
Bindungsaktivierung mit elektronenreichen Guanidin-Liganden

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Florian Schön
aus Kirchheimbolanden

2020

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Florian Schön
aus Kirchheimbolanden

Tag der Disputation: 22.05.2020

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

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von November 2016 bis Januar 2020 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Teile der hier beschriebenen Ergebnisse wurden von Lukas Lohmeyer, Franziska Walterspiel, Martin Dietl und Justin Kahle im Rahmen ihrer Forschungspraktika bzw. Bachelorarbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Himmel unter meiner Anleitung erhalten.

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

Publikationen:

- I. "Oxidation of Organic Molecules with a Redox-Active Guanidine Catalyst"
U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *51*, 16410–16413;
Angew. Chem. **2017**, *129*, 16630–16633.
- II. "On the Metal Cooperativity in a Dinuclear Copper-Guanidine Complex for Aliphatic C-H Bond Cleavage by Dioxygen"
F. Schön, F. Biebl, L. Greb, S. Leingang, B. Grimm-Lebsanft, M. Teubner, S. Buchenau, E. Kaifer, M. A. Rübhausen, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11257–11268.
- III. *Hot Paper*: "Catalytic Aerobic Phenol Homo- and Cross-Coupling with Copper Complexes Bearing Redox-Active Guanidine Ligands"
F. Schön, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8279–8288.
- IV. *Hot Paper*: "Desymmetrisation of Dicationic Diboranes by Isomerization Catalysed by a Nucleophile"
F. Schön, L. Greb, E. Kaifer, H.-J. Himmel, accepted article, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 10.1002/anie.202001640; *Angew. Chem.* **2020**, 10.1002/ange.202001640.



Alle Rechte zur Adaption der oben genannten Publikationen wurden über RightsLink® eingeholt.

Posterbeiträge:

- I. F. Schön, H.-J. Himmel, "Cross-Coupling of Phenols by Dioxygen Activation with Redox-Active Guanidine Copper Catalyst"
1st Copper Bioinorganic Chemistry Symposium, Marseille, Frankreich **2018**.
- II. F. Schön, L. Greb, S. Leingang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, "Metal Cooperativity in a Dinuclear Copper-Guanidine Complex for Aliphatic C-H Bond Cleavage by Dioxygen"
ACS on Campus, Heidelberg, **2018**.
- III. F. Schön, H.-J. Himmel, „Sauerstoffaktivierung an Kupferkomplexen mit redox-aktiven Liganden zur selektiven Homo- und Kreuzkupplung von Phenolen“
15. Koordinationschemie-Treffen, München, **2019**.

Vorträge:

- I. „Einfluss von redoxaktiven Guanidin-Liganden auf die Oxidationskatalyse mit molekularem Sauerstoff“
14. Koordinationschemie-Treffen, Heidelberg, **2018**.
- II. „Einfluss von redoxaktiven Guanidin-Liganden auf die Oxidationskatalyse mit molekularem Sauerstoff“
Skilizium, Les Crosets, Schweiz, **2018**.
- III. „Sauerstoffaktivierung mit Guanidin-Liganden“
Skilizium, Lantsch/Lenz, Schweiz, **2019**.
- IV. "Desymmetrisation of Dicationic Diboranes by Isomersization"
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.

Für meine Eltern und Freunde

*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie
und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor
unseren Augen erstreckt.“*

Sir Isaac Newton
*04.01.1643, † 31.03.1727

KURZZUSAMMENFASSUNG

In dieser Dissertation wird der Einfluss elektronenreicher Guanidin-Liganden auf O–O und B–B Bindungsaktivierungsprozesse vorgestellt.

Zu Beginn wurde die Aktivierung von molekularem Sauerstoff an Kupfer(I)-Komplexen mit den Liganden 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl)pyridin (**L1**) und 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridin (**L2**) untersucht. Für den dinuklearen Komplex $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ wurde eine durch Sauerstoff initiierte aliphatische Ligandhydroxylierung beobachtet und mit der Reaktivität des Enzyms *Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase* (PHM) verglichen. Experimentelle und theoretische Untersuchungen an dem Modellkomplex lassen einen kooperativen Effekt zwischen den beiden Kupferatomen als Schlüsselschritt für den Hydroxylierungsprozess vermuten. In dem mononuklearen Komplex $[\mathbf{L2Cu}]^+$ wurden die zuvor hydroxylierten Stellen des Liganden **L1** durch zusätzliche Methylgruppen blockiert. Die Oxygenierung führte dadurch zur Bildung eines Kupfer(II)-Superoxid-Komplexes, welcher mittels *in situ* UV/Vis- und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden konnte.

Weiterhin wurden Kupfer(I)-Komplexe mit dem Liganden 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**L3**) und dem redoxaktiven Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**L4**) für oxidative C–C Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen von Phenolen mit dem grünen Oxidationsmittel Sauerstoff eingesetzt. Komplexe mit dem elektronenreichen Liganden **L4** zeigten hierbei eine signifikant höhere Aktivität und Chemoselektivität der Kreuzkupplungsreaktion. Auf der Grundlage von zahlreichen Testreaktionen wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert. Weiterhin wurden die Synthesen der neuen redoxaktiven Liganden Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (**L5**) und 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzol (**L6**) und ihrer entsprechenden Kupfer(I)-Komplexen entwickelt und erste Untersuchungen einer Sauerstoffaktivierung durchgeführt.

Abschließend wurden die Liganden **L3**, **L4** und **L6** zur Aktivierung der B–B Bindung in kationischen Diboranen eingesetzt. Mit den Bisguanidinen **L3** und **L6** gelang erstmals die Synthese von unsymmetrisch substituierten dikationischen Diboranen mit sp^2 - sp^2 -hybridisierten Boratomen. Die Verbindungen werden durch eine intramolekulare Umlagerung der initial gebildeten symmetrisch substituierten dikationischen Diborane erhalten. Diese beispiellose, nukleophil katalysierte Isomerisierung wurde im Detail untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit konnten die Aktivierungsparameter der Reaktion bestimmt werden. Die unterschiedliche Fluorid-Ionen-Affinität der beiden Boratome sowie die Bindungssituation dieser einzigartigen, unsymmetrischen dikationischen Diborane wurde mit Hilfe von computerchemischen Methoden untersucht.

ABSTRACT

In this thesis the influence of electron rich guanidine ligands in terms of O–O and B–B bond activation processes is presented.

First, the activation of molecular dioxygen with copper(I) complexes bearing the ligands 2,6-bis(tetramethylguanidino-methyl)pyridine (**L1**) and 2,6-bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridine (**L2**) was studied. In the dinuclear complex $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ an aliphatic ligand-hydroxylation reaction initiated by dioxygen was observed and compared to the reactivity in the enzyme *peptidylglycine- α -hydroxylating monooxygenase* (PHM). Experimental and theoretical investigations on the model complex suggest the key driving force for the hydroxylation process to be a cooperative effect between the two copper atoms. In the mononuclear complex $[\mathbf{L2Cu}]^+$ the previously hydroxylated sites of ligand **L1** were blocked by additional methyl groups. Thus, dioxygen activation leads to a copper(II) superoxide complex which could be detected by *in situ* UV/Vis and Raman-spectroscopy.

Furthermore, copper(I) complexes bearing 1,2-bis(tetramethylguanidino)benzene (**L3**) or the redox-active 1,2,4,5-tetrakis(tetramethylguanidino)benzene (**L4**) were used for oxidative C–C homo- and cross-coupling reactions of phenols, using dioxygen as a green oxidizing reagent. Concerning complexes with the electron rich ligand **L4**, the activity and chemoselectivity in the cross-coupling reactions was significantly improved. Based on the collected data of several test reactions, a reaction mechanism is proposed. Moreover, the syntheses of the new redox-active ligands bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxole (**L5**) and 1,2-bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzene (**L6**) and their corresponding copper(I) complexes were achieved and first investigations on the oxygenation reactions were carried out.

Finally, the ligands **L3**, **L4** and **L6** were used in the activation of the B–B bond in cationic diboranes. With the bisguanidines **L3** and **L6** the first unsymmetrically substituted dicationic diboranes featuring sp^2 - sp^2 -hybridized boron atoms were synthesized. The compounds are formed from preceding symmetrical substituted dicationic diboranes by an intramolecular rearrangement. This unprecedented nucleophile catalyzed isomerization was studied in detail and the activation parameters were derived from the temperature dependence of the reaction rate. The difference in fluoride ion affinity between the two boron atoms and the bonding situation in these unique unsymmetrical dicationic diboranes were evaluated by means of computational chemistry.

1

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 | Inhaltsverzeichnis..... | XIV |
| 2 | Einleitung..... | 1 |
| 2.1 | Motivation und Zielsetzung..... | 1 |
| 2.2 | Guanidine..... | 4 |
| 2.2.1 | Redoxaktive Liganden..... | 6 |
| 2.2.2 | Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA)..... | 8 |
| 2.3 | Sauerstoffaktivierung an Kupferkomplexen..... | 16 |
| 2.3.1 | Kupfer(II)-Superoxid-Komplexe..... | 18 |
| 2.3.2 | <i>Side-on</i> Kupfer(II)-Peroxo und Kupfer(III)-bis- μ -oxo-Komplexe..... | 25 |
| 2.4 | C–C Aryl-Aryl Kupplung..... | 29 |
| 2.4.1 | Oxidative C–C Phenolkupplung..... | 30 |
| 2.5 | Diborane..... | 35 |
| 2.5.1 | Kationische Diborane..... | 38 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion..... | 41 |
| 3.1 | Sauerstoffaktivierung an Kupferkomplexen mit Guanidin-Liganden..... | 41 |
| 3.1.1 | Synthese und Eigenschaften der Liganden L1 und L2 | 41 |
| 3.1.2 | Synthese und Eigenschaften von $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\mathbf{L2Cu}]\text{BF}_4$ | 44 |
| 3.1.3 | Reaktivität von $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ und $[\mathbf{L2Cu}]^+$ Komplexlösungen mit Sauerstoff..... | 52 |
| 3.1.4 | Festkörperreaktion von $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Sauerstoff..... | 59 |
| 3.1.5 | Theoretische Betrachtung von $[(\mathbf{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ und $[\mathbf{L2CuO}_2]^+$ | 61 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.6 | Theoretische Untersuchung der Hydroxylierungsreaktion von $[(\mathbf{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ | 65 |
| 3.1.7 | Oxidation von Substraten mit $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\mathbf{L2Cu}]\text{PF}_6$ | 68 |
| 3.2 | Kupferkatalysierte oxidative C–C Phenolkupplung..... | 69 |
| 3.2.1 | Synthese der Liganden L3 und L4 | 69 |
| 3.2.2 | Synthese der Kupfer(I)-Komplexe..... | 71 |
| 3.2.3 | Oxidative Homokupplung von 2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol..... | 74 |
| 3.2.4 | Oxidative Homokupplung von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol..... | 77 |
| 3.2.5 | Tieftemperatur UV/Vis Experimente..... | 80 |
| 3.2.6 | Chemoselektivität der Kreuzkupplungsreaktion..... | 84 |
| 3.2.7 | Postulierter Reaktionsmechanismus der Phenol Kreuzkupplung mit $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ | 92 |
| 3.2.8 | Kreuzkupplungsreaktionen..... | 96 |
| 3.3 | Neue redoxaktive Liganden für mononukleare Kupferkomplexe..... | 100 |
| 3.3.1 | Synthese und Eigenschaften von 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethyl- benzodioxol (L5)..... | 101 |
| 3.3.2 | Synthese und Eigenschaften von 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5- bis(dimethylamino)benzol (L6)..... | 106 |
| 3.3.3 | Darstellung von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ | 112 |
| 3.3.4 | Darstellung von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ | 116 |
| 3.4 | Sauerstoffaktivierung an mononuklearen Kupferkomplexen mit redoxaktiven Liganden..... | 120 |
| 3.4.1 | Reaktion von $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ mit Sauerstoff..... | 122 |
| 3.4.2 | Reaktion von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ und $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ mit Sauerstoff..... | 123 |
| 3.4.3 | Reaktion von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Sauerstoff..... | 127 |
| 3.5 | Kationische Diborane mit elektronenreichen Guanidin-Liganden..... | 131 |
| 3.5.1 | Synthese kationischer Diborane..... | 131 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5.2 | Kinetische Untersuchung der Isomerisierungsreaktion | 142 |
| 3.5.3 | Theoretische Betrachtung der Isomerisierungsreaktion..... | 151 |
| 3.5.4 | Theoretische Betrachtung der Bindungssituation in 19 _{Isomer} | 152 |
| 3.5.5 | Erste Reaktivitätsuntersuchungen der neu dargestellten Diborane | 156 |
| 4 | Zusammenfassung | 160 |
| 5 | Experimentalteil | 167 |
| 5.1 | Allgemeine Angaben | 167 |
| 5.1.1 | Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel | 167 |
| 5.1.2 | Analysemethoden | 168 |
| 5.1.3 | Quantenchemische Rechnungen..... | 172 |
| 5.2 | Synthesevorschriften | 174 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 244 |
| 7 | Anhang..... | 260 |
| 7.1 | Abkürzungsverzeichnis..... | 260 |
| 7.2 | Symbolverzeichnis | 263 |
| 7.3 | Kristallstrukturdaten | 265 |
| 7.4 | Weitere Daten | 278 |
| 8 | Danksagung..... | 280 |
| 9 | Eidesstattliche Versicherung | 284 |

2

EINLEITUNG

2.1 Motivation und Zielsetzung

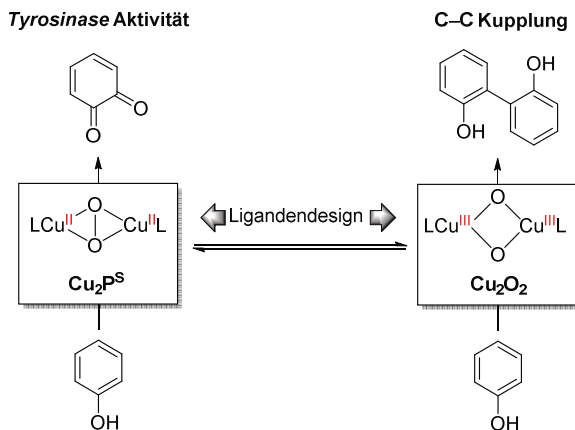
Guanidine finden nicht nur Anwendung als Superbasen oder einfache Liganden in der Organometall- und Hauptgruppenelementchemie, sondern sind aufgrund ihres Elektronenreichtums besonders zur Aktivierung von Bindungen prädestiniert. Weiterhin eignen sich Guanidine aufgrund ihrer vergleichbaren koordinativen Eigenschaften mit Histidin hervorragend für die Darstellung von Enzym-Modellkomplexen.^[1]

Ein zentrales Forschungsziel der modernen bioanorganischen Chemie ist das Verständnis der enzymatischen Aktivität und deren Übertragung auf die organische Synthese. Enzyme ermöglichen hochselektive Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen, so verläuft die enzymkatalysierte Oxidation von Substraten mit dem grünen Oxidationsmittel Sauerstoff beispielsweise ohne schädliche Abfallprodukte. Den im Enzym gebundenen Metallionen wird hierbei die notwendige Rolle der Aktivierung von molekularem Sauerstoff zuteil, um Metall-Sauerstoff Spezies auszubilden. Diese sind in der Lage, selbst die stärksten C–H Bindungen zu brechen. Dabei scheint Kupfer, welches häufig in Enzymen sowie in heterogenen und homogenen Katalysatoren anzutreffen ist, besonders prädestiniert für die Oxidation von organischen Substraten zu sein.^[2]

Für die Reaktivität der Enzyme *Dopamin- β -Monoxygenase* (D β M), *Tyramin- β -Monoxygenase* (T β M) und *Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monoxygenase* (PHM) ist eine mononukleare Kupfer-Sauerstoff Spezies verantwortlich. Einige Studien vermuten ein Kupfer-Superoxid, koordiniert von zwei Histidin und einem Methionin-Liganden, als zentrales Schlüsselintermediat in der aliphatischen Hydroxylierung des Substrats im Enzym.^[3-7] Dies legt unter anderem die röntgenkristallographische Charakterisierung der

oxidierten Form von PHM mit einer *end-on* gebundenen, schwach aktivierten O₂ Einheit von Prigge *et al.* im Jahr 2004 nahe.^[8] Quantenchemische Rechnungen hingegen postulieren für ein solches Kupfer-Superoxid eine deutlich zu hohe Energiebarriere für eine enzymatische Reaktion und gehen von einem kupfergebundenen Oxy-Radikal als aktive Spezies aus.^[9–11] Aufgrund des Mangels an mononuklearen Kupfer-Modellkomplexen, welche die Struktur oder Reaktivität des Enzyms nachahmen, bleibt ungeklärt, welche Kupfer-Sauerstoffspezies für die Reaktivität verantwortlich ist. In dieser Arbeit sollen entsprechende mononukleare Kupfer-Modellkomplexe mit Guanidin-Liganden dargestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Sauerstoff untersucht werden. Quantenchemische Rechnungen sollen einen vertiefenden Einblick in den Mechanismus der Hydroxylierung im Modellkomplex gewähren.

Im Gegensatz zu den Enzymen mit mononuklearen aktiven Spezies, ist das binukleare Enzym *Tyrosinase* gut untersucht.^[12–18] Die katalytisch aktive Spezies bildet hierbei ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Komplex, welcher Phenole zu Dichinonen oxidiert.^[19,20] In den Modellkomplexen der *Tyrosinase* führt ein Gleichgewicht^[21] zwischen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -(**Cu₂P^S**) und Bis($\mu\text{-oxo}$)-Komplex (**Cu₂O₂**) zu einer unerwünschten Nebenreaktion, welche durch ein stetig neues Ligandendesign zu unterdrücken versucht wird. Die oxidative C–C Kupplung von Phenolen zu Biphenolen (Schema 2.1).^[12,20,22]



Schema 2.1: Steuerung der oxidativen Phenolkupplung mit **Cu₂P^S** und **Cu₂O₂**-Komplexen.

Dabei zeichnet sich die moderne Synthesechemie besonders durch die Entwicklung neuer Strategien zur selektiven Knüpfung von C–C Bindungen aus.^[23,24] Symmetrische wie auch unsymmetrische Biphenole finden Anwendung in den Forschungsgebieten der Naturstoffsynthese,^[25] Materialentwicklung,^[26] Pharmakologie^[27] und dem Design von neuartigen Katalysatoren.^[28] Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet stellt die Synthese unsymmetrischer Biphenole nach wie vor ein anspruchsvolles Ziel dar.^[29,30] Traditionell sind sie zwar mittels Übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplung von Arylhalogeniden (Ar–X) zugänglich,^[31,32] allerdings sind hierfür mehrere Reaktionsschritte notwendig, was zu einer schlechten Atomökonomie führt. Besonders reizvoll ist daher die Übertragung von Effizienz, Selektivität und *zero waste* der sauerstoffaktivierenden Metallenzyme auf die aerobe oxidative C–C Kupplung von Phenolen.

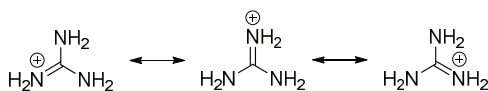
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der katalytischen Aktivierung von molekularem Sauerstoff an Kupfer(I)-Komplexen zur oxidativen Homo- und Kreuzkupplung von Phenolen. Dabei soll der Einfluss der Redoxaktivität des Liganden 1,2,4,5-Tetrakis-(tetramethylguanidino)benzol auf die Phenolkupplung untersucht und weiterhin ein Einblick in den Reaktionsmechanismus gewährt werden. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollen neue redoxaktive Liganden maßgeschneidert und als potentielle Kandidaten in der Sauerstoffaktivierung getestet werden.

Während redoxaktive Liganden mittlerweile eine große Rolle in der Übergangsmetallchemie spielen, ist ihr Einsatz in der Hauptgruppenelementchemie bislang nahezu unerforscht. Eine zentrale Herausforderung stellt dabei die Aktivierung der B–B Bindung in Diboranen dar.^[24,33] Im Gegensatz zu den gewöhnlich in der Synthese eingesetzten Diboranen weisen Diborane mit schwachen π -Donor Substituenten eine außerordentlich hohe Lewis-Acidität auf und ermöglichen dadurch beispielsweise die spontane Aktivierung von Wasserstoff.^[34–36] Für gewöhnlich wird die äquimolare Zugabe einer Lewis-Base zu sp^2 -hybridisierten symmetrischen Diboranen benötigt, um sie für weitere Reaktionen zu aktivieren,^[33,37] wohingegen unsymmetrische Diborane mit einer polarisierten B–B Bindung eine Steigerung der Reaktivität zeigen. Die Ladung ist eine weitere Stellschraube zur Erhöhung der Lewis-Acidität, wie anhand der Monoborane Boronium (sp^3 -hybridisiert), Borenium (sp^2 -hybridisiert) und Borinium (sp -hybridisiert) ersichtlich wird. Hierbei nimmt die Lewis-Acidität mit abnehmender Anzahl an Substituenten zu.^[38]

Abschließend sollen guanidin-stabilisierte, kationische Diborane synthetisiert und der Einfluss des Elektronenreichtums der Liganden im Hinblick auf eine mögliche B–B Bindungsaktivierung untersucht werden. Hierfür sollen sowohl elektronenreiche, redoxaktive Liganden wie 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol sowie weniger elektronenreiche Liganden mit gleicher Koordinationsgeometrie eingesetzt werden.

2.2 Guanidine

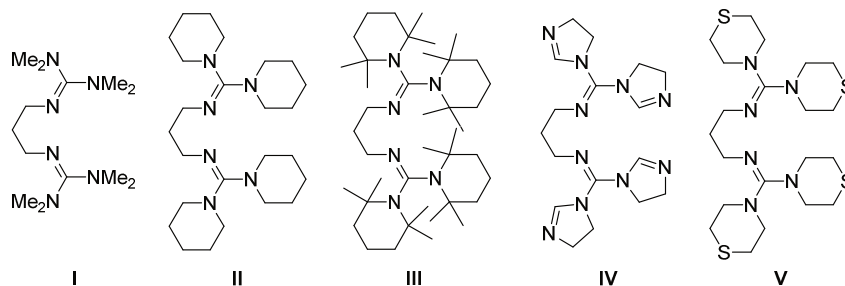
Die Stoffklasse der Guanidine ist in der Natur weit verbreitet und so beispielsweise in der proteinogenen Aminosäure L-Arginin zu finden, welche im aktiven Zentrum der *Biotinsynthase* ein Eisen(II)-Atom koordiniert.^[39,40] Die Synthese des einfachsten Vertreters der Guanidine gelang bereits im Jahr 1861 von Strecker durch den oxidativen Abbau der Purinbase Guanin.^[41] Das unsubstituierte Guanidin ($pK_S = 13.6$ in H_2O)^[42] weist eine hohe Basizität auf, welche aus der Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations hervorgeht (Schema 2.2).^[39]



Schema 2.2: Grenzstrukturen der Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations.

Durch eine Alkylierung des Guanidins kann neben der Brønsted- auch die Lewis-Basizität zusätzlich gesteigert werden und ermöglicht dadurch den Einsatz von Guanidinen als Liganden in der Übergangsmetall- sowie Hauptgruppenkoordinationschemie.^[39,43–46] Hierbei kann das Guanidin als positives Guanidiniumkation, als Neutralligand oder monoanionischer Ligand vorliegen.^[44] Erfolgt die Koordination an die neutrale Form des Guanidins, so findet die Komplexierung bevorzugt über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffatoms statt. Das Guanidin kann in diesem Fall gleichzeitig als σ - und π -Donor sowie π^* -Akzeptor fungieren.^[47] Aufgrund der Klassifizierung der Guanidine als weiche Basen mittels HSAB-Prinzip (*hard and soft acids and bases*)^[48] lässt sich die bevorzugte Ausbildung von Komplexen mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen ableiten. Die Koordination am Iminstickstoffatom ähnelt der δ -Imin-Donorfunktion des Histidins, weswegen Guanidine sich besonders für Modellkomplexe in der bioanorganischen Chemie eignen.^[1]

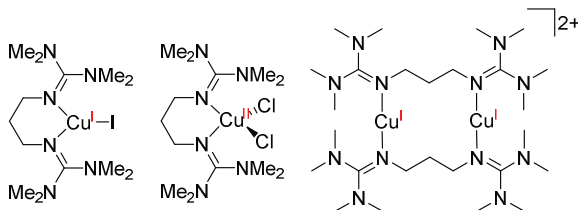
Guanidine können nach der Anzahl ihrer Guanidin-Einheiten in Gruppen eingeteilt werden. So gibt es Mono-, Bis- und Trisguanidine (und Polyguanidine) sowie Kombinationen der Guanidine mit weiteren Donoratomen (z.B. S, N). Bis- und Trisguanidine sind aufgrund ihrer chelatisierenden Eigenschaft besonders in den Vordergrund der Koordinationschemie gerückt. Bisguanidine bestehen aus zwei Guanidin-Einheiten, die über einen Linker verbunden sind. Die erste Darstellung eines Bisguanidins erfolgte zeitgleich in den Arbeitsgruppen von Sundermeyer, Henkel und Pohl im Jahr 2000.^[49,50] Das 1,3-Bis(tetramethylguanidino)propan (Schema 2.3, I) besteht aus zwei Tetramethylguanidinen, welche über einen Propylen-Linker verbunden sind. Die Synthese erfolgte entweder durch die Umsetzung von 1,3-Dibromopropan mit einem Überschuss an Tetramethylguanidin mit einer anschließenden Deprotonierung mit Natriumethanolat und Aufreinigung mittels Destillation in einer Ausbeute von 30-40%,^[49] oder nach der Methode von Kantlehner *et al.*^[51] durch die Reaktion von 1,3-Propylendiamin mit Tetramethylchloroformamidiniumchlorid mit anschließender basischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 95%.^[50] Nur fünf Jahre später berichteten Henkel *et al.* bereits über eine ganze Bibliothek an Bisguanidinen mit unterschiedlichen Substituenten (Schema 2.3) und einer breiten Variation an Linkern.^[52]



Schema 2.3: Auswahl an Bisguanidin-Liganden mit Propylen-Linker.

