT-Team *Dr. Olaf Hübner*, *Arne Wagner*, *Julian Horn* und *Jean Thusek* möchte ich für die Hilfestellung bei jeglicher Art von Computerproblemen danken. *Arne* und *Olaf* möchte ich besonders dafür danken, dass sie mir den Einstieg in die Dichtefunktionaltheorie erleichtert haben. *Julian* möchte ich dafür danken, dass er nie nur das Nötigste erledigt hat. Bei dir konnte ich immer sicher sein, dass ich dich auch mit meinen privaten IT-Problemen belästigen kann, mit dem wunderbaren Nebeneffekt, dass *Verena* schließlich für mich auf Notebook-Schnäppchenjagd gegangen ist, vielen Dank!

Team-X-Ray *Hendrik*, *Jana*, *Anna*, *Ute* und *Lizzy* danke ich für die vielen, oftmals auch erfolglosen, Bemühungen um meine Kristalle. Vor allem bei *Ute* möchte ich mich für ihren unerschütterlichen Einsatz bei jedem noch so winzigen Kristall bedanken. Danke *Lizzy* dafür, dass du immer das Beste aus den Messdaten rausholst und mitgelitten hast, wenn es dann doch nur wieder das Nebenprodukt war. *Hendrik* möchte ich für die gemessenen Pulverspektren danken und dafür, dass du mir das schönste Messgerät des ganzen Instituts gezeigt hast. Herrn *Prof. Dr. Hubert Wadepohl* und *Heidrun Haungs* danke ich für das Messen und Lösen der besonders schwierigen Kristalle.

David und *Florian* danke ich für die Unterstützung bei den ESR-Messungen und der Auswertung, *Conrad* danke ich für die spannende Zeit am SQUID und *Christoph* für die Auswertung der Daten. *Marco* und *Lena* möchte ich dafür danken, dass sie dem Millennium Falcon bei seinen letzten Atemzügen zur Seite gestanden sind. *Simone* möchte ich ganz herzlich für ihre Unterstützung vor allem bei den Ligand-Synthesen danken. Der *Arbeitsgruppe Bunz* danke ich für den Zugang zur Ulbricht-Kugel, *Michael* und *Andreas* danke ich besonders für die Hilfestellung bei der Bestimmung der Quantenausbeuten. *Dodo* von der *Arbeitsgruppe Hertel* möchte ich für die gemeinsame Messung der Fluoreszenzlebensdauern danken und vor allem dafür, dass ich mit zu den Nobelpreis-Donuts kommen durfte. *Thomas*, *Olaf*, *Julius* und *Ben* danke ich für die schöne gemeinsame Zeit auf der Nebukadnezar. Für die gemeinsame

Fürsorge um das wohl älteste noch funktionierende Gerät seiner Art danke ich dem NMR-Team *Conrad, Lukas, Sebi und Ben*.

Meinem Kooperationspartner *Severin Schneider* von der *Arbeitsgruppe Zaumseil* danke ich für die großartige Zusammenarbeit. Danke, dass mein Name mit auf deiner grandiosen Publikation stehen darf, es hat mir sehr viel Spaß gemacht, am Projekt mitzuarbeiten!