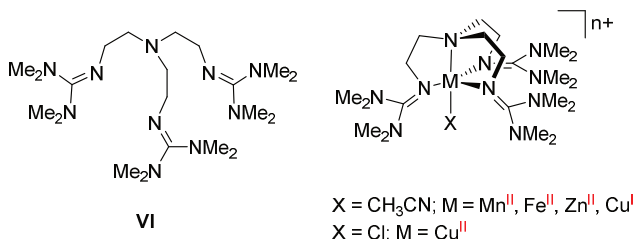
Ligand I bindet in Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Halogenkomplexen chelatisierend mit beiden Guanidinen an das Kupferatom und bildet mononukleare Komplexe,^[49] während bei der Nutzung von schwach koordinierenden Anionen (z.B. PF_6^-) die Bildung eines dinuklearen, über den Liganden verbrückenden Komplexes mit einer linearen Koordination am Kupferatom zu beobachten ist (Schema 2.4).^[53] Während in Ligand I die hohe N-Donorstärke zur Bildung von (instabilen) biomimetischen Kupfersauerstoff-Komplexen führt, konnte für

Ligand **III** durch den zusätzlichen sterischen Anspruch eine außergewöhnlich hohe Stabilität solcher Komplexe bei Raumtemperatur erzielt werden (siehe Kapitel 2.3.2).



Schema 2.4: Lewis-Strukturen der Komplexe $[ICuI]$, $[ICuCl_2]$ und $[(ICu)_2](PF_6)_2$

Trisguanidine bestehen aus drei Guanidin-Einheiten, die über eine tertiäre Amino-Gruppe verbunden sind. Das wohl bekannteste Trisguanidin, 1,1,1-Tris[2-[N^2 -(1,1,3,3-tetramethylguanidin)]ethyl]amin (Schema 2.5), wurde im Jahr 2001 von Sundermeyer *et al.* durch die Methode von Kantlehner *et al.*^[51] dargestellt.^[54] Der superbasische Ligand bildet aufgrund der geometrischen Beschränkung bevorzugt trigonal-bipyramidale Komplexe, wie anhand mit zahlreichen Übergangsmetallen (Mn^{II} , Fe^{II} , Zn^{II} , Cu^I , Cu^{II}) gezeigt wurde (Schema 2.5).^[54,55] Besonders auffallend ist die Fähigkeit des Kupfer(I)-Komplexes molekularen Sauerstoff zu binden, wie im Kapitel 2.3.1 näher erläutert wird.



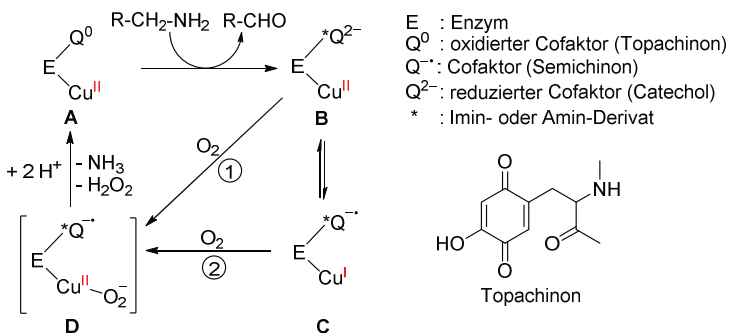
Schema 2.5: Ligand VI und dessen Metallkomplexe mit verschiedenen Metallen; $n = 2$ für Mn^{II} , Fe^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} ; $n = 1$ für Cu^I .

2.2.1 Redoxaktive Liganden

Die Eigenschaften eines Metallkomplexes sind durch die Wechselwirkung zwischen Metallatom und umgebenden Liganden gegeben. Ein klassischer Ligand ist für die Bindung

von Metallatomen mit der hierdurch entstehenden Beeinflussung elektronischer und sterischer Eigenschaften verantwortlich. Allerdings fungiert der klassische Ligand lediglich als Zuschauer.^[56] Ein redoxaktiver Ligand hingegen kann aktiv am Reaktionsgeschehen teilnehmen und als Elektronenreservoir dienen. Dort können temporär Elektronen gespeichert und wieder abgerufen werden, ohne für diese Elektronentransfervorgänge ungewöhnliche Oxidationszustände am Metallatom in Kauf nehmen zu müssen.^[56] In der Natur sind zahlreiche redoxaktive Liganden bekannt, die sich „*non-innocent*“ verhalten und für die enzymatische Aktivität mitverantwortlich sind.^[57] Der Begriff „*innocent*“ wurde 1966 von Jørgensen geprägt: „*Ligands are innocent when they allow oxidation states of the central atoms to be defined*“.^[58] Durch diesen Begriff versuchte er Unstimmigkeiten zwischen den formalen Oxidationsstufen in redoxaktiven Liganden und Metallzentren im Komplex mit den experimentell bestimmten Oxidationsstufen zu beseitigen.

Die kupferabhängige Amin-Oxidase besitzt einen redoxaktiven Liganden und katalysiert die enzymatische Sauerstoffaktivierung zur Umwandlung von Aminen in Aldehyde (Schema 2.6).^[57]



Schema 2.6: Nach Kaim *et al.* postulierter Reaktionsmechanismus der kupferabhängigen Amin-Oxidase.^[57]

Das aktive Zentrum des Enzyms besteht aus einem oxidierten Topachinon-Liganden und einem Kupfer(II)-Atom (Schema 2.6, A). Die Katalyse wird durch einen nukleophilen Angriff des primärenamins am Topachinon mit der anschließenden Bildung des Aldehyd-Produktes und des reduzierten Catechol-Cofaktors (B) initiiert.^[59] Es konnte gezeigt werden, dass ein pH- und temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Catechol/Kupfer(II) (B) und

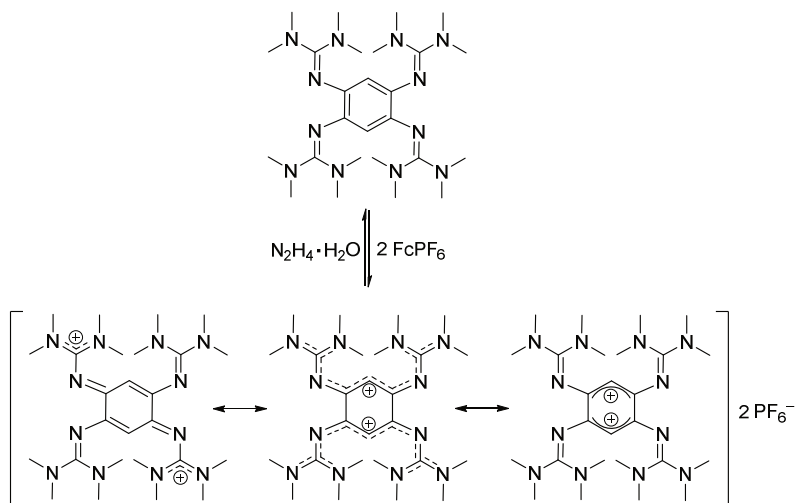
Semichinon/Kupfer(I) (**C**) vorliegt. Unklar ist bislang allerdings noch, welche der beiden Spezies für die Aktivierung von Sauerstoff verantwortlich ist. Es gibt sowohl experimentelle Befunde für einen *outer-sphere* Elektronentransfer vom reduzierten Cofaktor direkt auf das Sauerstoffmolekül (Schema 2.6, ①) sowie für einen *inner-sphere* Elektronentransfer, bei dem der Sauerstoff am Kupfer(I)-Atom gebunden wird (Schema 2.6, ②). Beide Reaktionspfade resultieren in der Bildung des Kupfer(II)-Superoxid-Komplexes mit Semichinon als Cofaktor (**D**). Eine anschließende Protonierung setzt Ammoniak und H_2O_2 frei und schließt unter Bildung von **A** den Katalysezyklus.^[59]

Mit der Natur als Vorbild wurden in den letzten Jahren vermehrt Liganden mit redoxaktiven Liganden in der Katalyse eingesetzt.^[56,60] Der Vorteil, insbesondere bei Redoxreaktionen, ist die Unterteilung einer Reaktionssequenz in viele kleine Elektronentransferprozesse. Dadurch kann das Überpotential einer Reaktion herabgesetzt und diese unter milden Bedingungen ermöglicht werden.^[60] Hierbei führen also intramolekulare Elektronentransferprozesse zu einer Stabilisierung von Zwischenprodukten und zu der Vermeidung von ungünstigen Oxidationsstufen am Metallzentrum. Weitere Strategien bei der Nutzung von redoxaktiven Liganden sind die Erhöhung der Lewis-Acidität oder Basizität durch einen Elektronentransfer. Auch die direkte Beteiligung des Liganden an einer Bindungsspaltung, entweder durch die Bindung eines Reaktionspartners am Liganden, oder durch die Bildung eines reaktiven, Ligand zentrierten, Radikals sind möglich.^[56] So wird zum Beispiel bei der Kupfer(II) katalysierten Dimerisierung von sekundären Alkoholen von einer C–H Bindungsspaltung ausgegangen, die durch einen in seiner radikalischen Form vorliegenden Thiophenol-Liganden initiiert wurde.^[61]

2.2.2 Guanidinofunktionalisierte Aromaten (GFA)

Im Jahr 2008 wurde von Himmel *et al.* der erste Vertreter der Substanzklasse der guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) dargestellt.^[62] Die redoxaktiven GFA bestehen aus einem als Elektronenreservoir dienenden aromatischen Grundgerüst, an welches mindestens vier elektronenschiebende Guanidino-Substituenten mittels ihres Iminostickstoffatoms gebunden sind. Der einfachste und bislang am besten untersuchte Vertreter ist das 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (Schema 2.7).^[62] Die hohe Elektronendonorstärke des Liganden äußert sich hierbei im Redoxpotential, welches einer

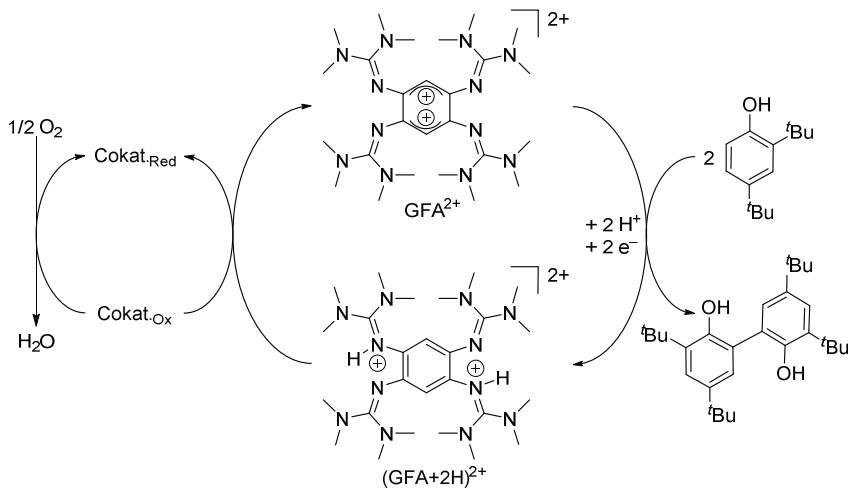
reversiblen zwei-Elektronenoxidation folgend $-0.76\text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ in CH_3CN -Lösung beträgt. Durch eine chemische Oxidation mit zwei Äquivalenten FcPF_6 kann der zweifach oxidierte Ligand isoliert werden. Die Struktur des Dikations lässt sich mittels Bisguanidinoallyl-System beschreiben, welches durch zwei C–C Einfachbindungen verknüpft ist. Durch die weiterhin erhaltene Planarität des C_6 -Ringes nach der Oxidation, kann die positive Ladung über jeweils eine Molekülhälfte delokalisiert werden (Schema 2.7).^[62] Ferner kann der zweifach oxidierte Ligand mit Hydrazinhydrat erneut zum neutralen Liganden reduziert werden.



Schema 2.7: 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (oben), sowie drei der möglichen mesomeren Grenzstrukturen zur Beschreibung des Dikations nach der Oxidation mit FcPF_6 .

Bei der stöchiometrischen Umsetzung des zweifach oxidierten Liganden (GFA^{2+} , Schema 2.8) mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol kommt es mittels Protonen gekoppeltem Elektronentransfer zur Übertragung von zwei Protonen und zwei Elektronen vom Phenol auf den GFA. Hierbei konnte die Entstehung des zweifach protonierten Liganden ($\text{GFA}+2\text{H}^+$)²⁺ sowie des in *ortho*-Position C–C gekoppelten Biphenols detektiert werden. Weiterhin gelang die Regenerierung des zweifach oxidierten Liganden GFA^{2+} durch Zugabe von katalytischen Mengen an Cobalt(II) oder Kupfer(II)-Salzen als Cokatalysator zu dem protonierten Liganden ($\text{GFA}+2\text{H}^+$)²⁺ in der Anwesenheit von Sauerstoff. Die Kombination dieser beiden Halbreaktionen gelang durch das Zusammengeben von Phenol, Cokatalysator und GFA in

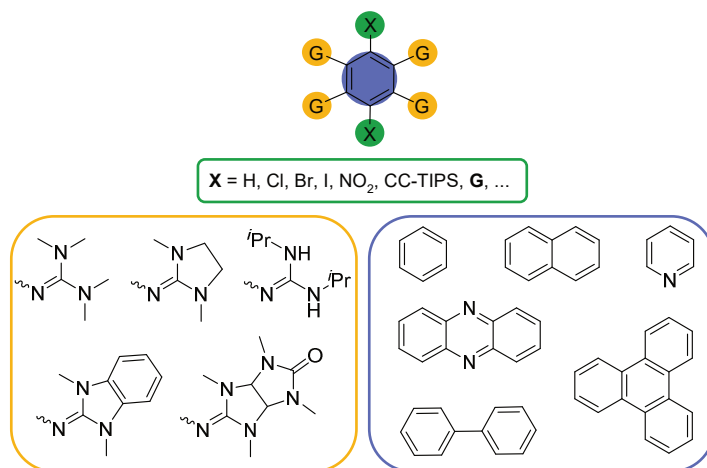
der Anwesenheit von Sauerstoff. Damit gelang der Einsatz des redoxaktiven Guanidins als organischer Oxidationskatalysator.^[63] Weiterhin konnten unter analogem Vorgehen auch 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zu *o*-Benzochinon und Benzoin zu Benzil umgesetzt werden.^[63]



Schema 2.8: Einsatz des zweifach oxidierten Liganden (GFA²⁺) als organischer Oxidationskatalysator von organischen Substraten mit molekularem Sauerstoff. Cokatalysator = Co^{II} oder Cu^{II}-Komplexe.

Die GFA bieten auf der Grundlage des modularen Aufbaus drei Möglichkeiten einer Variation (Schema 2.9) was mit einer Beeinflussung der Eigenschaften einhergeht.

1) Das aromatische Elektronenreservoir lässt sich unter anderem als Benzol-,^[62] Naphthalin-,^[64] Pyridin-,^[65] Phenazin-,^[66] Biphenyl-,^[67] und Triphenylen-^[68] Einheit realisieren. Modifikationen am Grundgerüst führen zu Änderungen der Grenzorbitalenergien, welche mit den optischen Eigenschaften verknüpft sind. Weiterhin wirkt sich die Veränderung des aromatischen Grundkörpers auf das Redoxverhalten der GFA aus. Hierbei ist, entgegen der Erwartungen, mit zunehmender Größe des aromatischen Rückgrats eine Verschiebung des Redoxpotentials zu höheren Potentialen hin zu beobachten. Als Ursache können unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel vermutet werden. So ist im direkten Vergleich des Benzol- mit dem Naphthalinderivat eine Abnahme des Redoxpotentials in CH₃CN-Lösung von $E_{1/2} = -0.76$ V auf $E_{1/2} = -0.65$ V vs. Fc⁺/Fc zu beobachten.



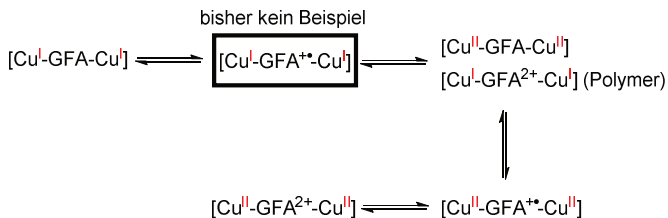
Schema 2.9: Auswahl der Variationsmöglichkeiten der GFA.

2) Die Modifikation der Guanidinogruppe nimmt vor allem Einfluss auf die Basizität, Sterik und Löslichkeit des Liganden, auf das Redoxpotential nimmt sie dagegen nur einen geringen Einfluss. Weiterhin gelang durch die Verwendung von Guanidino-Gruppen mit protischen N-H-Funktionen die Darstellung von GFA, welche eine reversible Bildung von Aggregaten durch Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen und daher als Redoxschalter eingesetzt werden können.^[69]

3) Ein weiteres Feintuning bietet die Substitution der verbleibenden aromatischen Protonen am Benzolderivat. Für elektronenziehende Substituenten ist eine Zunahme des Oxidationspotentials in CH_3CN -Lösung von $E_{1/2} = -0.76 \text{ V}$ ($X = \text{H}$), über $E_{1/2} = -0.59 \text{ V}$ ($X = \text{I}$) zu $E_{1/2} = -0.41 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc ($X = \text{NO}_2$), was einer Abnahme der Elektronendonorstärke entspricht, zu beobachten.^[66] Führt man hingegen weitere elektronenschiebende Guanidino-Gruppen ein, so erhält man das Hexakis(guanidino)benzol, welches nicht nur ein deutlich niedrigeres Redoxpotential von $E_{1/2}(1) = -0.96 \text{ V}$ ($2e^-$) vs. Fc^+/Fc in CH_3CN -Lösung aufweist, sondern auch der bislang stärkste neutrale organische Elektronendonator bei der Abgabe von zwei weiteren Elektronen ($E_{1/2}(2) = -0.43 \text{ V}$ ($2e^-$) vs. Fc^+/Fc) ist.^[70] Die Bindung eines Alkins mit TIPS-Schutzgruppe an das aromatische Rückgrat resultiert in der Darstellung der ersten fluoreszierenden GFA Verbindung.^[71] Aufgrund der Abhängigkeit der Fluoreszenz vom

Protonierungs- und Oxidationszustand gelang hiermit die Verfolgung von PCET Prozessen in Phenolkupplungsreaktionen.^[71]

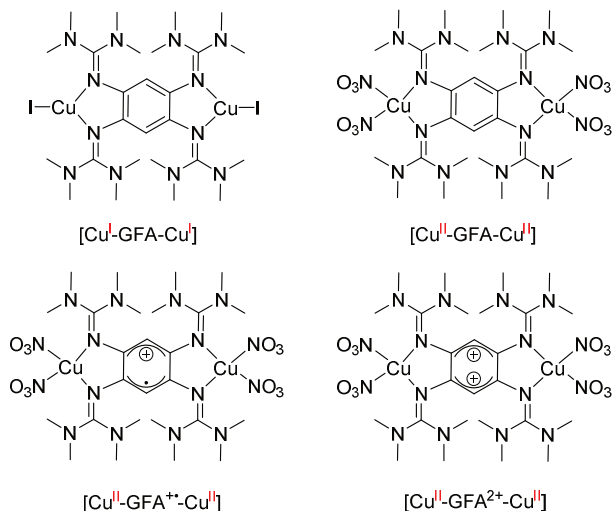
Aufgrund der Anordnung von jeweils zwei Guanidino-Substituenten in benachbarter Position, verbunden mit der hohen Lewis-Basizität der Guanidine, stellen GFA hervorragende Chelatliganden dar.^[43,72] Weiterhin sind sie selbst im (zweifach) oxidierten Zustand im Allgemeinen dazu befähigt Metalle zu binden.^[43,72] Dies stellt eine Besonderheit der GFA dar, da andere Liganden meist nur in ihrer anionischen oder neutralen Form Metalle komplexieren können. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf eine ausgeprägte Ligand-Metall-Bindung, welche aus einem starken σ - und π -Bindungsanteil besteht.^[73] Die Guanidino-Gruppen stellen relativ weiche Liganden dar, weswegen insbesondere die Komplexierung mit späten Übergangsmetallen gelang. Es wurden bereits GFA-Komplexe mit Co^{II} ,^[64,68,74] Ni^{II} ,^[74,75] Pd^{II} ,^[76,77] Pt^{II} ,^[76,78] Ag^{I} ,^[79,80] Zn^{II} ^[78,81] und $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ ^[78,82–85] dargestellt. Als besonders interessant erwiesen sich die GFA-Kupferkomplexe. Hierbei kommt es zu intra- und intermolekularen Elektronentransferprozessen zwischen GFA und koordiniertem Kupferatom, wodurch es möglich war, eine fast vollständige „charge-transfer“ Reihe an Komplexen zu isolieren (Schema 2.10).^[72]



Schema 2.10: „Charge-Transfer“ Reihe der dinuklearen GFA-Kupferkomplexe.

Die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol mit zwei Äquivalenten von Kupfer(I)-iodid resultiert in der Bildung eines $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}\text{-Cu}^{\text{I}}]$ Komplexes (Schema 2.11) mit trigonal-planar koordiniertem Kupferatom.^[86] Auffällig an diesem Komplex ist die niedrige Koordinationszahl von lediglich drei, was auf die hohe Basizität der Guanidin-Liganden zurückzuführen ist. Hierdurch werden besonders einfach Additionsreaktionen (wie z.B. eine oxidative Addition) am Kupferatom ermöglicht, was häufig der erste Schritt in einer Katalyse bedingt. Durch die Zugabe von elementarem Iod entsteht das halbleitende,

eindimensionale Koordinationspolymer $\{[(\text{CuI})_2(\text{GFA})](\text{I}_3)_2\}_n$ mit der elektronischen Struktur $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{I}}]$, welches eine (indirekte) Bandlücke von etwa 1.1 eV aufweist.^[86]



Schema 2.11: Auswahl der vollständig charakterisierten Komplexe mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen. GFA = 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol.

Bei der Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol mit Kupfer(II)-nitrat konnten in Abhängigkeit der eingesetzten Stoffmengenverhältnisse sowohl der neutrale Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA-Cu}^{\text{II}}]$, der monokationische $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^+\text{-Cu}^{\text{II}}]$ mit radikalischem GFA-Liganden, sowie der als Dikation vorliegende Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ mit zweifach oxidiertem Liganden, erhalten werden (Schema 2.11).^[87] Die Umsetzung von Kupfer(II)-Salzen mit schwachkoordinierenden Anionen (z.B. BF_4^-) führt unter der Entstehung von elementarem Kupfer ebenfalls zur Bildung von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-GFA}^{2+}\text{-Cu}^{\text{II}}]$ Komplexen.^[87] Während vierfach koordinierte Kupfer(II)-Komplexe eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie bevorzugen, favorisieren entsprechende Kupfer(I)-Komplexe eine tetraedrische Anordnung der Liganden. Bei einem Wechsel der Oxidationsstufe im Kupferkomplex, kommt es demnach zu einer Veränderung der Geometrie. Wie eine Reihe von Studien bereits gezeigt haben, ist die Energiebarriere für einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen dem Liganden und dem Metallatom in einem Kupfer-Guanidinkomplex besonders niedrig. Dies kann auf die π -Donoreigenschaften der Guanidin-Liganden zurückgeführt werden.

Herres-Pawlis *et al.* gelang es anhand von ramanspektroskopischen Studien den Diederwinkel zwischen den Substituenten am Kupferatom im angeregten Zustand für den Schnittpunkt der Potentialkurve von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Guanidinkomplexen abzuschätzen.^[88] Dieser beträgt in quadratisch planaren Kupferkomplexen 0° und in tetraedrischen Kupferkomplexen 90° . Demnach ist ein Elektronentransfer zwischen Ligand und Kupferatom aufgrund der niedrigen Reorganisationsenergie bei einem Diederwinkel des Kupferatoms von etwa 60° ohne große Energiebarriere möglich. Die Steuerung eines intramolekularen Elektronentransfers zwischen GFA-Ligand und Kupferatom gelang bereits durch Veränderung des Gegenions,^[89] des Lösungsmittels^[84] oder der Temperatur.^[84,85] Ein Beispiel für einen reversiblen, durch Änderung der Temperatur ausgelösten, intramolekularen Elektronentransfer (Valenztautomerie) zwischen GFA-Ligand und Kupferatom ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

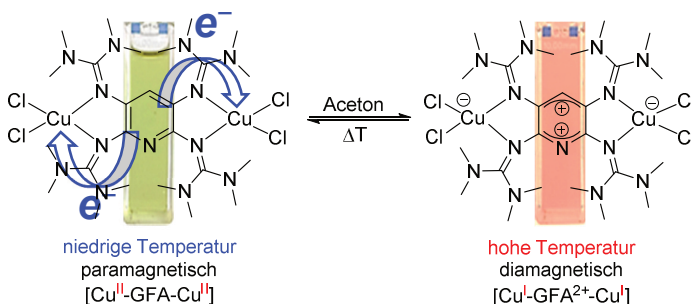
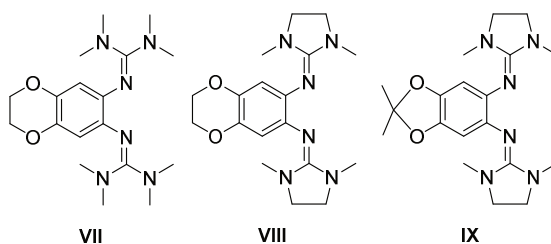


Abbildung 2.1: Valenztautomerie eines GFA-Kupferkomplexes. GFA = 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin.

Während die Aceton-Lösung des Komplexes bei -90°C grün gefärbt ist und in der paramagnetischen Kupfer(II)-Form mit neutralem Liganden vorliegt, ist durch eine Erwärmung auf 25°C ein Wechsel zu einer roten Lösung mit diamagnetischem Kupfer(I)-Komplex und zweifach oxidiertem Liganden zu beobachten.^[83] Ermöglicht wird dies unter anderem durch einen Diederwinkel am Kupfer(II)-atom von 51.6° , welcher sich nahe dem von Herres-Pawlis *et al.* bestimmten idealen Diederwinkel für einen intramolekularen Elektronentransfer befindet.^[84]

Im Folgenden sollen die redoxaktiven bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene, welche per Definition zwar nicht zu den GFA gehören, ihnen allerdings in ihren Eigenschaften ähneln, als weitere Variationsmöglichkeit der GFA vorgestellt werden. Während GFA aus einem Aromaten mit mindestens vier Guanidino-Substituenten bestehen,^[72] besitzen die bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene lediglich zwei Guanidino-Gruppen sowie eine Dioxoleneinheit, welche direkt an das aromatische Rückgrat gebunden ist (Schema 2.12).^[90,91]

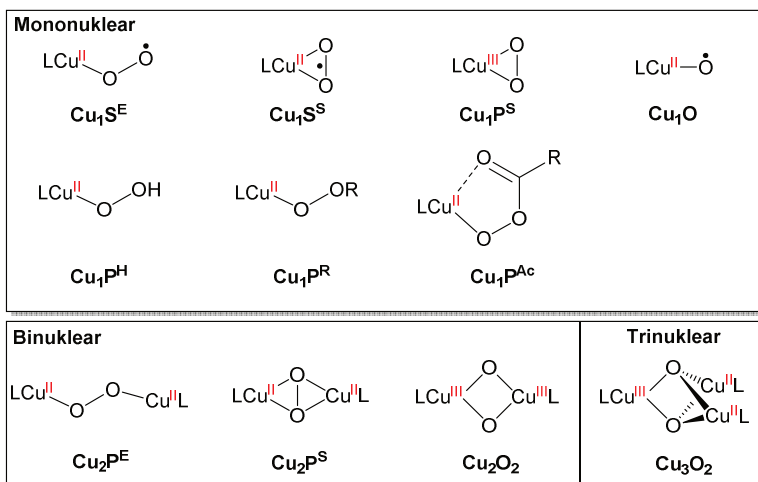


Schema 2.12: Auswahl der redoxaktiven bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene.

Im Unterschied zu den GFA, welche meist simultan zwei Elektronen abgeben, übertragen die Liganden **VII - IX** (Schema 2.12) ihre Elektronen in zwei Ein-Elektronenprozessen. Das Redoxpotential des bisher stärksten Elektronendonors der bisguanidinofunktionalisierten Dioxolene (**IX**) liegt in CH_2Cl_2 -Lösung mit $E_{1/2}(1) = -0.46 \text{ V} (1e^-)$ und $E_{1/2}(2) = -0.33 \text{ V} (1e^-)$ vs. Fc^+/Fc etwas höher als das der GFA und zeigt somit eine niedrigere Elektronendonorfähigkeit.^[90] Ein weiterer Unterschied ergibt sich in ihrem Komplexierungsverhalten. Während GFA bi- und trinukleare Komplexe bilden, ist für die gezeigten Dioxolenderivate die Bildung von mononuklearen Komplexen zu beobachten. Allerdings ist eine Entschützung des Dioxolentrückgrats möglich, was zur Darstellung von heterobinuklearen Komplexen genutzt werden kann.^[92] Sowohl für die entsprechenden Kupfer(II)-halogenid Komplexe $[\text{VIII}\text{CuCl}_2]$ und $[\text{IX}\text{CuCl}_2]$, als auch für die homoleptischen Komplexe $[\text{Cu}(\text{VIII})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{IX})_2](\text{BF}_4)_2$ konnte eine Valenztautomerie zwischen dem Kupfer(II)-Komplex mit neutralem Liganden und Kupfer(I)-Komplex mit einfach positiv geladenem Liganden in Abhängigkeit des Lösungsmittels oder der Temperatur beobachtet werden. Im Unterschied zu der bei den GFA-Komplexen beobachteten Valenztautomerie liegt der Kupfer(I)-Komplex im Falle der guanidinofunktionalisierten Dioxolene mit ligandenzentriertem Radikal vor (z. B. $[\text{IX}^+\bullet\text{Cu}^+\text{Cl}_2]$).

2.3 Sauerstoffaktivierung an Kupferkomplexen

Die herausragende Fähigkeit von Kupfer-Komplexen molekularen Sauerstoff zu aktivieren ist bereits seit langem bekannt. Die hierbei gebildeten aktiven Kupfer-Sauerstoffspezies wie Superoxide ($\text{O}_2^{\bullet-}$), Hydroperoxide (HOO^-), Alkyl- oder Acylperoxide (ROO^-) sowie Oxide (O^{2-}) werden als reaktive Schlüsselintermediate in vielen biologischen Systemen, aber auch in katalytischen Oxidationsprozessen, vermutet.^[1,2,93–96] Die strukturelle Aufklärung der unterschiedlichen Kupfer-Sauerstoffspezies wird durch die thermische Instabilität sowie der hohen Reaktivität gegenüber Substraten und Liganden erschwert. Dennoch gelang es inzwischen einige Kupfer-Sauerstoffaddukte gut zu untersuchen. Die Charakterisierung der reaktiven Sauerstoffspezies erfolgt hierbei meist bei tiefen Temperaturen ($-145\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$) mittels *in situ* UV/Vis-, IR- und Raman-Spektroskopie. In seltenen Fällen gelang sogar die Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse oder EXAFS-Spektroskopie. Ein Überblick der wichtigsten Vertreter ist in Schema 2.13 gegeben.^[19]

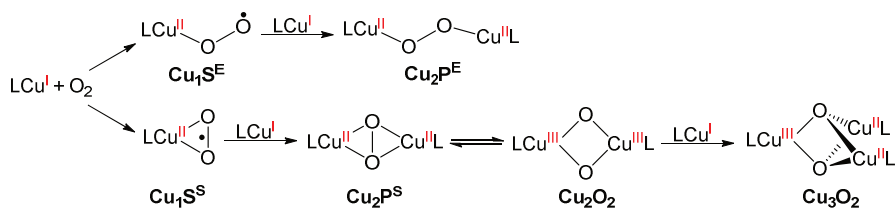


Schema 2.13: Überblick einer Auswahl an Kupfer-Sauerstoffkomplexen.

Die Initialreaktion eines Kupfer(I)-Komplexes mit Sauerstoff resultiert in der Bildung eines mononuklearen Kupfer(II)-Superoxo Komplexes.^[97] Hierbei kann zwischen den beiden Bindungsmodi *end-on* ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$) und *side-on* ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$) unterschieden werden (Schema 2.13).^[2,95]

In einem Fall wurde auch die Übertragung von zwei Elektronen vom Kupferatom auf die Sauerstoffeinheit beobachtet, was zu der Bildung eines Kupfer(III)-Peroxo-Komplexes ($\text{Cu}_1\text{P}^{\text{S}}$) führte.^[98] Biologische Relevanz besitzt vor allem die $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Spezies, welche röntgenkristallographisch im Enzym *Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase* (PHM) nachgewiesen werden konnte.^[8] Durch eine Folgereaktion, der Einelektronen-Reduktion mit anschließender Protonierung des $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ Komplexes, oder der Wasserstoffatom-Abstraktion (H^\bullet) des Substrats durch den Kupfer(II)-Superoxo-Komplex kommt es zur Bildung eines Kupfer(II)-Hydroperoxo-Komplexes ($\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$).^[99,100] Weiterhin ist die Darstellung eines $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$ -Komplexes durch den sogenannten „*shunt pathway*“ möglich. Hierbei erfolgt die Umsetzung von Kupfer(II)-Komplexen mit Wasserstoffperoxid in der Anwesenheit einer Base.^[101] Die entsprechenden Kupfer(II)-Alkylperoxo Komplexe ($\text{Cu}_1\text{P}^{\text{R}}$) und Acylperoxo-Komplexe ($\text{Cu}_1\text{P}^{\text{Ac}}$) sind auf analogem Weg durch die Nutzung von Alkylperoxid und Persäuren zugänglich.^[102] Die Kupfer(II)-Peroxo-Komplexe $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$, $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{R}}$, $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{Ac}}$ werden als Schlüsselintermediate in zahlreichen kupferkatalysierten Oxidationsreaktionen vermutet.^[1,2,19,96] Hierbei wird angenommen, dass es durch eine homolytische O–O Bindungsspaltung zur Bildung des hoch reaktiven Oxy-Radikals (Cu_1O) kommt. Allerdings konnte ein solches Radikal bis heute nie isoliert werden und wird lediglich aufgrund von quantenchemischen Rechnungen sowie der Detektion in der Gasphase vermutet.^[11,103]

Bei einem nicht ausreichenden sterischen Anspruch des Liganden im $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ - bzw. $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ -Komplex kommt es durch eine *in situ* Folgereaktion mit einem weiteren Kupfer(I)-Komplex zur Bildung der binuklearen *side-on* und *end-on* gebundenen Kupfer(II)- μ -Peroxo-Komplexe $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ und $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{E}}$ (Schema 2.14).^[2,19,95,104]



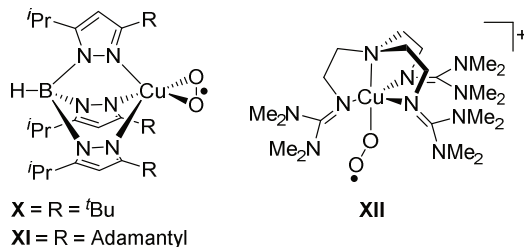
Schema 2.14: Entstehung höhernuklearer Kupfer-Sauerstoffkomplexe.

Eine Bindungsspaltung der O–O Bindung im $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex führt zur Bildung eines Kupfer(III)-bis- μ -Oxo-Komplexes (Cu_2O_2), welcher im Gleichgewicht mit dem zuvor gebildeten $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex steht.^[21] Die Reaktion eines Cu_2O_2 -Komplexes mit einem weiteren Kupfer(I)-Komplex kann weiterhin zur Bildung eines gemischtvalenten Cu_3O_2 -Komplexes führen.^[105]

2.3.1 Kupfer(II)-Superoxid-Komplexe

Nachdem ein Überblick über die gängigsten Kupfer-Sauerstoffspezies gegeben wurde, sollen nun *end-on* ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$) und *side-on* ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$) gebundene Kupfer(II)-Superoxide detailliert vorgestellt werden.

Der Bindungsmodus (*end-on* vs. *side-on*) sowie der Gesamt-Spin-Zustand im Kupfer(II)-Superoxo-Komplex (Singulett vs. Triplett) lässt sich durch die Wahl des Liganden beeinflussen, wurde aber bisher noch nicht vollständig verstanden.^[106] Die beiden $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ -Komplexe **X** und **XI** (Schema 2.15) wurden durch eine Oxygenierung bei -78 bzw. -30 °C der entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe mit monoanionischem Liganden erhalten.^[107] Während **X** sich im Festkörper als stabil erwies und den bisher einzigen röntgenkristallographisch charakterisierten $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ -Komplex darstellt, fand in Lösung eine Dimerisierung zu einem $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex statt. Es wird angenommen, dass die bei Raumtemperatur mittels Röntgenkristallographie bestimmte O–O Bindungslänge von **X** mit 1.22(3) Å, aufgrund von Schwingungsbewegungen innerhalb der CuO_2 Spezies zu kurz bestimmt wurde.^[108] Mittels Festkörper-IR-Spektroskopie konnten sauerstoffisotopensensitive Schwingungen bei 1112 cm^{-1} ($^{16}\text{O}_2$) und 1060 cm^{-1} ($^{18}\text{O}_2$) bestimmt werden.^[107] Für eine Charakterisierung in Lösung wurden sperrige Adamantyl-Gruppen eingeführt und ein in Lösung stabiler $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ -Komplex (**XI**) erhalten. Komplex **XI** ist eine diamagnetische Verbindung ($S = 0$, Singulett Grundzustand) die lediglich schwache *d-d* Übergänge bei 383, 452, 699 und 980 nm mit Absorptionskoeffizienten unter $300\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Ein LMCT-Übergang deutet sich unterhalb von 300 nm an. Die Anregung von **XI** mit Laserlicht einer Wellenlänge von 482.5 nm in einer gefrorenen CH_2Cl_2 -Lösung resultierte in sauerstoffisotopenabhängigen Resonanz-Raman Banden bei 1043 nm ($^{16}\text{O}_2$) und 984 nm ($^{18}\text{O}_2$).^[107] Bisher konnten keine experimentellen Ergebnisse für die Untersuchung der Reaktivität *side-on* gebundener Kupfer(II)-Superoxid Komplexe erhalten werden.



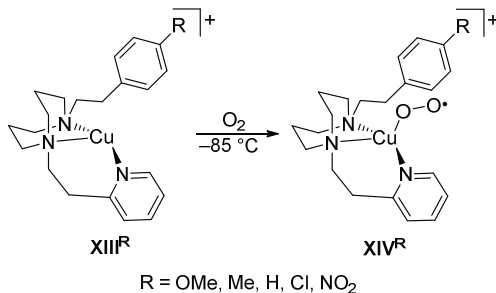
Schema 2.15: Röntgenkristallographisch charakterisierte $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ - (**X**) und $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe (**XII**), sowie in Lösung stabiler $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ -Komplex (**XI**).

End-on gebundene Kupfer(II)-Superoxid Komplexe ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$) sind selbst bei tiefen Temperaturen nur vorübergehend stabil und reagieren entweder zu $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{E}}$ -Komplexen weiter, oder zersetzten sich irreversibel.^[2,19] Erst durch die Entwicklung der Tieftemperatur *stopped-flow* Technik wurde eine Analyse der Kinetik sowie der thermodynamischen Parameter ermöglicht.^[109] Dennoch gelang es lange Zeit nicht die Reaktivität der nur als Zwischenprodukte gebildeten $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe zu untersuchen. Erst durch die Entdeckung relativ stabiler $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Spezies konnte dieses Ziel verfolgt werden. Dies soll im Folgenden vorgestellt werden.

Der bislang einzige röntgenkristallographisch charakterisierte *end-on* gebundene Kupfer(II)-Superoxid-Komplex (**XII**) trägt einen Tris(tetramethylguanidino)trien Liganden (TMG₃trien) (Schema 2.15).^[110] Der $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex mit Triplett Grundzustand wird durch die Umsetzung des entsprechenden Kupfer(I)-Komplexes mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen erhalten. Ein Erwärmen auf Raumtemperatur resultiert in der reversiblen Abgabe des gebundenen Sauerstoffs. Dies ist auf eine gute sterische Abschirmung sowie der Stabilisierung durch den superbasischen Liganden möglich. Charakteristische Bindungsparameter des Superoxids **XII** sind eine O–O Bindungslänge von 1.280(3) Å sowie ein Cu–O–O Bindungswinkel von 110°.^[110] Vorangehende *in situ* spektroskopische Untersuchungen in Aceton oder Propionitril-Lösungen zeigen Absorptionsbanden bei 442, 680 und 780 nm ($\epsilon_{442 \text{ nm}} = 3400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Resonanz-Raman Bande bei 1117 cm^{-1} ($^{16}\text{O}_2$) mit einer sauerstoffisotopenabhängigen Verschiebung von 58 cm^{-1} bei der Nutzung von $^{18}\text{O}_2$.^[111]

Weiterhin gelang es eine ganze Serie relativ stabiler $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe darzustellen. Bereits die Kupfer(I)-Komplexe (**XIII**^R, Schema 2.16) unterscheiden sich von den zuvor zur Darstellung

von $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen genutzten Ausgangsverbindungen aufgrund ihrer niedrigen Koordinationszahl von lediglich drei.

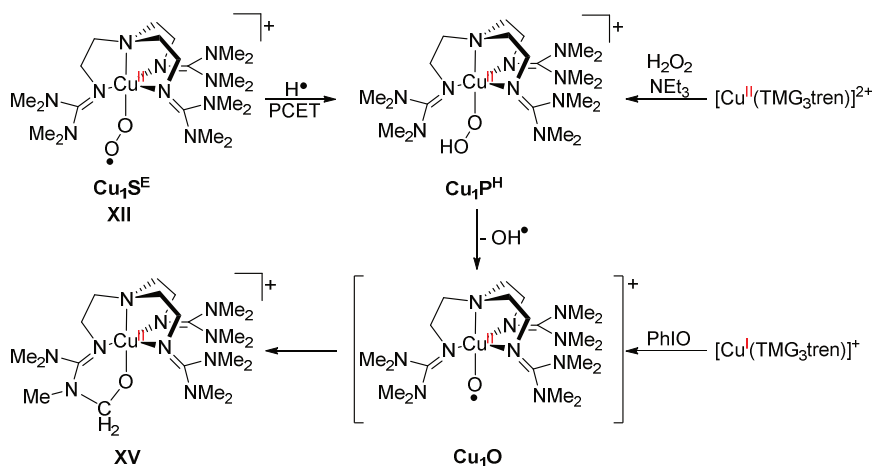


Schema 2.16: Serie von $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen mit verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie.

Die Oxygenierung von XIII^{R} erfolgte in verschiedenen Lösungsmitteln bei $-85\text{ }^\circ\text{C}$ und resultierte in der Bildung eines Komplexes im Triplett Grundzustand mit Absorptionsbanden bei 397 nm ($\epsilon = 4200\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 570 nm ($\epsilon = 850\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 705 nm ($\epsilon = 1150\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Die Anregung mit Laserlicht einer Wellenlänge von 406.7 nm führt zu sauerstoffisotopenabhängigen Resonanz-Raman Bande der O–O Schwingung bei 1033 cm^{-1} für $^{16}\text{O}_2$ bzw. 968 cm^{-1} für $^{18}\text{O}_2$ sowie der Cu–O Mode bei 457 cm^{-1} für $^{16}\text{O}_2$ und 442 cm^{-1} für $^{18}\text{O}_2$. Aufgrund der vergleichbaren spektroskopischen Eigenschaften zu XII konnten die Komplexe XIV^{R} einem $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex zugeordnet werden (Schema 2.16).

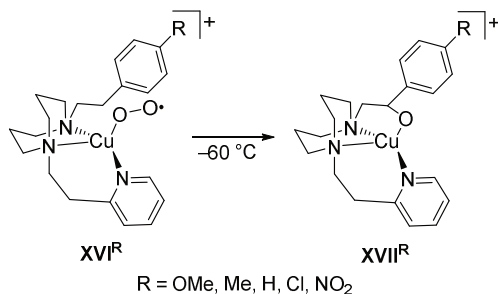
Die Vermutung von $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Spezies als potentielle reaktive Schlüsselintermediate in der aliphatischen Hydroxylierung von Substraten in den Enzymen *Dopamin- β -Monooxygenase* (D β M), *Tyramin- β -Monooxygenase* (T β M) und *Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase* (PHM) konnte anhand von Komplex XII näher untersucht werden. Die Umsetzung des Superoxids mit Phenolen oder Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (TEMPO-H) resultierte in einer aliphatischen Hydroxylierung des Liganden (XV) mit einer Ausbeute von 80 % (Schema 2.17).^[99] Nach einer *in situ* Synthese der $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$ -Spezies mittels Zugabe von Wasserstoffperoxid und Triethylamin (*shunt pathway*) zum Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ wurde ebenfalls das Reaktionsprodukt XV erhalten. Weiterhin wurde die Ligandhydroxylierung nach der Zugabe von Iodosylbenzol (PhIO) zu dem Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})]^+$ beobachtet.^[99] Die Zusammenfassung der Ergebnisse lässt das

Oxyl-Radikal Cu_1O als reaktive Spezies zur Hydroxylierung des Liganden vermuten, welche über eine homolytische Bindungsspaltung der O–O Bindung im $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$ -Komplex entsteht.^[19] Jedoch gehen quantenchemische Rechnungen bei dieser Reaktion von einer Abstraktion des Wasserstoffatoms vom Liganden aufgrund von freien OH-Radikalen aus, welche durch die O–O Bindungsspaltung entstehen. Die Cu_1O -Spezies bindet im anschließenden Schritt lediglich an das entstandene kohlenstoffzentrierte Radikal am Liganden.^[112] Ein solcher Mechanismus erwies sich jedoch als inkonsistent mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen der enzymatischen Reaktion.^[6]



Schema 2.17: Untersuchung der Hydroxylierungsreaktion von XII.

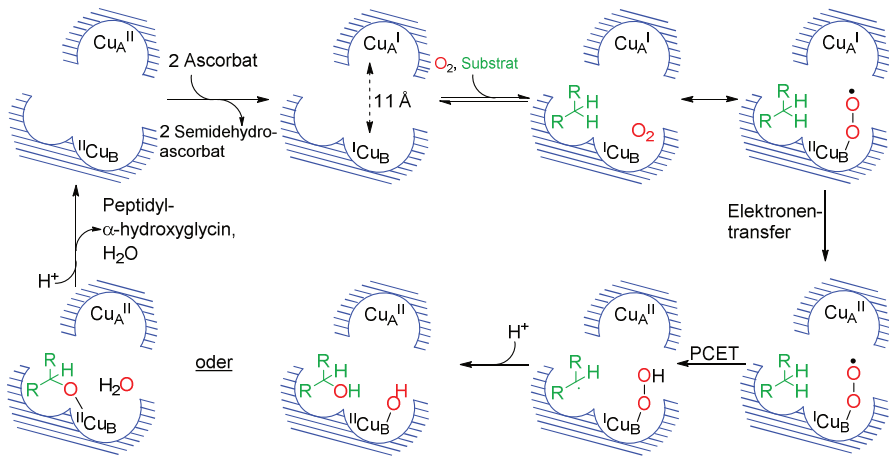
Im Gegensatz zu dem vorherig beschriebenen trigonal bipyramidalen $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex XII weist XIV^{R} eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, welche auf das starre 1,5-Diazacyclooctan-Rückgrat zurückzuführen ist und der Koordinationsgeometrie des Enzyms PHM ähnelt.^[113] Weitere Untersuchungen von XIV^{R} zur Eignung als Enzym-Modellkomplexe zeigten (im Gegensatz zu XII) eine direkte, aliphatische Ligandhydroxylierung ohne die Zugabe von Wasserstoffatom-Donoren (Schema 2.18).^[113,114] XVII^{R} (mit R = H) konnte in einer Ausbeute von ca. 30 % isoliert werden.