Meinen Bachelorstudentinnen und Forschungspraktikantinnen (auch den männlichen) danke ich für ihre Unterstützung bei der Laborarbeit. *Kathrin Slota* danke ich für ihr Engagement bei der Synthese des neuen Liganden. *Lena Steuer* danke ich für die vielen Kristallansätze und daraus erhaltenen Strukturen. Danke, dass du Teil des Arbeitskreises geworden bist und wie ein Magnet noch mehr nette neue Mitglieder angezogen hast. *Georg Uzunidis* danke ich für die Unterstützung beim Labor-Umzug. Je voudrais remercier *Noélie Pichon* pour son soutien à la matrice et au laboratoire et pour sa compréhension du système éducatif français. *Frano Pranjkovic* danke ich für die grandiose Unterstützung beim Instituts-Fußballturnier. *Antonia Becker* danke ich für ihr Engagement und ihre hoffnungsbringenden Ergebnisse, als meine Motivation auf ein Minimum gesunken war.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Himmel und Greb danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre und die schönen Stunden außerhalb des Labors, sei es beim FAB, Frühstück, Kino-Seminar oder Grillen. Vor allem *Markus* möchte ich dafür danken, dass er immer für gute Laune und Spaß sorgt. Meinen Laborkollegen *Ben, Sebastian, David, Anna, Ute* und *Petra* danke ich für die schöne gemeinsame Zeit. *Ben* möchte ich dafür danken, dass er mir alles beigebracht hat, was man im Laboralltag braucht, zum Beispiel wie man Lösungsmittel diebstahlsicher ankettet. *Petra* und *Ute* möchte ich dafür danken, dass sie ihre Erfahrung in der Synthesechemie und das Leben im Allgemeinen mit mir geteilt haben. Meinem letzten Laborkollegen *Sebastian* danke ich für seine Ordentlichkeit und für seine große Unterstützung im Labor-Endspurt in Form von entgasten Lösungsmittel und gespülten Glasgeräten. Danke außerdem, dass du mich davor bewahrt hast die wichtigsten Sport- und Medienereignisse (Der Bachelor, Die Bachelorette, BiP, ...) zu verpassen. *Christine* danke ich für den besten Arbeitsplatz aller Zeiten! Bei *Conrad*, dem besten Lissabon-Reisebegleiter, den ich mir wünschen konnte, bedanke ich mich für die schöne Zeit auf der Tagung. Hat wirklich super Bock gemacht! *Daniel* und *Debbie* danke ich für die Unterstützung beim letzten Praktikum. Danke, dass ihr mir so viel Arbeit abgenommen habt! *Nina* möchte ich für ihre Freundschaft danken. Mit dir schmeckt Gin Tonic auf meinem Balkon einfach am besten.

Den wahrscheinlich entscheidenden Beitrag zur sprachlichen Qualität dieser Arbeit haben meine Korrekturleser *Ben, Lena, Nina, Sebastian, Lutz* und *Heiko* beigetragen. Dank euch ist die Arbeit fehlerfreier, verständlicher und lesbarer, kurzum besser geworden. Vielen Dank dafür!

Für die schöne gemeinsame Zeit des Studiums und vor allem dafür, dass sie bis zum Ende mit mir durchgehalten haben, möchte ich mich bei *Steffi, Flo, Jan* und *Thomas* bedanken. Ohne euch hätte das alles keinen Spaß gemacht!

Den Mädels *Moni, Eva, Julia, Laura* und *Ina* danke ich für ihre Freundschaft. Danke, dass manches einfach so bleibt, wie es ist, obwohl ich mich so selten blicken lasse. Besonders *Moni* danke ich dafür, dass ich mich immer auf sie verlassen kann und sie mir so Vieles verzeiht. Danke, dass du mich immer wieder aus meinem Chemie-Kosmos rausholst zum Karneval, nach Teneriffa oder einfach die normale Welt.

Ganz besonders möchte ich mich natürlich bei *Ben* bedanken. Ohne dich und deine Unterstützung während der ganzen Zeit meiner Doktorarbeit hätte diese Arbeit ganz anders ausgesehen. Sicherlich hast du dafür gesorgt, dass sie besser wurde. Außerdem danke ich dir für die Geduld, die du in den letzten Monaten für mich und meine Launen aufgebracht hast. Ich denke wir sind dann jetzt quitt.

Und schließlich möchte ich meiner ganzen Familie für ihre Unterstützung danken. Meinen Eltern *Ralf* und *Elke* danke ich dafür, dass ich meinen Weg immer frei wählen und mir ihrer Hilfe sicher sein konnte. Danke, dass ihr mir nicht nur das Studium in Heidelberg ermöglicht habt, sondern auch bei jeder Hürde, die ich nehmen musste, mitgefiebert habt. Meiner Schwester *Saskia* danke ich für den Rückhalt, den sie mir gibt. Zum Glück bist du immer für mich da, wenn ich dich brauche!

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Steuerung der Elektronendonator- und Akzeptoreigenschaften von guanidino-funktionalisiertem Phenazin in di- und tetranuklearen Übergangsmetallkomplexen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Datum, Ort

Unterschrift (Roxana Lorenz)