Schema 2.18: Aliphatische Ligandhydroxylierung am Modellkomplex XVI^{R} .

Bei der Erwärmung der Komplexlösungen von XVI^{R} auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann die aliphatische Ligandhydroxylierung UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Die Reaktion folgt einer Reaktion erster Ordnung und zeigt einen kinetischen Deuterium-Isotopeneffekt von 4.1. Die unterschiedliche Substitution des Liganden in *para*-Position ermöglichte eine Hammett Analyse, welche mit einem Hammett Parameter von $p = -0.5$ für eine homolytische C–H Bindungsspaltung spricht. Weiterhin konnte nach der Zugabe von TEMPO-H zu XVI^{R} bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer anschließenden Erwärmung auf Raumtemperatur kein Hydroxylierungsprodukt nachgewiesen werden.^[114] Dies bedeutet die *in situ* generierte $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$ -Spezies kann nicht für die Hydroxylierungsreaktion verantwortlich sein. Demnach ist anzunehmen, dass die reaktive Spezies der $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex ist. Dieser führt zu einer direkten Wasserstoffatomabstraktion am Liganden.^[19] Die Reaktion ist vergleichbar mit dem von Amzel *et al.* postulierten Reaktionsmechanismus (Schema 2.19) des Enzyms PHM.^[7] Die aktive Seite des Enzyms besteht aus zwei unterschiedlich gebundenen Kupfer-Atomen (deklariert als Cu_A und Cu_B) mit einem Abstand von etwa 11 \AA .^[7] Das Cu_B -Atom wird von einem Methionin und zwei Histidin-Liganden koordiniert und ist für die Aktivierung des Sauerstoffes zuständig. Die kristallographische Charakterisierung der oxidierten Form von PHM zeigte eine *end-on* gebundene, schwach aktivierte Sauerstoff-Einheit mit einem O–O Bindungsabstand von 1.23 \AA .^[8] Es wird angenommen, dass es nun zu einem Elektronentransfer von der Cu_A -Seite auf das zuvor gebildete Kupfer(II)-Superoxid der Cu_B -Seite kommt. Der Mechanismus des Elektronentransfers zwischen diesen beiden Seiten konnte bisher jedoch nicht aufgeklärt werden. Anschließend kommt es zu einer Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Substrat auf das Kupfer(I)-Superoxid mittels PCET-

Mechanismus. Unter der Aufnahme eines Protons kommt es nun zu der Hydroxylierung des Substrats. Unklar ist jedoch, ob das Cu_B -Atom ein Kupfer(II)-Hydroxid ausbildet, oder ob es unter der Bildung von Wasser weiterhin an das Substrat gebunden ist. Nach der weiteren Aufnahme eines Protons kommt es zur Freisetzung des hydroxylierten Substrats (Peptidyl- α -hydroxyglycin) und Wasser. Die beiden nun als Kupfer(II) vorliegenden Cu_A - und Cu_B -Atome können durch die Umwandlung von Ascorbat zu Semidehydroascorbat zum ursprünglichen Kupfer(I) reduziert werden.

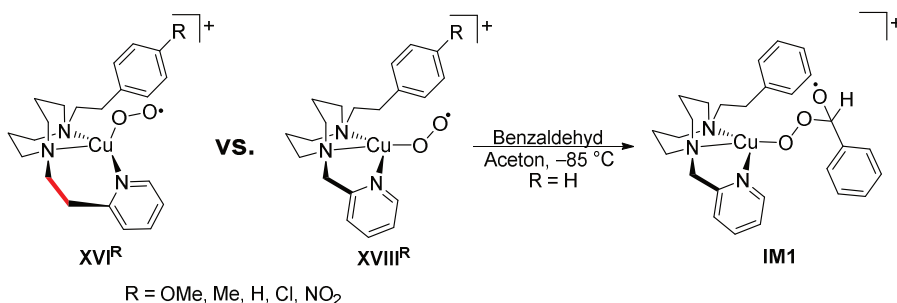


Schema 2.19: Postulierter Reaktionsmechanismus der aliphatischen Substrathydroxylierung im Enzym PHM nach Amzel *et al.*^[7]

Viele Studien lassen den vorgestellten Mechanismus (Schema 2.19) als am wahrscheinlichsten erscheinen,^[3-7] jedoch wird auch über die Entstehung von $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$ oder Cu_1O -Komplexen als reaktive Spezies aus dem experimentell beobachteten $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex oder die Beteiligung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$ -Komplexes gemutmaßt.^[9,10] So zeigen zum Beispiel quantenchemische Rechnungen deutlich zu hohe Energiebarrieren für die C-H Bindungsspaltung des Substrats durch einen *end-on* gebundenen Kupfer(II)- als auch Kupfer(I)-Superoxid-Komplex für eine enzymatische Reaktion.^[11]

Neben den bisher vorgestellten elektrophilen $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen berichteten Itoh *et al.* kürzlich von dem ersten nukleophilen *end-on* gebundenen Kupfer(II)-Superoxid-

Komplex.^[115] Durch eine Verkürzung des Pyridin-Seitenarms der bereits beschriebenen Liganden mit starren 1,5-Diazacyclooctan-Rückgrat in den $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen XVI^{R} konnte eine weitere Serie von *end-on* gebundenen Kupfer(II)-Superoxid-Komplexen XVIII^{R} charakterisiert werden (Schema 2.20).



Schema 2.20: Vergleich zwischen dem elektrophilen Komplex XVI^{R} und dem nukleophilen Komplex XVIII^{R} , sowie Reaktion von XVIII^{R} ($\text{R} = \text{H}$) mit Benzaldehyd zu IM1 . In rot gekennzeichnet: Struktureller Unterschied zwischen XVI^{R} und XVIII^{R} .

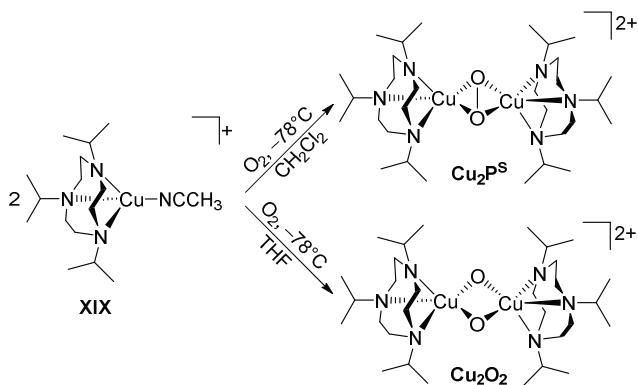
Während für Komplex XVI^{R} eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie angenommen wird, gehen die Autoren bei Komplex XVIII^{R} von einer annähernd quadratisch-planaren Geometrie aus. Die bereits für Komplex XVI^{R} beschriebene (elektrophile) Ligandhydroxylierung konnte unter analogen Reaktionsbedingungen für XVIII^{R} nicht beobachtet werden. Hingegen wurde die Entstehung von 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on detektiert, was offensichtlich durch die Dimerisierung des Lösungsmittels Aceton entstand. Weitere Untersuchungen zeigten eine katalytisch induzierte Aldol-Reaktion zwischen Aceton und Ketonen sowie Aldehyden. Für die durch XVIII^{R} katalysierte Reaktion erster Ordnung zwischen Aceton und Benzaldehyd wurde durch die Variation der Substituenten in *para*-Position des Liganden ein Hammett Parameter von $p = 2.2$ ermittelt. Dies lässt auf eine nukleophile Reaktivität des Kupfer(II)-Superoxids schließen, was weiterhin durch die raman-spektroskopische Charakterisierung des aus XVIII^{H} -Komplex und Benzaldehyd entstehenden Alkylperoxy Komplexes (IM1 , Schema 2.20) gestützt wird.^[115]

2.3.2 *Side-on* Kupfer(II)-Peroxo und Kupfer(III)-bis- μ -oxo-Komplexe

Wie bereits im einleitenden Teil kurz angesprochen wurde, wird von einer Kernisomerisierung zwischen dem *side-on* gebundenen Kupfer(II)-Peroxo-Komplex ($\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$) und dem Kupfer(III)-bis- μ -oxo-Komplex (Cu_2O_2) ausgegangen.^[21,116,117] Daher sollte bei der Betrachtung der Reaktivität einer Spezies, die jeweils andere ebenfalls in Betracht gezogen werden. Eine Begünstigung des Cu_2O_2 -Komplexes wird durch folgende Eigenschaften des Liganden erreicht: 1) zweizählig, 2) starker σ -Donorcharakter, 3) geringer sterischer Anspruch. Diese Eigenschaften lassen sich leicht durch die Betrachtung der beiden Kerne verstehen.^[116] Der Abstand der beiden Kupfer(II)-Atome im $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex beträgt ca. 3.5 Å, während im Cu_2O_2 -Komplex ein deutlich kürzerer Abstand der Kupfer(III)-Atome von etwa 2.8 Å vorzufinden ist.^[116] Mit elektronenreichen Liganden, die zudem aufgrund ihrer Sterik einen kurzen Abstand zwischen den Kupferatomen zulassen, kann dementsprechend ein Cu_2O_2 -Komplex besonders gut stabilisiert werden. Dahingegen verhindern dreifach koordinierende, elektronenärmere Liganden mit sterisch anspruchsvollen Resten eine Annäherung der beiden Kupferatome und bilden somit bevorzugt einen $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex. Wählt man einen Liganden, der beide Kriterien zum Teil erfüllt, so liegt häufig ein Gemisch beider Spezies vor.^[116] Für Komplex **XIX** ist sogar bei gleichbleibendem Liganden eine Steuerung des Gleichgewichts zwischen beiden Isomere über das Lösungsmittel möglich (Schema 2.21). So liegt **XIX**(ClO₄) nach der Oxygenierung in CH₂Cl₂-Lösung als $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex und in THF-Lösung als Cu_2O_2 -Komplex vor.^[21] Auch eine Umwandlung beider Spezies ineinander ist durch ein Verdünnen mit dem entsprechend anderen Lösungsmittel möglich. Weiterhin wurde ein Einfluss des Gegenions erkannt. Während nach der Umsetzung mit Sauerstoff **XIX**(ClO₄) in THF-Lösung als Cu_2O_2 -Komplex vorliegt, ist für **XIX**(PF₆) ein Gemisch beider Isomere zu beobachten.^[21]

$\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexe weisen charakteristische Charge-Transfer Übergänge zwischen den π_{σ}^* sowie π_{ν}^* Orbitalen der Peroxid-Einheit und dem Kupfer(II)- $d_{x^2-y^2}$ Orbital auf.^[19] Im UV/Vis-Spektrum sind zwei intensive Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda_{\text{max}} = 340 - 380 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18000 - 25000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{max}} = 510 - 550 \text{ nm}$ ($\epsilon = 400 - 3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten.^[19,95] Eine weitere *in situ* Charakterisierung erfolgt häufig mittels Resonanz-Raman Spektroskopie durch die Beobachtung der O-O Streckschwingung im Bereich von 730-780 cm^{-1} mit einer sauerstoffisotopenabhängigen Verschiebung von etwa

$\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O}) = 40 \text{ cm}^{-1}$.^[2,19,95] Durch die Nutzung sterisch anspruchsvoller Liganden gelang die Stabilisierung der sonst thermisch instabilen $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexe mit einer Halbwertszeit von bis zu 14 Stunden bei Raumtemperatur.^[118] Hierdurch wurde in einigen Fällen eine strukturelle Charakterisierung der quadratisch-planaren $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexe mittels Röntgenstrukturanalyse ermöglicht. Die Cu-O Bindungslängen liegen typischerweise im Bereich von 1.88 bis 1.95 Å, während die O-O Bindungslängen im charakteristischen Bereich für Peroxide zwischen 1.4 und 1.5 Å, stark abhängig vom Hilfsliganden, liegen.^[119]



Schema 2.21: Bildung eines Cu_2O_2 - und $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexes ausgehend von XIX.^[21]

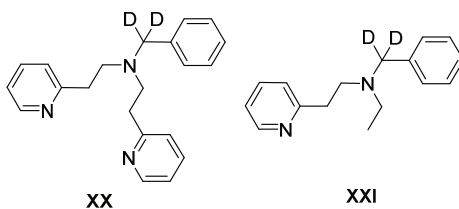
Durch einen (reversiblen) intramolekularen Elektronentransfer vom Kupferatom auf die Peroxid-Einheit kommt es zu einer O-O Bindungsspaltung im $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex und der Bildung des Cu_2O_2 -Komplexes. Die drastische Änderung der Struktur resultiert in der Änderung der Charge-Transfer Übergänge, welche nun zwischen den Oxidorbitalen $\pi\sigma^*$ sowie σ^* und dem d_{xy} Orbital des Kupfer(III)-Atoms sind.^[95] Mittels UV/Vis Spektroskopie ist eine intensive Absorptionsbande typischerweise zwischen 300 und 350 nm ($\epsilon = 11000 - 27000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine weitere, im Unterschied zum $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex ebenfalls intensive, Bande zwischen 400 und 430 nm ($\epsilon = 7000 - 28000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten.^[19,95] Die symmetrische Atmungsschwingung der Cu_2O_2 -Spezies lässt sich ramanpektroskopisch bei etwa 600 cm^{-1} mit einer sauerstoffisotopenabhängigen Verschiebung von ca. 25 cm^{-1} beobachten.^[95] Trotz der deutlich höheren Reaktivität im Vergleich zu dem $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex, gelang in einigen Fällen die Charakterisierung mittels

Röntgenstrukturanalyse. Der O–O Bindungsabstand befindet sich typischerweise im Bereich von 2.3 bis 2.4 Å und verdeutlicht damit die O–O Bindungsspaltung.^[21,98,120] Die Cu–O Bindungslängen der **Cu₂O₂**-Komplexe sind im Vergleich zu den **Cu₂P^S**-Komplexen leicht verkürzt und liegen im Bereich von 1.81 bis 1.86 Å.^[21,98,120] Bisguanidine eignen sich aufgrund ihrer Eigenschaft, Ladungen im Guanidin-Rückgrat zu delokalisieren, besonders gut zur Stabilisierung der hohen Oxidationszustände am Kupferatom in **Cu₂O₂**-Komplexen. Für die Bisguanidin-Liganden **I** - **III** (Schema 2.3) konnte eine spektroskopische Charakterisierung als **Cu₂O₂**-Komplex erfolgen.^[53,121,122] Ein hoher sterischer Anspruch des Liganden führt aufgrund des größeren Abstandes zwischen den beiden Kupferatomen häufig zur Bildung von **Cu₂P^S**-Komplexen. Dennoch gelang mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden **III** sogar die Stabilisierung der **Cu₂O₂**-Spezies bei Raumtemperatur.^[122]

Der *side-on* gebundene Kupfer(II)-Peroxo-Komplex (**Cu₂P^S**) ist aufgrund seiner vermuteten Relevanz in biologischen Systemen die bestuntersuchte Struktureinheit der Kupfer-Sauerstoffkomplexe.^[1,19,123] So stellt z.B. das Enzym *Tyrosinase*, welches die aromatische Hydroxylierung mit anschließender zwei-Elektronenoxidation von Tyrosin zu Dopachinon katalysiert, den ersten Schritt in der Melanin Biosynthese dar.^[14] Zahlreiche Tyrosinase-Modellkomplexe wurden entwickelt und kinetische Parameter der elektrophilen aromatischen Hydroxylierungsreaktion von Phenolen ermittelt.^[12,14,16–18,124–128] Weiterhin gibt es auch Anzeichen der Relevanz einer **Cu₂O₂**-Struktur als aktive Spezies in einem Teilschritt der Phenolhydroxylierung, diese konnte allerdings bisher nie in einem Enzym beobachtet werden.^[19,127–129] Im Gegensatz zum Enzym ist bei der Nutzung von neutralen Phenolen im Enzym-Modellkomplex fast ausschließlich eine C–C Bindungsknüpfung zwischen zwei Phenoleinheiten und nicht die gewünschte Hydroxylierung zum Dichinon zu beobachten. Die dem Enzym ähnelnde Reaktion an den Modellkomplexen wird hingegen bei der Nutzung von Phenolaten, oder der *in situ* Erzeugung deprotonierter Phenole durch die Zugabe eines Überschusses einer Base, beobachtet.^[13,15,125,126,128]

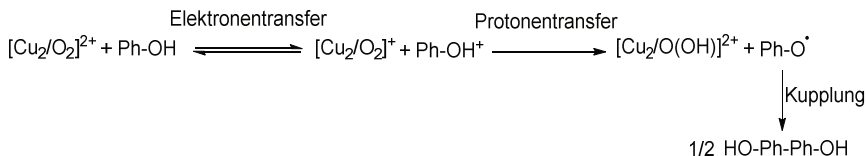
Itoh *et al.* untersuchten die oxidative C–C Phenolkupplung an **Cu₂P^S**- und **Cu₂O₂**-Komplexen.^[20] Die hierfür verwendeten Kupfer-Sauerstoffkomplexe wurden aus einem Gemisch von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ und entsprechendem Liganden *in situ* durch eine Oxygenierung bei –80 °C erzeugt. Anschließendes Austreiben von überschüssigem Sauerstoff durch das Einleiten von Argon, schloss die Bildung einer anderen aktiven Sauerstoffspezies

während der Reaktion mit den Phenolen aus. Während für den Kupferkomplex mit Ligand **XX** (Schema 2.22) ein $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex entsteht,^[125] wurde für Ligand **XXI** (Schema 2.22) bereits die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes berichtet.^[130] Die Zugabe unterschiedlich *para*-substituierter Phenole zu dem $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ - oder Cu_2O_2 -Komplex bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ resultierte in der Bildung des jeweiligen C–C gekoppelten Phenols in einer Ausbeute zwischen 32 % und 45 % bezogen auf den Kupfersauerstoff-Komplex. Die Autoren schließen durch den Umsatz von nahezu 50 % auf eine Einelektronenoxidation des Phenols durch den $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ - oder Cu_2O_2 -Komplex mit der Entstehung von Phenoxyradikalen, welche anschließend zum Dimer kuppeln können.



Schema 2.22: Liganden **XX** und **XXI**.

Die Verfolgung der Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie mit einem Überschuss an Phenol zeigte eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Durch die hieraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die in *para*-Position unterschiedlich substituierter Phenole wurde mit Hilfe der Marcus Theorie eine Steigung von -0.72 ($\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$) und -0.71 (Cu_2O_2) für eine Auftragung von $(RT/F)\ln(k)$ gegen E_{ox}^0 erhalten. Für den Fall, dass der Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird eine Steigung von -0.5 erwartet. Für den entgegengesetzten Fall, dass also der Protonentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, ist wird hingegen eine Steigung von -1.0 erwartet. Dementsprechend scheint ein Protonen gekoppelter Elektronentransfer als am wahrscheinlichsten. Weiterhin wurde ein kinetischer Deuterium Isotopeneffekt der Phenole zwischen 1.21 und 1.56 für beide Kupfer-Sauerstoffkomplexe ermittelt. Dies bestätigte die Autoren in der Formulierung eines PCET Mechanismus wie er in Schema 2.23 dargestellt ist. Hiernach entsteht nach dem PCET vom Phenol auf den Kupfer-Komplex ein freies Phenoxy-Radikal, welches mit einem weiteren Äquivalenten spontan zum Biphenol kuppeln kann.



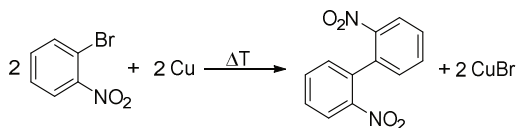
Schema 2.23: Postulierter Mechanismus der oxidativen Phenolkupplung nach Itoh *et al.*^[20]

Eine Wasserstoffatomabstraktion (HAT) wird als unwahrscheinlich erachtet. Dies wird anhand deutlich größer erwarteter kinetischer Deuterium Isotopeneffekte, sowie durch den Vergleich mit dem Wasserstoffatom abstrahierenden Cumylperoxyl-Radikal ersichtlich. Letztendlich kann der $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex als aktive Spezies in der Phenolkupplung ausgeschlossen werden. Hierbei würde ein *outer-sphere* Mechanismus bei der Umsetzung von Phenolaten mit dem $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplex ebenfalls zu Phenoxyradikalen führen, welche das Phenol-Dimer erzeugen würden.^[20] Im Gegensatz hierzu wurde allerdings eine elektrophile aromatische Hydroxylierung zu Catecholen beobachtet (*Tyrosinase* Aktivität).^[125] Dementsprechend ist davon auszugehen, dass der Cu_2O_2 -Komplex für die Phenolkupplungsreaktion verantwortlich ist.^[20] Die Beobachtung der gleichen Reaktion bei dem Einsetzen des $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexes lässt sich mit der bereits vorgestellten Kernisomerisierung^[21] begründen, welche im Gleichgewicht zu geringen Mengen an Cu_2O_2 -Spezies führt. Letztendlich wird gemutmaßt, ob hierin die Antwort auf die Frage, wieso im Enzym *Tyrosinase* keine Phenolkupplungsreaktion zu beobachten ist, steckt. Durch einen konstanten Abstand der beiden Kupferatome von etwa 3.5 Å kann im Enzym lediglich ein $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -, aber kein Cu_2O_2 -Komplex entstehen, der einen deutlich kürzeren Kupfer-Kupfer Abstand von etwa 2.8 Å benötigt.^[20]

2.4 C–C Aryl-Aryl Kupplung

Erstmals gelang im Jahr 1901 die C–C Kupplung eines Aryls, welche heutzutage als Ullmann Reaktion bekannt ist.^[131] Hierbei wird ein Äquivalent eines Arylhalogeniden mit einem Äquivalent Kupferpulver auf über 200 °C erhitzt, um das entsprechende Biaryl und Kupfer(I)-halogenid zu erzeugen (Schema 2.24).^[31,131] Elektronenziehende Substituenten in *ortho*-Position zum Halogenatom wie z.B. Nitrogruppen steigern die Reaktivität, während elektronenschiebende sowie sterisch anspruchsvolle Substituenten zur Inhibierung der

Reaktion führen. Ein weiteres Problem stellen funktionelle Gruppen wie Amin- oder Hydroxidgruppen dar, die zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.^[31] Die Kupplung zweier unterschiedlicher Biaryle gelang durch das Einsetzen eines der beiden Aryle im großen Überschuss ebenfalls mit der Ullmann Reaktion, führte allerdings zu niedrigen Ausbeuten des gewünschten unsymmetrischen Produkts. Hiermit wurde die Suche nach weiteren geeigneten Reaktionswegen zur Darstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Biarylen eröffnet.

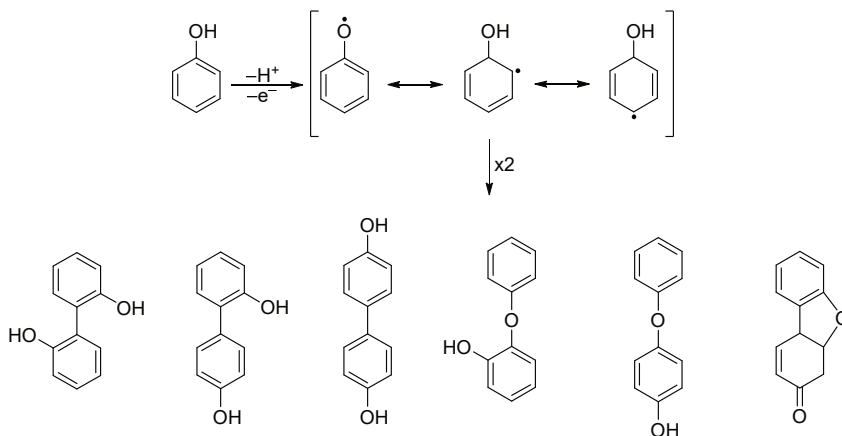


Schema 2.24: Ullmann Reaktion am Beispiel von *o*-Bromnitrobenzol.

Etwa 70 Jahre später führte eine Reihe von bahnbrechenden Erfolgen zu neuen Syntheserouten zur Darstellung von unsymmetrischen Biarylen. Sowohl die Arbeiten von Kumada,^[132] Negishi,^[133] Hiyama^[134] sowie Suzuki und Miyaura^[135] zeigten palladium- oder nickelkatalysierte Transformationen von Arylverbindungen zu Biarylsystemen.^[31] Dennoch müssen in all diesen Reaktionen zuvor aktivierte Arylverbindungen wie beispielsweise Arylhalogenide oder Organoborane eingesetzt werden. Dies bedeutet nicht nur einen erhöhten synthetischen Aufwand, sondern führt auch zu einer schlechten Atomökonomie. Im Folgenden sollen einige Arbeiten der direkten oxidativen C–C Kupplung von Phenolen vorgestellt werden.

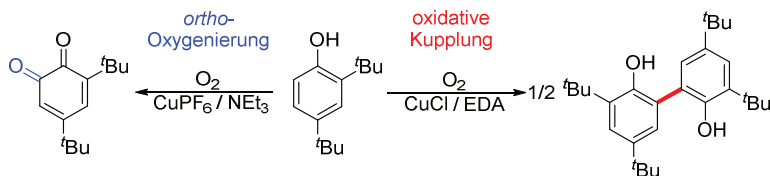
2.4.1 Oxidative C–C Phenolkupplung

Bereits die Kupplung zweier identischer Phenole kann zu einer Vielzahl an Reaktionsprodukten führen (Schema 2.25).^[136] Auch eine Polymerisation der Phenole ist möglich und wird großtechnisch zur Synthese von Kunststoffen (z. B. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyloxid) genutzt,^[137] ist allerdings nicht immer erwünscht. Schuld an der Vielzahl an möglichen Reaktionen ist die Entstehung eines Phenoxyradikals mit mehreren mesomeren Grenzstrukturen und damit auch diversen reaktiven Stellen. Demnach ist die einfache Generierung von Phenoxyradikalen aus Phenolen mittels Wasserstoffatomabstraktionsreaktionen nicht zielführend.



Schema 2.25: Mögliche Reaktionsprodukte einer Phenol-Homokupplung.

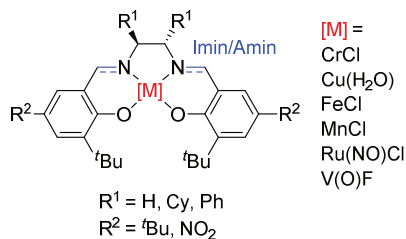
Besonders attraktiv ist die Nutzung von molekularem Sauerstoff als einfach verfügbares Oxidationsmittel. Metalloenzyme können den Sauerstoff aktivieren und verhindern die Bildung von Phenoxyradikalen durch eine Koordination des Phenols an das aktive Zentrum des Metallproteins.^[138] Eine Nutzung von Metallkatalysatoren zur oxidativen Phenolkupplung liegt demnach nahe. Jedoch kann es hierbei zu einer weiteren Reaktion kommen, der Oxygenierung von Phenolen zu Dichinonen (*Tyrosinase* Aktivität, siehe Kapitel 2.3.2). Lumb *et al.* gelang es die beiden Reaktionspfade (*ortho*-Oxygenierung vs. oxidative Kupplung, Schema 2.26) durch die Kombination von kommerziell erhältlichen Kupfer(I)-Salzen und Stickstoffbasen zu kontrollieren.^[138]



Schema 2.26: Vergleich zwischen *ortho*-Oxygenierung (*Tyrosinase* Aktivität) und oxidativer Kupplung.

Während katalytische Mengen von Kupfer(I)-hexafluorophosphat mit substöchiometrischen Mengen Triethylamin zur *ortho*-Oxygenierung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol führten, wurde

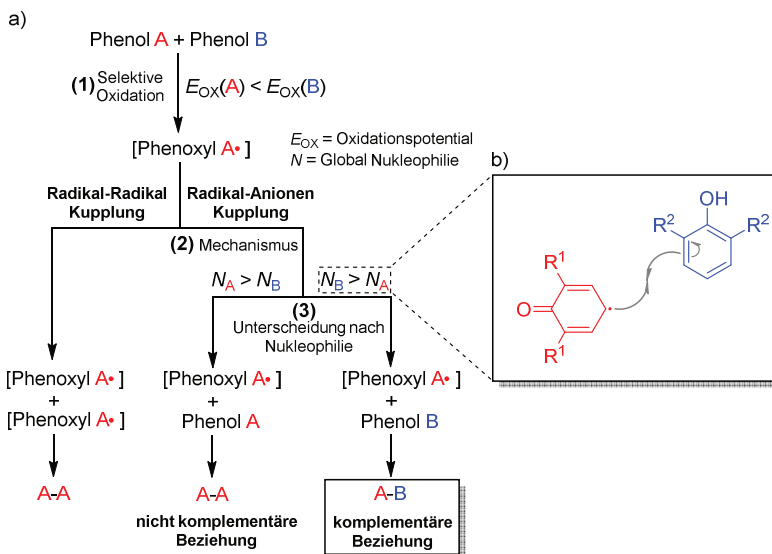
eine oxidative C–C Kupplung in *ortho*-Position bei der Nutzung von Kupfer(I)-chlorid und Ethylendiamin (EDA) erhalten. In beiden Fällen erfolgte eine katalytische Aktivierung des Oxidationsmittels Sauerstoff am Kupferkatalysator.^[138] Kozlowski *et al.* berichteten über die gezielte Kupplung von elektronenreichen Phenolen in *ortho-ortho*, *ortho-para* sowie *para-para* Position mittels direkter aerober oxidativer C–C Homokupplung. Hierfür wurden insgesamt 36 Übergangsmetall-Katalysatoren mit Salan oder Salen-Liganden zur Aktivierung des Sauerstoffs eingesetzt (Schema 2.27). Als besonders selektiv erwies sich ein Ruthenium-Katalysator in der *ortho-ortho* Kupplung.



Schema 2.27: Variation des Katalysators zur aeroben oxidativen Phenolkupplung.

Eine weitaus größere Herausforderung stellt die Kupplung zweier unterschiedlicher Phenole zum Biphenol dar. Hierbei muss neben den bereits erläuterten Nebenreaktionen eines Phenols, zusätzlich die Homokupplungsreaktion der beiden einzelnen Phenole unterdrückt werden. In einer systematischen Arbeit untersuchten Pappo *et al.* die Kreuzkupplungsreaktionen von Phenolen mit einem Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus.^[29] Hierfür gliederte er die Kreuzkupplungsreaktionen in zwei Kategorien, in Abhängigkeit ihres Oxidationspotentials und der „globalen Nucleophilie“ N (Schema 2.28).^[29,30] Die Bestimmung des Parameters N eines Phenols wurde hierbei aus praktischen Gründen als HOMO Energie, relativ zu Tetrachlorethylen, definiert. Dadurch wurde eine unkomplizierte Bestimmung durch Standard-DFT Methoden ermöglicht.^[29] Betrachtet man ein Paar aus zwei Phenolen **A** und **B** mit $E_{\text{Ox}}(\text{A}) < E_{\text{Ox}}(\text{B})$, so ist offensichtlich, dass die Oxidation von Phenol **A** zum Phenoxyradikal thermodynamisch begünstigt ist. Die spontane Radikal-Radikal Kupplung von zwei Phenoxyradikalen führt nun zum unerwünschten Homokupplungsprodukt **A–A** (Schema 2.28). Weiterhin führt die Radikal-Anionen Kupplung von zwei Phenolen **A** und **B** ebenfalls zum Homokupplungsprodukt **A–A**, wenn die globale

Nukleophilie von Phenol **A** größer ist als die von Phenol **B** ($N_A > N_B$, sogenanntes nicht komplementäres Phenolpaar).



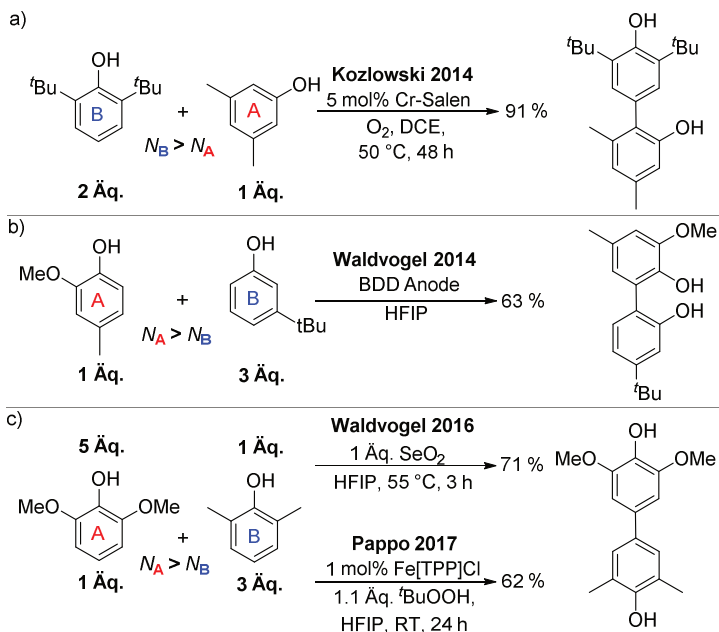
Schema 2.28: a) Flussdiagramm des generellen Prinzips von Phenol Kreuzkupplungen nach Pappo *et al.*^[29] und b) Radikal-Anionen Kupplung am Beispiel komplementärer Phenole.

Kommt es hingegen zu einem Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus eines komplementären Phenolpaars ($N_B > N_A$), so wird die Bildung des unsymmetrischen Biphenols mit hohen Kreuzkupplungs-Chemoselektivitäten bevorzugt. Wie von Pappo *et al.* vermutet, ist eine Beeinflussung des Reaktionsmechanismus durch die Wahl des Lösungsmittels möglich.^[139] Während die Reaktion von 2,6-Dimethoxyphenol mit 6-Brom-2-naphthol in Dichlorethan bei 70 °C in einer Ausbeute von 96 % zum Homokupplungsprodukt des Naphthols führt, ist durch die Nutzung von 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (HFIP) die Bildung des Kreuzkupplungsproduktes in 82 % Ausbeute bei Raumtemperatur zu beobachten. In beiden Experimenten wurde das Oxidationsmittel Di-*tert*-butyl-peroxid an einem FeCl_3 Katalysator aktiviert.^[29] Wie einige Studien zeigen konnten, werden elektrophile Radikale von Fluoralkoholen stabilisiert,^[140] welche dadurch persistent werden und mit einem geeigneten Nukleophil (zum Beispiel mit einem Phenol via Radikal-Anionen Kupplungs-

mechanismus) reagieren können.^[141] Waldvogel *et al.* gelang die elektrochemische Kreuzkupplung von Phenolen und Anilinen mit hoher Chemoselektivität mit Hilfe der Verschiebung des Oxidationspotentials der Phenole in Abhängigkeit des Substitutionsmusters durch die Zugabe von Wasser oder Methanol zum Elektrolyten.^[142,143] Kozlowski *et al.* untersuchten neben den bereits vorgestellten Phenol-Homokupplungen auch die aerobe Kreuzkupplung von elektronenreichen Phenolen (Schema 2.29a) mit komplementärer Beziehung an unterschiedlichen Katalysatoren (z.B. Cr-Salen-Komplexen).^[136]

Möchte man hingegen Phenolpaare mit nicht komplementärer Beziehung ($N_A > N_B$) kuppeln, wurde im Allgemeinen eine geringe Kreuzkupplungs-Chemoselektivität, sowohl für einen Radikal-Radikal als auch Radikal-Anionen Mechanismus, beobachtet.^[29] Trotz dieser Schwierigkeiten gelang es in den letzten Jahren einige Konzepte zu entwickeln, mit denen es möglich ist, nicht komplementäre Phenolpaare zu kuppeln. Waldvogel *et al.* berichteten von der Kreuzkupplung von Phenolen an einer Bor-dotierten Diamant (BDD) Anode (Schema 2.29b).^[144,145] Mit diesem elektrochemischen Verfahren konnte eine Reihe von unsymmetrischen Biphenolen bei der Nutzung von HFIP als Lösungsmittel in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Die Reaktion ist allerdings beschränkt auf den Fall, dass das Oxidationspotential von Phenol A deutlich geringer als das von Phenol B ist. Weiterhin muss Phenol B in einem ein- bis zweifachen Überschuss eingesetzt werden, um gute Chemoselektivitäten zu erzielen. Einen weiteren Erfolg konnte die Gruppe um Waldvogel durch das Umsetzen von stöchiometrischen Mengen des Oxidationsmittels SeO_2 mit nicht komplementären Phenolpaaren verbuchen (Schema 2.29c).^[146] Das beste Ergebnis wurde hierbei durch das Einsetzen eines fünffachen Überschusses von Phenol A in HFIP-Lösung erzielt. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die Homokupplungsreaktion von Phenol A durch die erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit mit Phenol B unterbunden wird. Kürzlich berichteten Pappo *et al.* vom ersten katalytischen Prozess einer Phenolkreuzkupplung mit nicht komplementären Phenolpaaren (Schema 2.29c). Hierfür wurde ein Eisenkomplex mit Tetraphenylporphyrin-Liganden (TPP) in katalytischen Mengen zur Aktivierung des Oxidationsmittels *tert*-Butyl-hydroperoxid mit anschließender Kreuzkupplungsreaktion verwendet. Auch hier ist man auf die Nutzung des Lösungsmittels HFIP angewiesen, welches jedoch in diesem Fall nicht (nur) die Nucleophilie und oxidativen Eigenschaften der Phenole beeinflusst, sondern effektiv das Binden von Phenol A an den Eisenkomplex verhindert. Demnach wird Phenol B selektiv an den Eisenkomplex koordiniert und trotz des höheren

Oxidationspotentials bevorzugt oxidiert. Dennoch ist ein dreifacher Überschuss von Phenol **B** notwendig um das Kreuzkupplungsprodukt mit guten Chemoselektivitäten zu bilden.^[30]

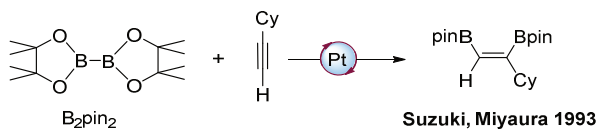


Schema 2.29: Auswahl von bereits vorgestellten Katalysatoren und Bedingungen für Kreuzkupplungsreaktionen von Phenolen. a) komplementäre Phenolpaare; b) und c) nicht komplementäre Phenolpaare.

2.5 Diborane

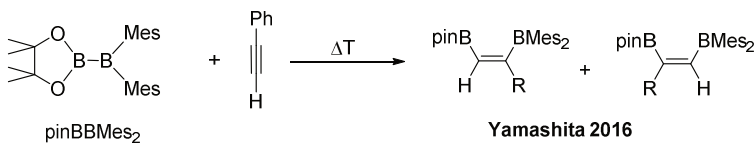
Elementverbindungen der dritten Hauptgruppe zeichnen sich durch ihre hohe Lewis-Acidität aus und besitzen damit eine der wichtigsten Voraussetzungen für Anwendungen in der Hauptgruppenkatalyse.^[147] Die beobachteten Struktur motive und Eigenschaften von Borverbindungen, sowie ihr Drang zu einer gefüllten Koordinationssphäre und Valenzschale, sind auf den intrinsischen Elektronenmangel dieser Verbindungen zurückzuführen.^[38] Diboranverbindungen mit sp^2 -Hybridisierung der beiden Boratome können als Borylierungs- und Diborierungs-Reagenzien dienen und sind aus der modernen Synthesechemie nicht mehr wegzudenken.^[148,149] Häufig werden Diborane wie zum Beispiel B_2pin_2 (pin = Pinakolato-

Gruppe) oder B_2cat_2 (cat = Catecholato-Gruppe) in der Synthese eingesetzt.^[148,149] Hierbei ist die Lewis-Acidität der Diboran-Verbindungen durch Substituenten mit π -Donor-Charakter abgemildert und der Einsatz von (Metall)-Katalysatoren ist für eine Aktivierung der B–B-Bindung erforderlich. Eine der wohl bekanntesten metallkatalysierten Reaktionen mit Diboranen ist die Diborierung von Alkinen mit B_2pin_2 durch einen Platin(0)-Katalysator (Schema 2.30).^[150] Die Lewis-Acidität von Diboranverbindungen mit schwachen π -Donor-Substituenten ist dagegen deutlich erhöht. So ist für das tetraarylstituierte $B_2(o\text{-tolyl})_4$ Diboran eine spontane Wasserstoffaktivierung bei Raumtemperatur zu beobachten.^[34–36,151]



Schema 2.30: Diborierung eines Alkins mit B_2pin_2 am Beispiel von Cyclohexylacetylen; Pt = Pt(PPh₃)₄.

Unsymmetrisch-substituierte Diborane besitzen zusätzlich den Vorteil einer polarisierten B–B-Bindung und zeigen eine erhöhte Reaktivität gegenüber zahlreichen Substraten. So ist z. B. für $pinBBMes_2$ (Mes = Mesityl) eine Katalysator- und Additivfreie Diborierung von Alkinen^[152] (Schema 2.31) oder die Aktivierung von Kohlenstoffmonoxid^[153] zu beobachten.

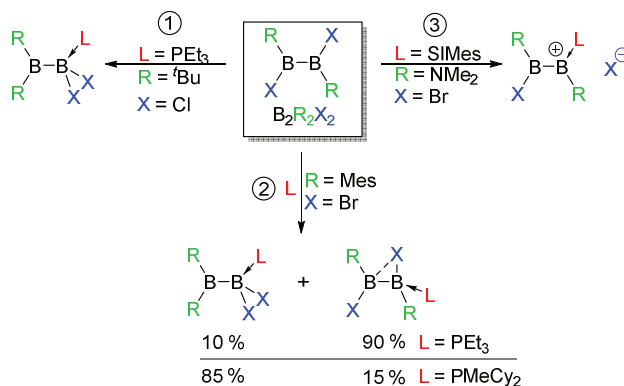


Schema 2.31: Diborierung eines Alkins mit $pinBBMes_2$ am Beispiel von Phenylacetylen.

B_2cat_2 oder B_2pin_2 sowie weitere sp^2 -hybridisierte Diborane des Typs B_2X_4 (X = Halogen) sowie können durch die äquimolare Zugabe einer Lewis-Base zu unsymmetrischen, sp^2 - sp^3 -hybridisierten Diboranen umgesetzt werden.^[33,154] Dabei wird durch die Verwendung einer chiralen Lewis-Base eine enantioselective Borylierung ermöglicht.^[155] Die Verbindungen werden durch die Basenzugabe, insbesondere bei der Nutzung von anionischen Basen wie z. B. Alkoxiden, zu Nukleophilen.^[156] So gelang Hoveyda *et al.* im Jahr 2009 die metallfreie β -Borylierung einer Reihe von zyklischen und azyklischen α,β -ungesättigten Ketonen und

Estern. Hierbei wurde vermutet, dass die Aktivierung von B_2pin_2 durch ein freies N-heterozyklisches Carben erfolgte.^[157]

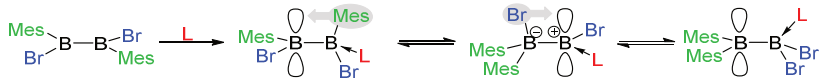
Braunschweig *et al.* berichteten über die Bildung von ungewöhnlichen Produkten nach der Basenzugabe zu neutralen Diboranen mit Diaryl- oder Dialkyldihalogeniddiboranen.^[158,159] Während $B_2^tBu_2Cl_2$ durch die Zugabe von Triethylphosphin wie erwartet zum einfachen sp^2 - sp^3 -hybridisierten Diboran reagiert (①, Schema 2.32), wurde nach der Umsetzung von $B_2Br_2Mes_2$ mit Triethylphosphin ein Bromido-verbrücktes Diboran (②, Schema 2.32) als Hauptprodukt (90 %), sowie ein umgelagertes Diboran (③, Schema 2.32) als Nebenprodukt (10 %) detektiert. Durch den Einsatz der sterisch anspruchsvollen Base Dicyclohexyl(methyl)phosphin wurde das, zuvor lediglich als Nebenprodukt detektierte, umgelagerte Diboran in einer Ausbeute von 85 % erhalten. Weiterhin wurde die Bildung eines basenstabilisierten Borenium-Kations nach der Reaktion von $B_2(NMe_2)_2Br_2$ mit dem N-heterozyklischen Carben 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden erhalten (③, Schema 2.32).



Schema 2.32: Reaktionsprodukte der Umsetzung unterschiedlich substituierter sp^2 -hybridisierter Diborane mit verschiedenen Lewis-Basen. SIMes = 1,3-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden.

DFT-Rechnungen zeigen für eine direkte, basenfreie Umlagerung von $B_2Mes_2Br_2$ zum unsymmetrischen 1,1-Dibromo-2,2-dimesitylboran eine endergone Reaktion ($\Delta G = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit einer Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hingegen wurde für eine baseninduzierte Umlagerung mit PEt_3 oder PCy_2Me eine exergone Reaktion (PEt_3 :

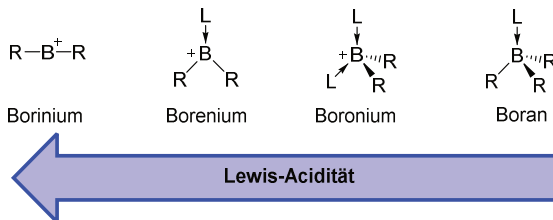
$\Delta G = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$; PCy_2Me : $\Delta G = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit deutlich niedrigerer Aktivierungsenergie (PEt_3 : $\Delta G^\ddagger = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$; PCy_2Me : $\Delta G^\ddagger = 79 \text{ kJ mol}^{-1}$) berechnet.^[158,159] Aufgrund dessen wird eine, der Wagner-Meerwein Umlagerung ähnelnde, baseninduzierte Diboran-Umlagerung, wie sie in Schema 2.33 dargestellt ist, vermutet.^[158] Nach der Basenzugabe wird zunächst ein Diboran mit leerem p -Orbital des sp^2 -hybridisierten Bors erhalten. Anschließend erfolgt die Migration des Mesityl-Substituenten vom sp^3 - zum sp^2 -Boratom. Nun erfolgt die Migration des Bromido-Substituenten in analoger Weise, um das umgelagerte sp^2 - sp^3 -hybridisierte Diboran zu bilden.



Schema 2.33: Postulierter Mechanismus der baseninduzierten Diboran-Umlagerung nach Braunschweig *et al.*^[158] L = Lewis-Base.

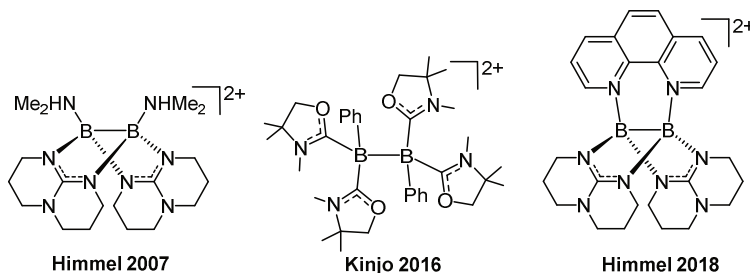
2.5.1 Kationische Diborane

Eine Steigerung der Lewis-Acidität neutraler Borane ist durch die Einführung einer positiven Ladung sowie mit einer abnehmenden Anzahl an Substituenten zu beobachten. Die ist auf die Zunahme des Elektronendefizits sowie die mangelnde koordinative Absättigung des Borzentrums zurückzuführen.^[38] Demnach ist eine Erhöhung der Lewis-Acidität von sp^3 -hybridisierten Boranen über sp^3 -hybridisierte-Boronium-, und sp^2 -hybridisierte-Borenium- hin zu sp -hybridisierten-Borinium-Kationen zu erwarten (Schema 2.34).



Schema 2.34: Zusammenhang zwischen der Lewis-Acidität von Borverbindungen und ihrer Ladung sowie der Anzahl an Substituenten.

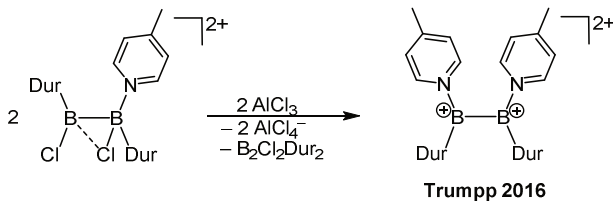
Eine Stabilisierung der reaktiven Borverbindungen ist durch den Einsatz von Substituenten mit hohem sterischen Anspruch sowie durch die Verwendung von π -Donor-Liganden möglich.^[38] Während dikationische Diborane mit sp^3 -hybridisierten Bor(II)-Atomen schon länger Gegenstand der aktuellen Forschung sind^[45,160] (für eine Auswahl siehe Schema 2.35), gibt es lediglich zwei Beispiele für kationische Diborane mit sp^2 -hybridisierten Bor(II)-Atomen.



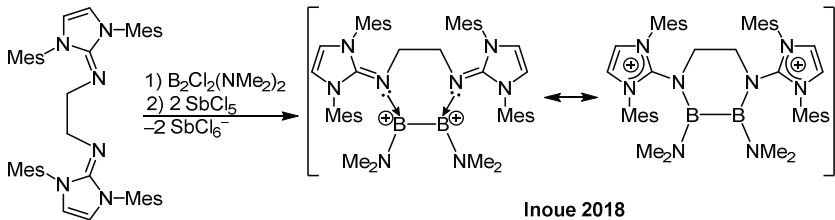
Schema 2.35: Auswahl dikationischer Diborane mit sp^3 -hybridisierten Bor(II)-Atomen.

Trumpp *et al.* erhielten nach der Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Dur}_2$ ($\text{Dur} = 2,3,5,6$ -Tetramethylphenyl) mit 4-Methylpyridin ein chlorverbrücktes-Diboran (Schema 2.36a, links) in einer Ausbeute von 53 %, welches durch die weitere Zugabe von AlCl_3 zur Darstellung des ersten kationischen Diborans mit zwei sp^2 -hybridisierten Boratomen (Schema 2.36a, rechts) führte. Unglücklicherweise konnte das Produkt nur in einer niedrigen Ausbeute von 28 % isoliert werden.^[161] Die B–B Bindungslänge ist mit 1.711(4) Å nahezu identisch mit der des chlorverbrückten Edukts mit 1.719(2) Å. Inoue *et al.* gelang zwei Jahre später die Darstellung eines weiteren Bis(borenium) Dikations durch die Umsetzung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ mit einem Bisguanidin-Liganden und zwei Äquivalenten des Chloridabstraktionsmittels Antimonpentachlorid in einer Ausbeute von 76 % (Schema 2.36b).^[162] Wie anhand der beiden mesomeren Grenzstrukturen gezeigt ist, kann die Ladung über die Guanidino-Substituenten und die Boratome delokalisiert werden. Aufgrund ihres Elektronenreichtums eignen sich Guanidine mit ihren π - und σ -Donoreigenschaften hervorragend für eine Stabilisierung von kationischen Diboran-Verbindungen. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, stellen guanidinofunktionalisierte Aromaten eine besondere Klasse elektronenreicher Guanidin-Liganden dar.

a)

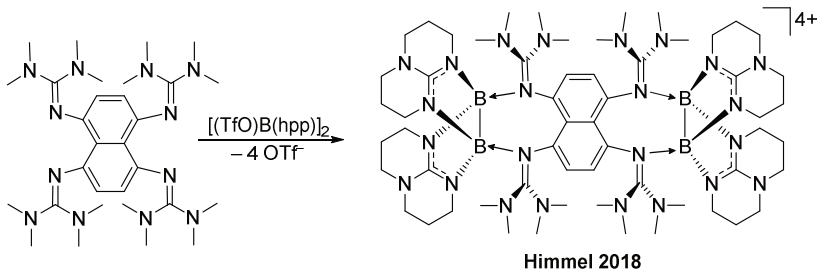


b)



Schema 2.36: Darstellung von dikationischen Diboranen mit sp^2 -hybridisierten Bor(II)-Atomen.

Himmel *et al.* gelang kürzlich die Darstellung eines tetrakationischen, mittels GFA verbrückten, Bis(diboran)s (Schema 2.37). Nach der Umsetzung des GFA mit zwei Äquivalenten $[(\text{TfO})\text{B}(\text{hpp})]_2$ ($\text{hpp} = 1,3,4,6,7,8$ -hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidinat) konnte das Bis(diboran) in einer Ausbeute von 23 % isoliert werden (Schema 2.37). Durch den elektronenreichen GFA-Liganden gelang damit die erste Isolation eines Tetrakations, bestehend aus vier Bor(II)-Kationen.^[45]



Schema 2.37: Darstellung des tetrakationischen GFA-Bis(diboran).

3

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

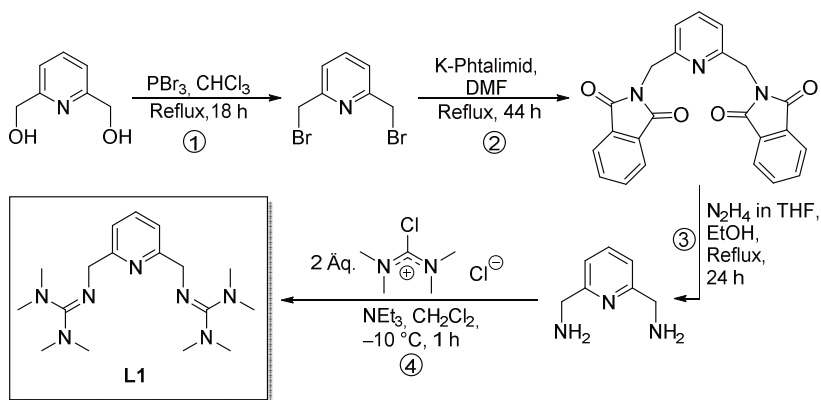
3.1 Sauerstoffaktivierung an Kupferkomplexen mit Guanidin-Liganden

In diesem Kapitel wird die Sauerstoffaktivierung von Kupfer(I)-Komplexen an nicht redoxaktiven Guanidin-Liganden untersucht. Hierfür wurden zunächst Liganden und entsprechende Kupfer(I)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert, um die anschließende Umsetzung mit Sauerstoff sowohl präparativ als auch spektroskopisch zu verfolgen. Daraufhin wurde die beobachtete aliphatische Hydroxylierung mit der Reaktivität des Enzyms *Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monoxygenase* (PHM) verglichen. Weiterführende quantenchemische Untersuchungen geben Einblicke in den ersten Schritt des Hydroxylierungsmechanismus, welcher die Frage einer Metallkooperativität aufwirft.

3.1.1 Synthese und Eigenschaften der Liganden L1 und L2

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese des aus vorherigen Arbeiten bekannten Liganden 2,6-Bis(tetramethylguanidinomethyl)pyridin^[74] (**L1**, Schema 3.1), sowie des zum ersten Mal dargestellten, in α -Position des Pyridinringes durch Methylgruppen geschützten Liganden 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridin (**L2**, Schema 3.2) diskutiert. Die vierstufige Synthese von **L1** startet, ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin, welches nach einer Bromierung mit PBr_3 zu 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin mit einer Ausbeute von 60 % umgesetzt wurde (①). Die weitere Umsetzung mit Kaliumphthalimid führte, einer Gabriel-Synthese folgend, zu 2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin (②), welches mittels einer anschließenden Hydrazinolyse zu 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin in einer Ausbeute von 50 % führte (③). Hiervon ausgehend gelang die Guanidinylierung zu **L1** in einer Ausbeute von 70 % durch Zugabe der Hilfsbase Triethylamin und Tetramethylchloroformamidiniumchlorid, welches *in situ* durch die

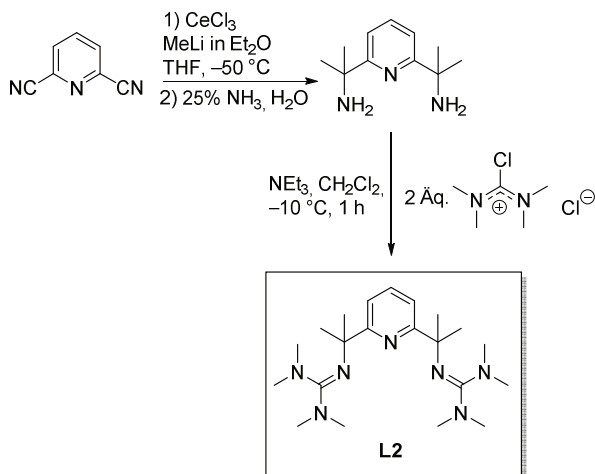
Reaktion von Tetramethylharnstoff mit einem Überschuss an Oxalylchlorid hergestellt wurde (4). Die Reinheit der Verbindung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie sowie Elementaranalyse bestätigt.



Scheme 3.1: Syntheseroute zur Darstellung von 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl)pyridin (**L1**).

Im weiteren Verlauf des Projektes wurde für den Kupfer(I)-Komplex mit Ligand **L1** eine oxidative Hydroxylierung der Benzylposition bei der Umsetzung mit Sauerstoff festgestellt. Diese Reaktivität, welche der aliphatischen Hydroxylierung im Enzym PHM ähnelt, wird in Kapitel 3.1.6 weiter diskutiert. Zum besseren Verständnis der Reaktivität wurde ein Ligand benötigt, bei welchem diese Position nicht angegriffen werden kann. Hierfür wurden die Wasserstoffatome in Benzylposition des Liganden **L1** formal gegen Methylgruppen substituiert (**L2**). Da eine direkte Methylierung des Liganden **L1** nicht zielführend erschien, wurde zunächst die literaturbekannte Vorstufe 2,6-Bis(α -aminoisopropyl)pyridin^[163] durch die Umsetzung von 2,6-Pyridindicarbonitril mit *in situ* generiertem Methylcerium und anschließender ammoniakalischen Aufarbeitung dargestellt. Die anschließende Guanidinylierung erfolgte unter für **L1** analogen Bedingungen und führte zu einem beigen Feststoff in einer Ausbeute von 43 %. Die erfolgreiche Darstellung von 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridine (**L2**, Schema 3.2) wurde mittels $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-}$ NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse bestätigt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind neben den beiden aromatischen Signalen bei 7.47 und 7.19 ppm weitere Signale bei 2.63 und 2.26 ppm für die Methylprotonen der Guanidino-Gruppen sowie bei 1.50 ppm für die

Methylgruppen in Benzylposition zu erkennen. Alle $^1\text{H-NMR}$ Signale sind im Vergleich zu **L1** hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 0.14$ bis 0.41 ppm), was auf den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen zurückzuführen ist. Weiterhin wird eine Verbreiterung der Signale der Guanidino-Gruppen beobachtet, welche im vorherigen Liganden **L1** nicht zu erkennen ist. Zusätzlich zur bereits gehinderten Inversion der C=N Bindung, welche zu zwei getrennten Signalen mit jeweils zwölf Protonen führt, ist eine gehinderte Rotation um die NMe₂-Achse aufgrund der zusätzlichen Methylgruppen hierfür verantwortlich.



Schema 3.2: Syntheseroute zur Darstellung von 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridin (**L2**).

Farblose Kristalle, geeignet für die Einkristallstrukturanalyse, konnten aus einer gesättigten Acetonitril Lösung erhalten werden. Der Vergleich der Festkörperstrukturen der beiden Liganden **L1** und **L2** (Abbildung 3.1) zeigt lediglich geringe Unterschiede in den Bindungslängen, die auf eine erhöhte Elektronendichte an **L2** durch die Methylierung zurückzuführen sind. Ein deutlicher Unterschied ist dagegen in der räumlichen Orientierung zu erkennen. Während in **L1** die Imino-Stickstoffatome nahezu in einer Ebene ($\angle(\text{C1-C4-N1/N4}_{\text{arom.}}) = 2.59^\circ$) mit dem Pyridinring liegen, sind die des **L2** Liganden merklich aus dieser Ebene ($\angle(\text{C1-C4-N1/N4}_{\text{arom.}}) = 43.9^\circ$) herausgedreht (Abbildung 3.1).

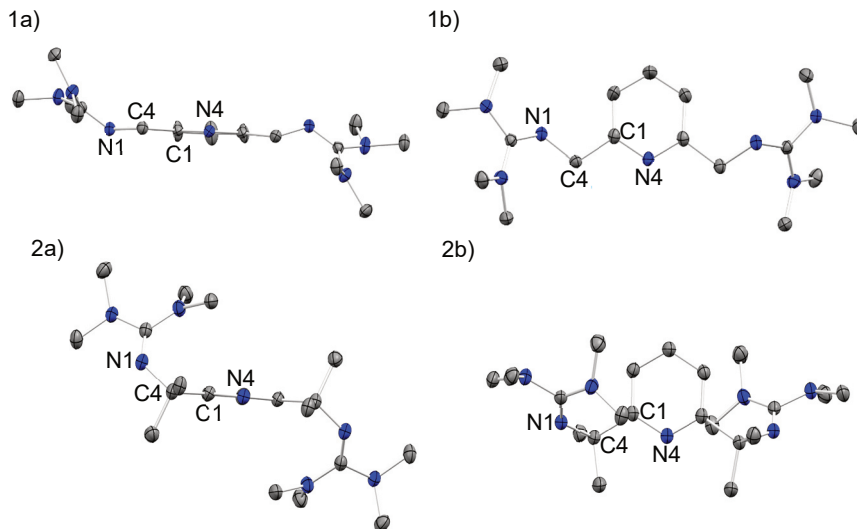
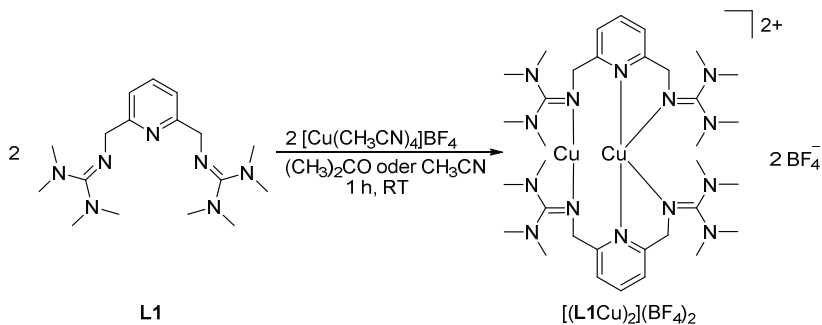


Abbildung 3.1: Visualisierung der Festkörperstruktur von **L1** (1) und **L2** (2)^[74] in Kristallen, erhalten durch eine gesättigte CH_3CN Lösung (N Atome in blau und C Atome in grau dargestellt). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Blickrichtung entlang der aromatischen Ebene. b) Bickrichtung senkrecht zur aromatischen Ebene. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von **L1**: N4-C1 1.344(1), C1-C4 1.516(2), C4-N1 1.454(2), $\angle(\text{C1-C4-N1}/\text{N}_{4\text{arom.}}) = 2.59$.^[74] Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von **L2**: N4-C1 1.348(1), C1-C4 1.535(2), C4-N1 1.470(2), $\angle(\text{C1-C4-N1}/\text{N}_{4\text{arom.}}) = 43.9$.

3.1.2 Synthese und Eigenschaften von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$

Die Umsetzung von **L1** mit einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ resultierte in der Bildung des dinuklearen Komplexes $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ (Schema 3.3) in einer Ausbeute von 92 %. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind ein Triplett und ein Dublett der Pyridin Protonen, sowie ein Singulett der Methylenbrücke und zwei Singulets der Guanidino-Methylgruppen zu erkennen. Die erfolgreiche Koordination des Kupfers lässt sich anhand der Tieffeldverschiebung aller Signale in Bezug auf den freien Liganden vermuten. Für die in Schema 3.3 gezeigte Struktur werden zwei $^1\text{H-NMR}$ Signale für die Protonen der Methylenbrücke aufgrund der unterschiedlich koordinierten Kupferatome erwartet. Die Beobachtung von nur einem Signal lässt sich mittels einer molekularen Dynamik erklären, bei welcher eine Migration des

Liganden von einem Kupfer- zum zweiten Kupferatom stattfindet und somit die beiden ^1H -NMR Signale der Mehlyenbrücke koaleszieren.



Schema 3.3: Darstellung von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$.

Die strukturelle Charakterisierung des Komplexes $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ gelang im Festkörper durch den Erhalt von orangen Kristallen, welche sowohl aus einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ als auch aus einer Aceton/ Et_2O Lösung erhalten werden konnten. In der Festkörperstruktur (Abbildung 3.2) sind zwei unterschiedlich koordinierte Kupfer(I)-Atome zu erkennen. Eines der Kupferatom (Cu1) ist durch zwei Imino-Stickstoffatome sowie zwei Pyridin-Stickstoffatome koordiniert und weist somit eine Koordinationszahl von vier auf. Demzufolge befindet sich dieses Kupferatom, sterisch geschützt, im Inneren der beiden Liganden und bietet keinen Platz für einen potentiellen Angriff eines Sauerstoffmoleküls, wie aus dem Kalottenmodell (Abbildung 3.2b) ersichtlich wird. Das zweite Kupferatom (Cu2) jedoch, ist linear von zwei Imino-Stickstoffatomen gebunden, was einer Koordinationszahl von zwei entspricht und durch die resultierende geringe sterische Abschirmung einen Angriff durch ein Sauerstoffmolekül ermöglichen könnte. Die beiden Kupferatome besitzen einen $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstand von $2.871(1) \text{ \AA}$ (aus CH_3CN kristallisiert) bzw. von $3.230(1) \text{ \AA}$ (aus Aceton kristallisiert), was auf eine Flexibilität des Liganden schließen lässt. Da der Abstand den zweifachen Van der Waals Radius (140 pm) der Kupferatome übersteigt, kann davon ausgegangen werden, dass keine Cu-Cu Bindung vorliegt. Alle anderen Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden erhaltenen Kristallstrukturen unterscheiden sich nur geringfügig. Sowohl die $\text{Cu1-N}_{\text{imin}}$ als auch die $\text{Cu2-N}_{\text{imin}}$ Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich.^[164] Betrachtet man die Röntgenstruktur im Detail, so fällt eine helikale Chiralität auf,

welche durch eine unterschiedliche räumliche Koordination der Kupferatome an dem verbrückenden Liganden hervorgerufen wird (Abbildung 3.3).

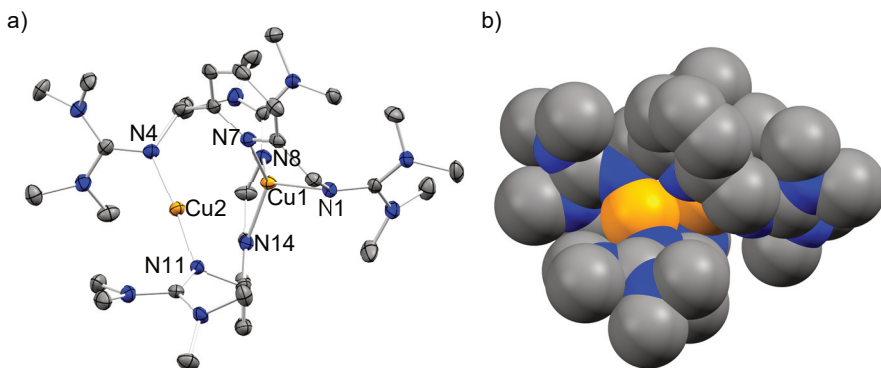


Abbildung 3.2: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[(L1Cu)_2](BF_4)_2$ in Kristallen, erhalten aus einer CH_3CN/Et_2O Lösung (N Atome in blau, C Atome in grau und Cu Atome in orange dargestellt). Wasserstoffatome und Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. a) Thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; b) Kalottenmodell. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu1...Cu2 2.87(1), Cu1-N1 2.124(4), Cu1-N7 2.058(4), Cu1-N8 2.095(5), Cu1-N14 2.045(4), Cu2-N4 1.901(5), Cu2-N11 1.892(5), N4-Cu2-N11 173.55.

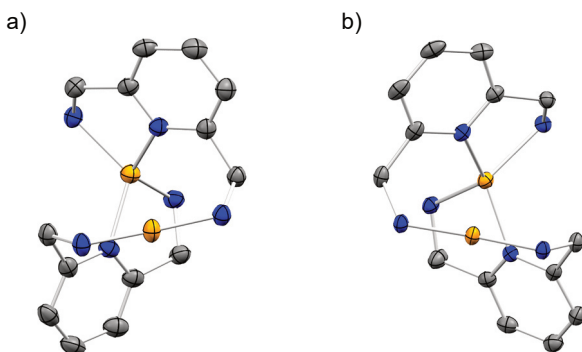


Abbildung 3.3: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[(L1Cu)_2](BF_4)_2$ in Kristallen (N Atome in blau, C Atome in grau und Cu Atome in orange), Wasserstoffatome, Anionen und $C(NMe_2)$ -Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Λ_2 Enantiomer, erhalten aus einer Aceton/ Et_2O Lösung; b) Δ_2 Enantiomer, erhalten aus einer CH_3CN/Et_2O Lösung.

Nach der erfolgreichen Charakterisierung des Komplexes $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ als Dimer im Festkörper, stellt sich die Frage, ob dieser in Lösung ebenfalls als Dimer, oder als Monomer vorliegt. Diese Erkenntnis ist wichtig, um spätere Sauerstoffaktivierungsversuche in Lösung verstehen zu können. IR-Spektren, aufgenommen als KBr-Pressling und in CH_3CN -Lösung, weichen lediglich in der Intensität einzelner Schwingungen, jedoch nicht in der Lage der Banden ab (Abbildung 3.4). Die berechneten Moden (TPSSH+D3/def2-TZVP) für das Monomer $[\mathbf{L1Cu}]^+$ und das Dimer $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ zeigen hingegen deutliche Unterschiede in der Bandenlage (Abbildung 3.4). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass der Komplex wie im Festkörper, auch in Lösung als Dimer vorliegt.

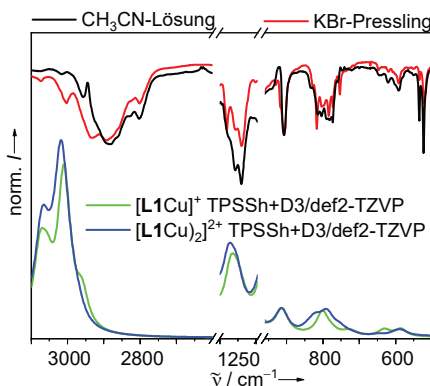


Abbildung 3.4: IR-Spektren von $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ im Festkörper (KBr-Pressling) und in CH_3CN -Lösung (KBr-Fenster, 0.1 mm Teflon Abstandhalter, 0.3 mol L^{-1}), sowie berechnete Schwingungsmoden (TPSSH+D3/def2-TZVP) von $[\mathbf{L1Cu}]^+$ und $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität der Spektren bei 913 cm^{-1} normiert. Bereiche mit intensiven Schwingungen des Lösungsmittels (CH_3CN) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um weitere Klarheit zu schaffen wurden ^1H -DOSY NMR Spektren aufgenommen, mithilfe derer die Diffusionskonstanten der einzelnen Verbindungen bestimmt werden konnten.^[165] Hiermit wurde für den freien Liganden $\mathbf{L1}$ in einer CD_3CN -Lösung eine Diffusionskonstante von $D = 1.40 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die Diffusionskonstante für den Kupferkomplex, erhalten durch das Lösen von $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ in CD_3CN , ist mit $D = 1.01 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ deutlich kleiner und spricht somit ebenfalls für die Anwesenheit des Dimers in Lösung. Weiterhin wurden VT- ^1H -NMR Messungen durchgeführt, um den Effekt der Temperatur auf den Dimerisierungsprozess zu studieren. Hierbei wurden ausschließlich dynamische Prozesse

(Rotation und Inversion der Guanidinogruppe)^[166] beobachtet, weswegen ein Monomer-Dimer Gleichgewicht ausgeschlossen werden kann.

Zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse wurden DFT-Rechnungen (TPSSH+D3/def2-TZVP) für das Monomer $[\text{L1Cu}]^+$ und das Dimer $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ durchgeführt. Der Lösungsmittelleffekt wurde hierbei mit Hilfe einer Singlepointrechnung mit COSMO berücksichtigt (CH_3CN , $\epsilon_r = 37.50$). Die berechnete Struktur von $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ stimmt sehr gut mit der experimentell aus einer CH_3CN -Lösung erhaltenen Festkörperstruktur überein, wie anhand des quadratischen Mittelwerts der Abweichung (RMSD) mit lediglich 0.35 \AA ersichtlich ist. Die Übereinanderlegung der berechneten und experimentell erhaltenen Struktur ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

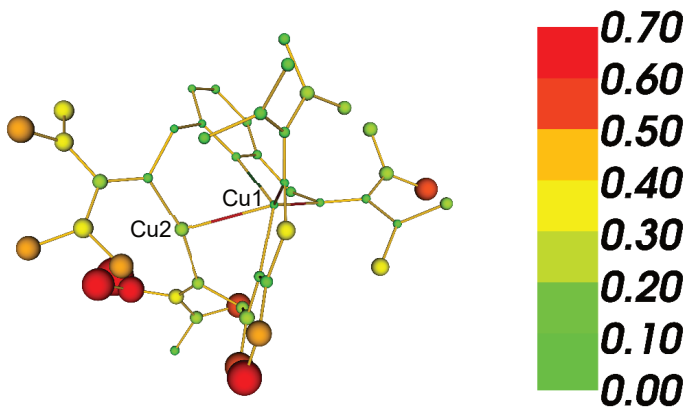


Abbildung 3.5: Überlagerung der berechneten (TPSSH+D3/def2-TZVP) und experimentell erhaltenen (CH_3CN -Lsg.) Struktur von $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ mit farblich gekennzeichnete Abweichung im quadratischen Mittel. Die Größe der Sphären zeigt die Verteilung der relativen Abweichung an, während der Farbcode die absolute Abweichung angibt (grün für klein und rot für hoch).

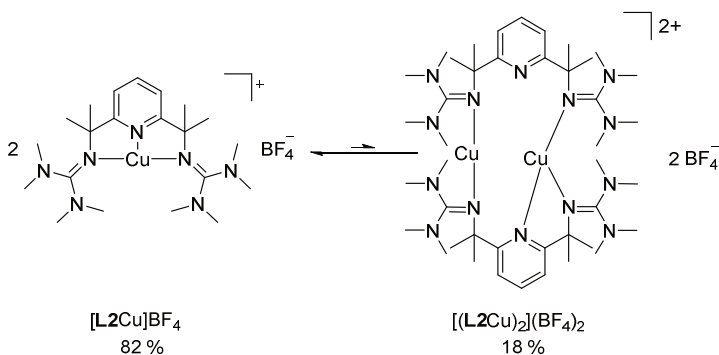
Wie zu erkennen ist, sind die größten Abweichungen auf einer Verdrillung der NMe_2 -Gruppen der Guanidino Substituenten sowie einer Verdrillung eines der Pyridin Ringe zurückzuführen. Weiterhin ist der berechnete $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstand mit 2.679 \AA etwas kürzer als der experimentell ermittelte Abstand ($2.871(1) \text{ \AA}$ aus CH_3CN -Lösung kristallisiert). Da der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ Abstand stark durch die Wahl des Lösungsmittels (experimentell: $3.230(1) \text{ \AA}$ aus

Aceton-Lösung kristallisiert) beeinflusst wird, ist die Abweichung der berechneten Struktur vermutlich auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen.

Auf Grundlage dieser Rechnungen ist der Dimerisierungsprozess von $[\mathbf{L1Cu}]^+$ sowohl exotherm als auch exergonisch ($\Delta H_{298K} = -182 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G_{298K} = -107 \text{ kJ mol}^{-1}$), was sich mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen deckt. Folglich bestätigen alle Ergebnisse, dass die im Festkörper vorliegende Dimer-Struktur $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ ebenfalls in CH_3CN -Lösung vorliegt.

Die Umsetzung von **L2** mit einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ resultierte in der Bildung eines orangefarbenen Komplexes mit einem Ligand : Cu Verhältnis von 1:1, welcher mit einer isolierten Ausbeute von 88 % erhalten wurde. Die Struktur des erhaltenen Komplexes konnte aufgrund fehlender Einkristalle nicht mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die schlechte Kristallisierbarkeit könnte aufgrund eines vermuteten Monomer-Dimer Gleichgewichts (Schema 3.4) hervorgerufen werden. ^1H -DOSY NMR Messungen^[165] in CD_3CN -Lösung des freien Liganden **L2** ergaben eine Diffusionskonstante von $D = 1.45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für den aus **L2** synthetisierten Kupferkomplex wurden zwei Spezies mit klar unterscheidbaren Diffusionskonstanten erhalten. Das Hauptprodukt weist eine Diffusionskonstante von $D = 1.16 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ auf, während für das Nebenprodukt eine kleinere Diffusionskonstante von $D = 1.04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurde. Aufgrund der nahezu gleichen Diffusionskonstante des Nebenproduktes zu der des dimeren Komplexes $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ ($D = 1.01 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) lässt sich vermuten, dass es sich hierbei ebenfalls um die dimere Spezies $[(\mathbf{L2})_2](\text{BF}_4)_2$ handelt. Die offensichtliche Schlussfolgerung ist, dass es sich bei dem Hauptprodukt der Reaktion von **L2** mit $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ um den monomeren Komplex $[\mathbf{L2Cu}]\text{BF}_4$ handelt. ^1H -VT NMR Messungen zeigen für das bei 70 °C erhaltene Spektrum ausschließlich monomeren Komplex, während bei 25 °C ein weiterer Signalsatz, welcher dem Dimer zugeordnet wurde, mit geringer Intensität zu erkennen ist. Das Monomer : Dimer Verhältnis von 82:18 wurde hierbei durch Signalintegration des ^1H -NMR Spektrums bei 25 °C ermittelt. Dynamische Prozesse führen zu einer ähnlichen Aufspaltung der Dimethylamino Signale, wie sie bereits für $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ erhalten wurden. Bei tieferen Temperaturen (-40 °C) wurde eine zusätzliche Signalaufspaltung im Vergleich zu $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ erhalten, welche auf die Bildung eines diastereomeren Zentrums durch die vier zusätzlichen Methylgruppen im Liganden **L2** zurückzuführen sein könnte. Diese führen,

insbesondere bei tiefen Temperaturen zu einer gehinderten Rotation, welche die Symmetrie des Komplexes erniedrigt. Die ^1H -VT-NMR Untersuchungen unterstützen somit das Vorhandensein eines Monomer-Dimer Gleichgewichts bei niedrigen Temperaturen, während bei hohen Temperaturen ausschließlich der monomere Komplex $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ vorzuliegen scheint. Gestützt wird diese These zusätzlich durch NOESY-NMR-Experimente, welche einen Austausch, sowohl der Guanidino- als auch der aromatischen Protonen zwischen dem Haupt- (Monomer) und Nebenprodukt (Dimer) erkennen lassen und somit auf eine Umwandlung ineinander schließen lassen.



Schema 3.4: Monomer-Dimer Gleichgewicht für Komplex $[(\text{L2Cu})]\text{BF}_4$. In einer CD_3CN -Lösung liegt bei Raumtemperatur das Monomer mit 82 % als Hauptprodukt vor.

DFT-Rechnungen (TPSSH+D3/def2-TZVP) wurden, in analoger Vorgehensweise zu den Komplexen mit Ligand **L1** für das Monomer $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ und das Dimer $[(\text{L2Cu})](\text{BF}_4)_2$ durchgeführt, um die geometrischen Strukturen der Komplexe zu erhalten und ihre relative energetische Lage zueinander abschätzen zu können. Überraschenderweise weicht die berechnete energetische Minimumstruktur von $[(\text{L2Cu})_2]^{2+}$ deutlich erkennbar von der für $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ ab (Abbildung 3.6). Während in $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ ein Kupferatom eine Koordinationszahl von vier aufweist, koordiniert von zwei Guanidino Gruppen und zwei Pyridin Stickstoffatomen, zeigt die Struktur von $[(\text{L2Cu})_2]^{2+}$ lediglich eine Koordination von zwei Guanidino-Gruppen und einem Pyridin Stickstoffatom. Das zweite Kupferatom ist in beiden Komplexen lediglich von zwei Guanidino-Gruppen gebunden. Ein weiterer Unterschied der beiden Strukturen zeigt sich im berechneten Cu...Cu Abstand, der mit 3.699 Å für $[(\text{L2Cu})_2]^{2+}$ deutlich länger im Vergleich zu $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ mit 2.679 Å ist. Dies hat

offensichtlich eine Auswirkung auf den Dimerisierungsprozess, welcher im Falle des Liganden **L2** als schwach exotherm ($\Delta H_{298\text{K}} = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$), aber endergonisch ($\Delta G_{298\text{K}} = +44 \text{ kJ mol}^{-1}$) berechnet wurde. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem zuvor untersuchten Monomer-Dimer Gleichgewicht. Weiterhin scheinen die unterschiedlichen Strukturen der beiden erhaltenen Komplexe einen starken Einfluss auf die Reaktivität zu haben. So ist zum Beispiel $[\text{L2Cu}]^+$ als Feststoff sowie in Lösung deutlich luftempfindlicher als der im Dimer vorliegende $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ Komplex.

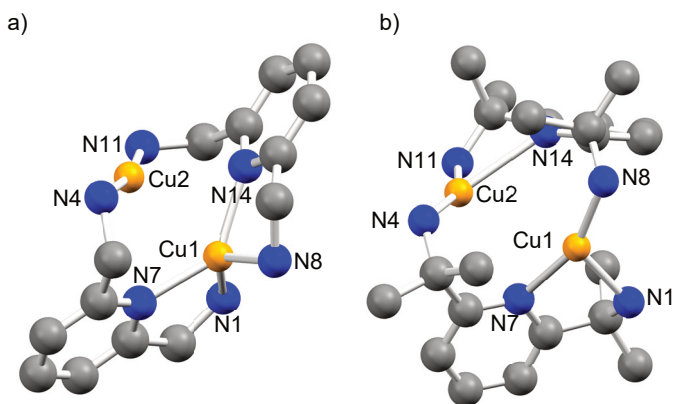


Abbildung 3.6: Vergleich zwischen den beiden berechneten Strukturen: a) $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ und b) $[(\text{L2Cu})_2]^{2+}$ ($\text{C}\{\text{NMe}_2\}_2$ Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Es wurde versucht durch die Zugabe von 4-*tert*-Butylpyridin, zu Komplex $[\text{L2Cu}]^+$, diesen als Monomer zu stabilisieren. Die Reaktionslösung aus $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ und einem Überschuss an 4-*t*-Bu-Pyridin in THF wurde mit Hexan überschichtet. Nach wenigen Tagen wurden orangene Kristalle erhalten, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Festkörperstruktur des Adduktes ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die nahezu quadratisch planare Koordinationsgeometrie am Kupferatom ($\text{N1-Cu1-N4 } 81.3^\circ$; $\text{N4-Cu1-N8 } 178^\circ$), sowie die Anwesenheit von zwei BF_4^- -Anionen lassen auf die Bildung eines Kupfer(II)-Komplexes schließen. Vermutlich hat der stark oxidationsempfindliche Komplex bereits mit Spuren von Sauerstoff reagiert.

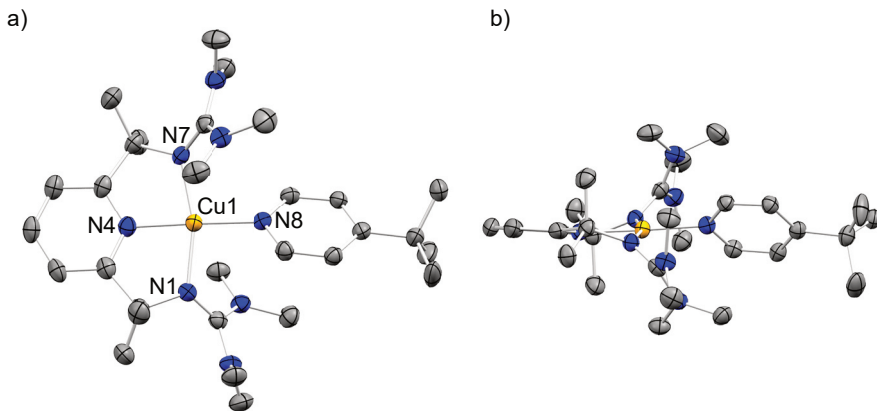


Abbildung 3.7: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[(L2Cu-4'\text{-Bu-Pyridin})(BF_4)_2]$ in Kristallen, erhalten aus einer THF/Hexan Lösung (N Atome in blau, C Atome in grau und Cu Atome in orange dargestellt). Wasserstoffatome, Anionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Blickrichtung senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Blickrichtung entlang der aromatischen Ebene. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Cu1-N1 1.974(2), Cu1-N4 1.920(2), Cu1-N7 1.967(2), Cu1-N8 1.971(2).

3.1.3 Reaktivität von $[(L1Cu)_2]^{2+}$ und $[L2Cu]^+$ Komplexlösungen mit Sauerstoff

Nun wurde die Reaktivität der beiden erhaltenen Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff untersucht. Hierfür wurden Lösungen der Komplexe $[(L1Cu)_2](BF_4)_2$ und $[L2Cu]BF_4$ in Propionitril auf -80 °C bzw. -40 °C gekühlt und eine vorgekühlte, mit Sauerstoff gesättigte Propionitril-Lösung injiziert. Der zeitliche Reaktionsverlauf wurde hierbei UV/Vis-spektroskopisch verfolgt.

Die für den monomeren Kupferkomplex $[L2Cu]BF_4$ bei -80 °C erhaltenen UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Nach der Sauerstoffzugabe bei -80 °C ist eine Entwicklung intensiver Banden bei 359 nm ($\epsilon = 1800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 595 nm ($\epsilon = 970 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) innerhalb von 10 s zu beobachten, welche einer Reaktion erster Ordnung folgt. Auf Grundlage der hohen Absorption der Bande bei 595 nm kann von einem Kupfer-Sauerstoff Charge-Transfer Übergang ausgegangen werden. Ausgeschlossen werden können somit *side-on* gebundene Kupfer(II)-Superoxid-Komplexe (Cu_1S^S) sowie andere Kupfer-Sauerstoffkomplexe, welche lediglich schwache *d-d* Übergänge im Bereich von 600 nm zeigen.^[95,96,107]

Sowohl die Lage der Banden, als auch die Extinktionskoeffizienten liegen in dem in der Literatur beschriebenen Bereich für *end-on* gebundene Kupfer(II)-Superoxid-Komplexe ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$).^[95,167,168]

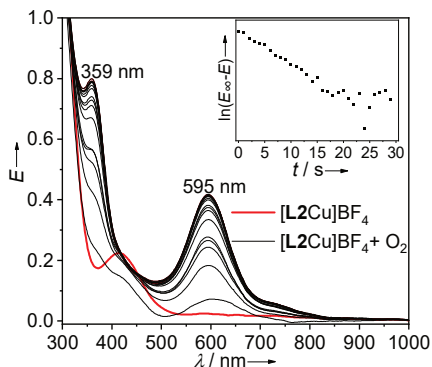


Abbildung 3.8: Zeitliche Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ ($4.34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) nach O_2 Injektion für die ersten 30 s der Reaktion bei -80°C in Propionitril. Oben rechts: Plot erster Ordnung mit der Auftragung von $\ln(E_\infty - E)$ gegen die Reaktionszeit t , basierend auf der Änderung der Absorption bei 595 nm.

Mit zunehmender Reaktionszeit verringert sich die Intensität der Banden, welche dem $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex zugeordnet wurde, wieder ($t_{1/2} = 5 \text{ min}$). Dies ist auf eine thermische Instabilität, selbst bei -80°C zurückzuführen, welche typisch für $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe ist. Weiterhin wurde ein rascher Rückgang der dem $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex zugeordneten Banden durch die Zugabe von TEMPO-H bei -90°C erreicht, was vermutlich zur Bildung eines $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{H}}$ -Komplexes führt und ein weiteres Indiz für die Ausbildung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes darstellt.^[168] Um die vermutete Bildung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes zu bestätigen, wurden Resonanz-Raman Experimente mit einer bei tiefen Temperaturen *in situ* oxygenierten Komplexlösung von $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ in Propionitril durchgeführt. Direkt nach dem langsamen Einleiten von $^{16}\text{O}_2$ bzw. $^{18}\text{O}_2$ für 30 s am Gefrierpunkt des Lösungsmittels (-93°C) wurde die Reaktionslösung auf -100°C gekühlt, um sie einzufrieren und somit die beobachtete thermische Zersetzung zu minimieren. Die in Kooperation mit der Universität Hamburg^[169] aufgenommenen Resonanz-Raman Spektren ($\lambda_{\text{ex}} = 329 \text{ nm}$) zeigen ein sauerstoffisotopenabhängiges Signal bei 1136 cm^{-1} ($\Delta^{18}\text{O}_2 = 65 \text{ cm}^{-1}$, Abbildung 3.9). Sowohl die Bandenlage des Signals, als auch der

damit verbundene Sauerstoffisotopenshift sind im Einklang mit der Literatur für $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe und können der O-O Streckschwingung zugeordnet werden.^[110,111,167,170] Die zusammengefassten Ergebnisse aus UV/Vis- und Raman-Spektroskopie bestätigen somit die Formulierung eines *end-on* gebundenen Kupfer(II)-Superoxid-Komplexes.

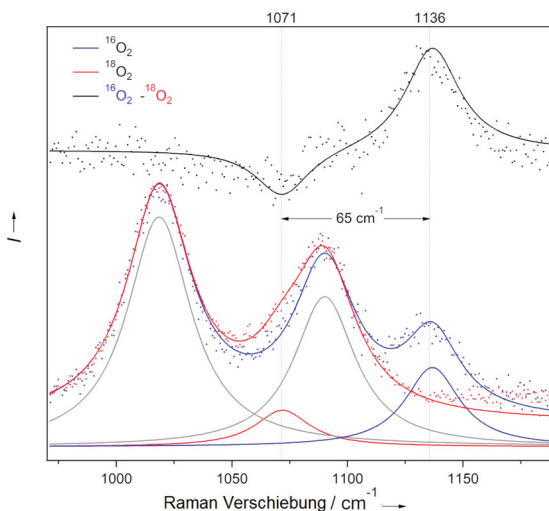


Abbildung 3.9: Resonanz-Raman Spektrum nach der *in situ* Oxygenierung von $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ mit $^{16}\text{O}_2$ oder $^{18}\text{O}_2$ bei $-93\text{ }^\circ\text{C}$ und Differenzspektrum ($^{16}\text{O}_2 - ^{18}\text{O}_2$).

Das im vorherigen Kapitel untersuchte temperaturabhängige Monomer-Dimer Gleichgewicht des Präkursorkomplexes aus **L2** und Kupfer(I)-Salz führt bei tiefen Temperaturen zur (partiellen) Anwesenheit des dimeren $[(\text{L2Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ Komplexes, was die Frage aufwirft, ob dieser einen relevanten Beitrag zur Reaktivität leistet. Jedoch kann aufgrund der hohen Ladung und der deutlich größeren Abschirmung der Kupferatome davon ausgegangen werden, dass der dimere Komplex eine signifikant geringere Reaktivität gegenüber Sauerstoff aufweist (wie für $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ im folgenden Abschnitt gezeigt wird) als der monomere Komplex. Schlussfolgernd kann davon ausgegangen werden, dass selbst bei tiefen Temperaturen die Reaktion, zum Beispiel mittels *steady-state* Gleichgewicht, von $[\text{L2Cu}]\text{BF}_4$ mit Sauerstoff die Hauptreaktion darstellt.

Die für den dimeren Komplex $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ aufgenommenen UV/Vis-Spektren nach Sauerstoffzugabe bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Es ist die langsame ($>1500\text{ s}$) Entwicklung von zwei neuen Absorptionsbanden bei 341 nm ($\epsilon = 4900\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 574 nm (breit, $\epsilon = 345\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) mit dem zeitgleichen Rückgang der Absorptionsbande bei 379 nm , welche $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ zugeordnet wurde, zu erkennen. Mit zunehmender Reaktionszeit ist bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikante Änderung der Absorptionsbanden zu beobachten, was auf eine thermisch stabile Spezies bei dieser Temperatur schließen lässt.

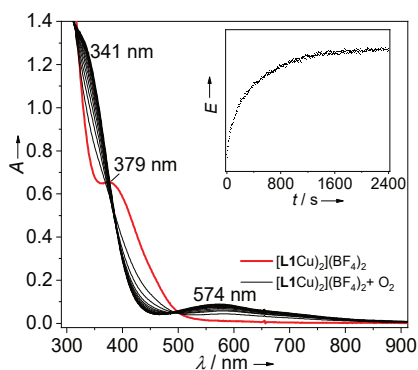


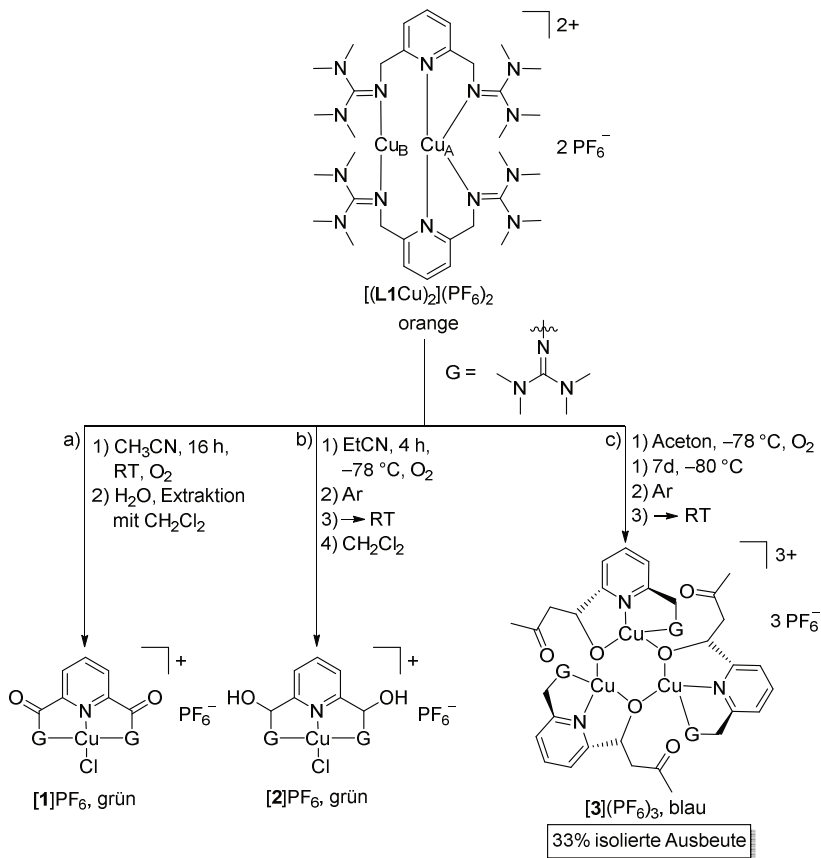
Abbildung 3.10: Zeitliche Änderung des UV/Vis-Spektrums von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ ($4.34 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) nach O_2 Injektion für die ersten 2500 s der Reaktion bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril. Oben rechts: Zeitliche Absorptionsänderung bei 574 nm .

Aufgrund der geringen Intensität der breiten Absorptionsbande bei 574 nm ist hierbei nicht von einem Kupfer-Sauerstoff Charge-Transfer Übergang, sondern lediglich von einem $d-d$ Übergang auszugehen. Dies ist vermutlich das Resultat der langsamen Initialreaktion des Kupfer(I)-Komplexes mit Sauerstoff, mit einer anschließenden schnellen Zersetzungsreaktion des primären Kupfer-Sauerstoffadduktes. Die Verfolgung der Reaktion bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ führte lediglich zur Bildung der bereits bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beobachteten Spektren. Die Reaktionszeit verlängerte sich hierbei auf über 120 Minuten , weswegen eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur nicht zielführend erschien. Raman-Spektren^[169] einer bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ *in situ* oxygenierten Reaktionslösung von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ in Propionitril ($\lambda_{\text{ex}} = 283, 329, 349, 512\text{ nm}$) zeigten keine sauerstoffisotopenabhängigen Schwingungsmoden zwischen 500 und 2000 cm^{-1} . Dieses Ergebnis stützt die zuvor angenommene schnelle

Bildung eines Zersetzungsproduktes aus dem zuvor gebildeten (nicht detektierbaren) Kupfer-Sauerstoffaddukt. Im Vergleich der beiden Komplexe $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\mathbf{L2Cu}]\text{BF}_4$ zeigt das Dimer eine deutlich langsamere Reaktion mit Sauerstoff, was mit Hilfe der doppelt positiven Ladung sowie einer erhöhten Abschirmung des Kupferatoms im Dimer in Einklang gebracht werden kann.

Nachdem nun die Reaktion von Komplex $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen spektroskopisch verfolgt wurde, werden im Folgenden die Ergebnisse selbiger Reaktion auf einer präparativen Skala mit unterschiedlichen Temperaturen und Lösungsmitteln vorgestellt (Schema 3.5). Die Umsetzung einer Lösung von $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{PF}_6)_2$ in CH_3CN mit Sauerstoff bei Raumtemperatur, dem anschließenden Quenchen mit Wasser, extrahieren mit CH_2Cl_2 , und erneutem Lösen in CH_3CN führte zur Bildung von grünen Kristallen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die Bildung von Komplex $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ (Schema 3.5a, Abbildung 3.11). Wie zu erkennen ist, wurde Ligand **L1** nicht nur hydroxyliert, sondern weiter zum Diketon oxidiert. Am Kupfer(II)-Atom ist die Koordination eines Chlorid-Ions zu erkennen, welches vom Lösungsmittel CH_2Cl_2 übertragen wurde. Die Wiederholung des Experiments in Propionitril-Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit anschließendem Durchleiten von Argon (ca. 5 min) zum Entfernen des überschüssigen Sauerstoffes, führte nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur, dem Lösungsmittel entfernen bei vermindertem Druck und erneutem Lösen in CH_2Cl_2 , zur Bildung von $[\mathbf{2}]\text{PF}_6$ (Schema 3.5b), wie anhand des HR-ESI⁺ Massenspektrums mit der Masse des zweifach hydroxylierten Liganden in Komplex $[\mathbf{2}]\text{PF}_6$ zu vermuten ist. Dieses Ergebnis lässt sich durch eine separate Oxidation des hydroxylierten Liganden zum Diketon in einem zweiten Reaktionsschritt erklären. Als nächstes wurde die Reaktion im Lösungsmittel Aceton untersucht. Durch das Einleiten von Sauerstoff (ca. 5 min) in eine Lösung von $[(\mathbf{L1Cu})_2](\text{PF}_6)_2$ in Aceton bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine grünblaue Reaktionslösung erhalten, welche für 7 Tage bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Nach anschließendem Austreiben von überschüssigem Sauerstoff mit Argon (ca. 5 min) wurde das blaue Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und mit Et_2O überschichtet. Tiefblaue Kristalle des trinuklearen Komplexes $[\mathbf{3}](\text{PF}_6)_3$ (Schema 3.5c, Abbildung 3.11) wurden in einer Ausbeute von 33 % erhalten. Alle drei Kupferatome sind von einem monoanionischen Liganden koordiniert, gebildet durch eine oxidative Abspaltung einer Guanidino-Gruppe mit anschließender Reaktion mit einem Lösungsmittelmolekül, Aceton. Die drei Kupfer(II)-Atome bilden mit jeweils einer gebildeten Alkoholat Gruppe der drei Liganden einen Sechsring mit alternierender Reihenfolge. Die zusätzliche Koordination

von je einer Guanidino-Gruppe und einem Pyridin Stickstoffatom komplettieren die Koordinationszahl von vier an den Kupferatomen.



Schema 3.5: Umsetzung von $[(L1Cu)_2](PF_6)_2$ mit Sauerstoff bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel).

Bei den drei gezeigten Komplexen $[1]PF_6$, $[2]PF_6$ und $[3](PF_6)_3$ fand eine aliphatische Ligandhydroxylierung im ersten Reaktionsschritt statt. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen die Bildung eines labilen Cu_1S^E -Komplexes vermuten, welcher anschließend für eine intramolekulare Ligandhydroxylierung verantwortlich ist. Die Bildung von di- oder

trinuklearen Kupfer-Sauerstoffadukten (z.B. Cu_2O_2) welche ebenfalls für Hydroxylierungsreaktionen bekannt sind,^[171–173] sind aufgrund der hohen Sterik (siehe Kalottenmodell Abbildung 3.2; mit einer stabilen Dimer-Struktur in CD_3CN -Lösung) unwahrscheinlich.

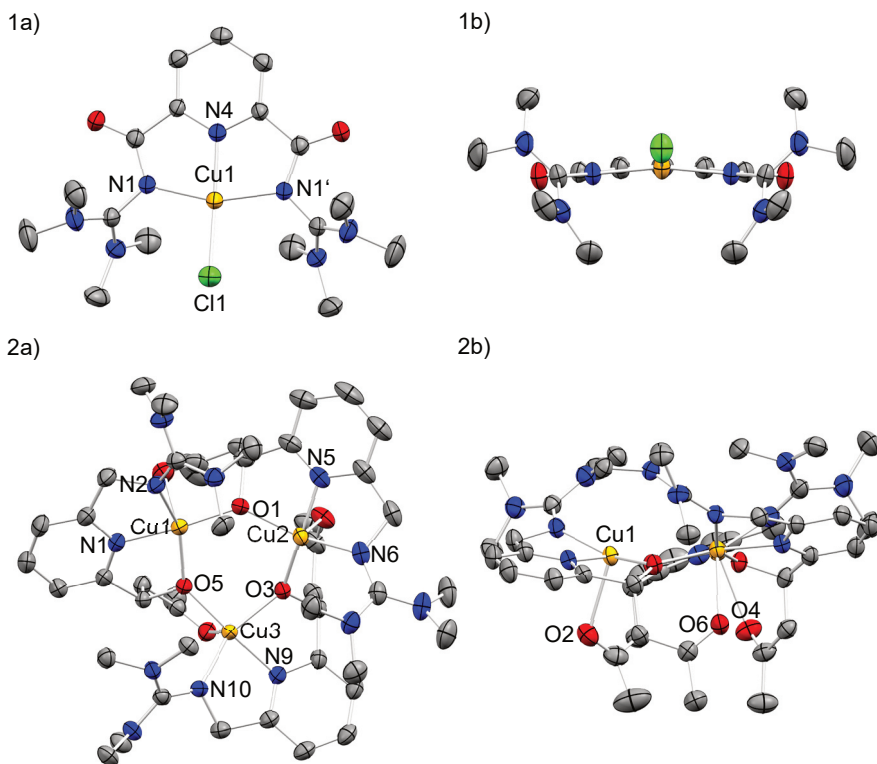
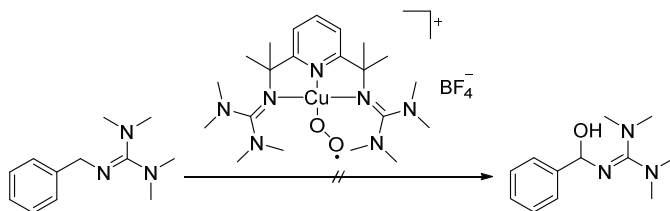


Abbildung 3.11: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[1]\text{PF}_6$ (1) und $[3](\text{PF}_6)_3$ (2) in Kristallen (N Atome in blau, C Atome in grau, Cu Atome in orange und O Atome in rot dargestellt). Wasserstoffatome, Anionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um den Einfluss des zweiten Kupferatoms im binuklearen Komplex $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ auf die Hydroxylierungseigenschaften zu untersuchen, wurde der monomere $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex $[\text{L2CuO}_2]\text{BF}_4$ mit zehn Äquivalenten Benzyltetramethylguanidin (Schema 3.6) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Die Verfolgung mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigte keinen signifikanten

Rückgang der Absorptionsbanden, welche zuvor der $\text{Cu}_2\text{S}^{\text{E}}$ -Spezies zugeordnet wurden. Selbst nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde kein Hydroxylierungsprodukt detektiert (GC-MS). Da davon auszugehen ist, dass die zusätzlichen Methylgruppen in Ligand **L2** im Vergleich zu **L1** keinen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des koordinierten Kupferatoms besitzen, ist zu schlussfolgern, dass der monomere Komplex $[\text{L1CuO}_2]\text{BF}_4$ nicht für die Hydroxylierung in den Produkten **[1]**PF₆, **[2]**PF₆, **[3]**(PF₆)₃ verantwortlich sein kann.



Schema 3.6: Umsetzung des *in situ* hergestellten $[\text{L2CuO}_2]\text{BF}_4$ mit Benzyltetramethylguanidin.

3.1.4 Festkörperreaktion von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Sauerstoff

Nachdem im vorangehenden Abschnitt die Reaktivität von Komplex $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ in Lösung, mit gezeigter stabiler Dimer-Struktur in CD_3CN , mit Sauerstoff untersucht wurde, wird hier die Reaktivität des Komplexes im Festkörper mit Sauerstoff untersucht. Während in Lösung dynamische Prozesse zu einer Flexibilität der Dimer-Struktur gegenüber der aus Kristallen erhaltenen Festkörperstruktur (Abbildung 3.2a) führen können, ist dies für die Festkörperreaktion ausgeschlossen.

Die Umsetzung von fein gemörserten Kristallen von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ (aus CH_3CN -Lösung) mit einer Mischung aus $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ führt innerhalb von sieben Tagen zu einer Farbänderung von orange zu grün. Nachdem der Sauerstoff durch Argon ersetzt wurde, wurde das Produkt unter Luftausschluss in CH_2Cl_2 gelöst. Das aufgenommene HR-ESI⁺ Massenspektrum (Abbildung 3.12) weist Peaks mit einem m/z Verhältnis von 441.1911, 443.1956 und 445.1993 auf, welche den Fragmenten $[\text{L1}+\text{Cu}+\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}]^+$, $[\text{L1}+\text{Cu}+\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}]^+$ und $[\text{L1}+\text{Cu}+\text{C}^{18}\text{O}_2\text{H}]^+$ zuzuordnen sind. CID-Experimente der isolierten Ionen (MS-MS) zeigen die Abspaltung von C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und C^{18}O_2 der jeweiligen Spezies, was eine Koordination von Formiat an das Kupferatom vermuten lässt. Sowohl die Anwesenheit von $^{18}\text{O}_2$ in den beobachteten Massenfragmenten als auch Kontrollexperimente ohne Sauerstoffzugabe lassen

Verunreinigungen des Kupfer-Komplexes oder des ESI-Massenspektrometers als Formiat-Quelle ausschließen. Daher ist anzunehmen, dass es nach einer Koordination eines Sauerstoffmoleküls am Kupferkomplex zu einer Hydroxylierung der Tetramethylguanidino-Gruppe mit anschließender Oxidation zu Formiat kommt.

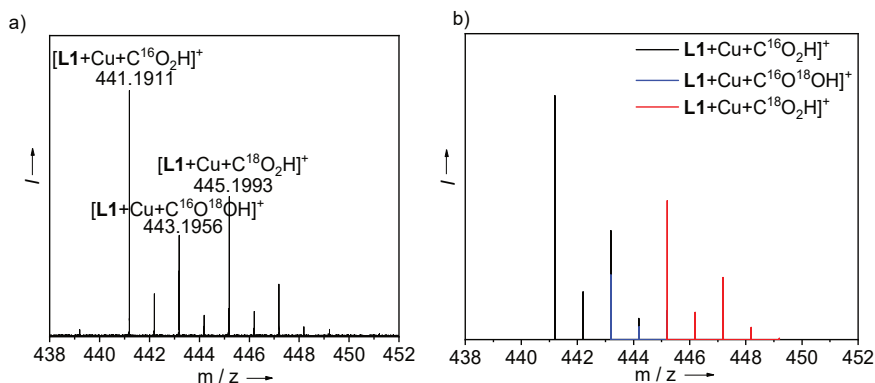


Abbildung 3.12: a) HR-ESI⁺ Massenspektrum für $[(L1Cu)_2](BF_4)_2$ nach der Festkörperreaktion mit einem Gemisch aus $^{18}O_2$ und $^{16}O_2$, aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung. b) Simulation des Isotopenmusters der Fragmente $[L1+Cu+C^{16}O_2H]^+$, $[L1+Cu+C^{16}O^{18}OH]^+$ und $[L1+Cu+C^{18}O_2H]^+$.

Die Aufnahme von IR-Spektren von $[(L1Cu)_2](BF_4)_2$ nach der Festkörperreaktion mit $^{16}O_2$ bzw. $^{18}O_2$ als KBr-Pressling (Abbildung 3.13) lassen eine Änderung im Bereich von 1600 cm^{-1} erkennen, welche charakteristisch für $\nu(C=O)$ Schwingungen sind. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine Hydroxylierung mit anschließender Oxidation zu einer C=O Gruppe im Festkörper erfolgte. Aufgrund von starken $\nu(C=N)$ Schwingungen des Liganden **L1** in dieser Region ist eine detaillierte Analyse der Absorptionsmaxima (ggf. mit sauerstoffabhängigen Isotopenshifts) nicht möglich.

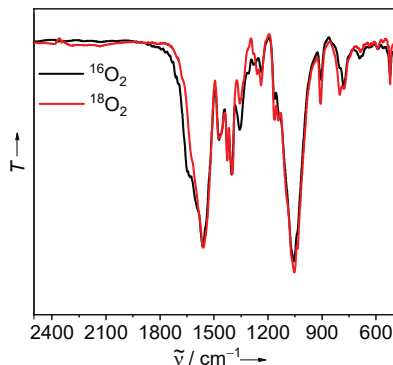


Abbildung 3.13: IR-Spektren (KBr-Pressling) von $[(\text{L1Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ nach der Festkörperreaktion mit $^{16}\text{O}_2$ bzw. $^{18}\text{O}_2$.

3.1.5 Theoretische Betrachtung von $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ und $[\text{L2CuO}_2]^+$

Um die im vorangehenden Abschnitt erhaltenen experimentellen Ergebnisse besser verstehen zu können, wurden DFT-Rechnungen für die beiden angenommenen $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe, unter Berücksichtigung des Triplett, und *broken-symmetry* Zustandes durchgeführt. Auf der Grundlage von vorangehenden theoretischen Arbeiten von Herres-Pawlis *et al.* an Kupfer-Sauerstoffaddukten mit Guanidin-Liganden wurde das Funktional TPSSh mit Dispersionskorrektur (D3) in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVP gewählt.^[174-177] Um die Eignung des gewählten Funktional für *end-on* gebundene Kupfer-Superoxide zu testen, wurde zunächst die Struktur des bisher einzigen kristallographisch charakterisierten $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes^[110] **XII** (Schema 2.15), welcher einen *tris*[2-(*N*-Tetramethylguanidiny)ethyl]amin Liganden trägt, berechnet. Die Überlagerung der berechneten und experimentell erhaltenen Struktur ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Der quadratische Mittelwert der Abweichung (RMSD) beträgt lediglich 0.10 Å. Sowohl die berechnete O-O Bindungslänge von 1.282 Å (exp. 1.280(3) Å), als auch der Cu-O-O Bindungswinkel von 121.19° (exp. 123.53°) sind Indikatoren für eine exzellente Beschreibung der erhaltenen Struktur. Lediglich die berechneten Cu-N1 und Cu-O1 Bindungen sind etwas zu lang.

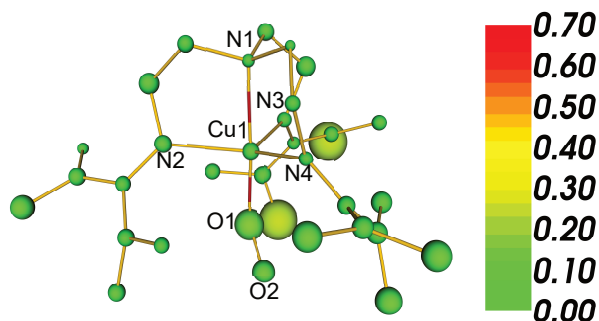


Abbildung 3.14: Überlagerung der berechneten (TPSSh+D3/def2-TZVP) und experimentell ermittelten Struktur von **III** mit farblich gekennzeichnete Abweichung im quadratischen Mittel. Die Größe der Sphären zeigt die Verteilung der relativen Abweichung an, während der Farbcode die absolute Abweichung angibt (grün für klein und rot für hoch).

Nachdem eine geeignete Methode zur Beschreibung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes gefunden wurde konnten nun die Strukturen der hypothetischen Komplexe $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ und $[\text{L2CuO}_2]^+$ berechnet werden. In beiden Fällen stellte sich der berechnete Triplett im Vergleich zu dem *broken-symmetry* Zustand als energetisch favorisiert heraus (22.2 kJ mol^{-1} für $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ und 8.8 kJ mol^{-1} für $[\text{L2CuO}_2]^+$). Die beiden optimierten Strukturen der Triplett Zustände sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Einige charakteristische strukturelle Parameter der beiden berechneten Strukturen, sowie kristallographische Daten des Enzyms PHM,^[8] sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Für den mononuklearen Komplex $[\text{L2CuO}_2]^+$ beträgt die Bindungslänge der O-O Bindung 1.300 \AA , was verglichen mit der Bindungslänge des ungebundenen Moleküls Sauerstoff von 1.21 \AA ^[178] oder des Enzyms PHM mit 1.23 \AA ^[8] einer starken Aktivierung der O₂-Einheit entspricht. Dies ist im Einklang mit der Literatur. Hier wurden O-O Bindungen stark aktivierter $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe im Bereich von ca. 1.29 \AA (berechnet sowie experimentell bestimmt) beschrieben.^[106,110,123,167] Wie bereits auf Grund des Kalottenmodells (Abbildung 3.2b) vermutet wurde, ist in $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ ausschließlich das Kupferatom, welches lediglich zweifach koordiniert ist, für eine Bindung von Sauerstoff zugänglich. Eine Folgereaktion, um höhermolekulare Komplexe zu bilden (Schema 2.13) wird durch die hohe Sterik des Liganden unterdrückt. Weitere Versuche Kupfer-Sauerstoffkomplexe mit anderen Bindungsmodi zu berechnen, führten zu keinen Minimastrukturen. Zum Beispiel konvergiert die DFT-

Optimierung eines *side-on* gebundenen Sauerstoffmoleküls ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$) erneut zur Minimastruktur des *end-on* Komplexes ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$).

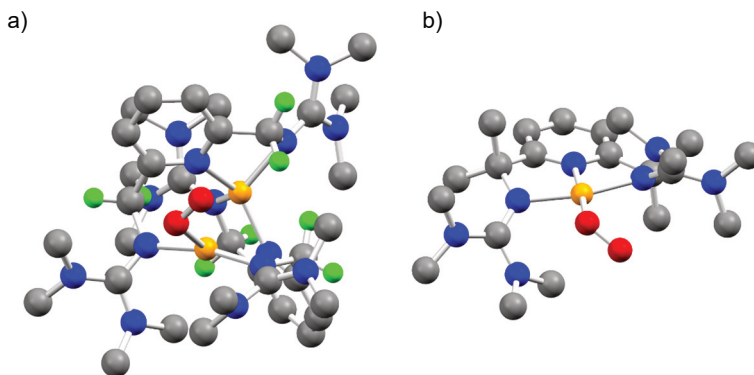


Abbildung 3.15: Visualisierung der DFT optimierten Strukturen (TPSSH+D3/def2-TZVP) der *end-on* Triplett Kupfer(II)-Superoxid-Komplexe ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$) a) $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$; b) $[\text{L2CuO}_2]^+$; (N Atome in blau, C Atome in grau, Cu Atome in orange, O Atome in rot und H Atome der Methylenbrücke in grün dargestellt). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die O-O Bindungslänge spricht mit 1.24 \AA für eine schwache Aktivierung des gebundenen Sauerstoffmoleküls und ist nahezu identisch zu der des Enzyms PHM mit 1.23 \AA . Die geringe Ladungsübertragung des Kupferatoms auf das gebundene Sauerstoffmolekül, was sich als schwache Aktivierung der O_2 -Einheit bemerkbar macht, könnte auf die niedrige Koordinationszahl von zwei am Kupferatom zurückzuführen sein. Weiterhin ähnelt die Cu-O Bindung mit 2.25 \AA unter der Berücksichtigung der zuvor festgestellten Überschätzung der Cu-O Bindungslänge bei der gewählten Rechenmethode (wie in Abbildung 3.14 veranschaulicht) der des PHM mit 2.11 \AA . Der Cu-O-O Bindungswinkel ist mit 118° etwas größer als der des Enzyms, liegt jedoch weit entfernt von der eines $\text{Cu}_1\text{P}^{\text{E}}$ -Komplexes, welche typischerweise 90° aufweist.^[8]

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) für die berechneten $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ und $[\text{L2CuO}_2]^+$, sowie kristallographische Strukturdaten des Enzyms PHM.

| | $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ | $[\text{L2CuO}_2]^+$ | PHM |
|--------|------------------------------------|----------------------|------|
| O–O | 1.235 | 1.300 | 1.23 |
| Cu–O | 2.254 | 1.936 | 2.11 |
| Cu–O–O | 118.2 | 113.8 | 110 |

Für den mononuklearen Komplex $[\text{L2CuO}_2]^+$ wurden die 50 energetisch niedrigsten elektronischen Übergänge mittels TD-DFT (TPSSH+D3/def2-TZVP) berechnet und mit dem experimentell erhaltenen UV/Vis-Spektrum verglichen (Abbildung 3.16). Es wird ein einziger, sehr intensiver elektronischer Übergang im sichtbaren Bereich (596 nm) vorhergesagt, welcher hauptsächlich auf einem Übergang zwischen den Orbitalen am Kupfer(II)-Atom und der daran gebundenen Superoxid-Einheit beruht. Die experimentell ermittelte Bande im sichtbaren Bereich liegt bei 595 nm und ist somit in exzellenter Übereinstimmung mit der Berechnung.

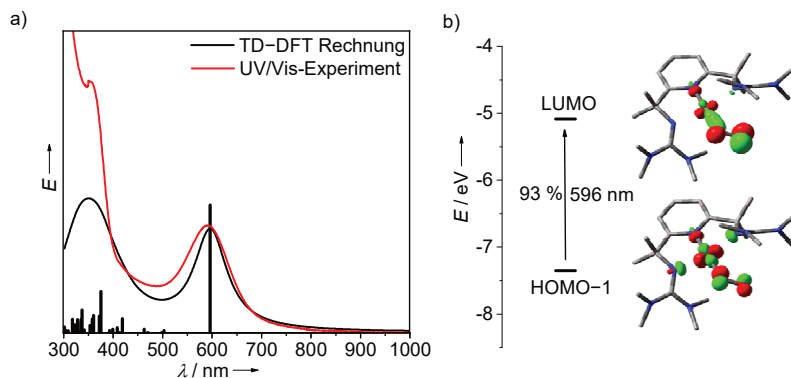


Abbildung 3.16: a) Vergleich zwischen den 50 energetisch niedrigsten mittels TD-DFT berechneten (TPSSH+D3/def2-TZVP) elektronischen Anregungen mit dem experimentell erhaltenen UV/Vis-Spektrum für $[\text{L2CuO}_2]^+$; b) Darstellung des Charge-Transfer Übergangs bei 596 nm mit der Visualisierung der beteiligten Orbitale.

3.1.6 Theoretische Untersuchung der Hydroxylierungsreaktion von $[(\text{L}\text{I}\text{Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$

Die Untersuchung aliphatischer Hydroxylierungsreaktionen mittels $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen an Modellkomplexen ist nach wie vor ein wichtiger Schritt, um den Reaktionsmechanismus des Enzyms PHM besser zu verstehen. Daher wurde die beobachtete aliphatische Hydroxylierung von $[(\text{L}\text{I}\text{Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ im Detail mittels DFT-Rechnungen untersucht. Zunächst muss hierfür die elektronische Struktur des gebildeten Kupfer-Sauerstoffkomplexes untersucht werden. Die Spindichte, welche mittels einer Besetzungsanalyse (NPA)^[179] ermittelt wurde, ist hauptsächlich an den beiden Sauerstoffatomen (0.87 und $0.86 e \text{ \AA}^{-3}$) lokalisiert. Dies ist auf den geringen Ladungstransfer des Kupfer(II)-Atoms auf das gebundene Superoxid, welcher bereits durch einen kurzen O–O Bindungsabstand (1.235 \AA) vermutet wurde, zurückzuführen. Wie bereits im vorangehenden Kapitel vermutet wurde, führt die niedrige Koordinationszahl von zwei am Cu_{B} Atom (Schema 3.5), sowie die hohe Ladung von $+2$ zu dem beobachteten geringen Ladungstransfer. Dementsprechend ist lediglich eine geringe Spindichte von $0.20 e \text{ \AA}^{-3}$ am Cu_{B} Atom aufzufinden. Interessanterweise zeigen die Rechnungen auch eine geringe, aber signifikante Spindichte am sterisch abgeschirmten Cu_{A} Atom von $0.023 e \text{ \AA}^{-3}$, was einen Elektronentransfer vom vierfach koordinierten Cu_{A} Atoms, auf das Cu_{B} Atom vermuten lässt (Abbildung 3.17b). Mit $0.0076 e \text{ \AA}^{-3}$ ist die Gesamtspindichte auf dem Pyridinring sehr gering. Nach einer Rotation um die Cu–O Bindung, welche den Abstand zwischen äußerem Sauerstoffatom und Wasserstoffatom auf ca. 3.6 \AA verringert, kann eine Wasserstoffatomabstraktion an der Angriffsseite L vollzogen werden. Ein kooperativer Effekt des Cu_{A} Atoms führt hierbei zu einer Stabilisierung des PCET Produktes, wie mit den beiden mesomeren Grenzformeln L_I und L_II (Abbildung 3.17b) ausgedrückt wird, durch eine Delokalisierung der Spindichte auf dem Cu_{A} Atom und dem Liganden. Die NPA (Abbildung 3.17b) lässt nicht nur Spindichte an der aktivierten Methylenbrücke ($0.52 e \text{ \AA}^{-3}$), sondern auch auf dem Pyridinring und den Guanidino-Gruppen erkennen. Zusätzlich wird die Spindichte des Cu_{A} Atoms von $0.023 e \text{ \AA}^{-3}$ auf $0.084 e \text{ \AA}^{-3}$ erhöht, was einer partiellen Oxidation des Cu_{A} Atoms entspricht und durch die Lewis Struktur L_II ausgedrückt wird. Die Relevanz der Struktur L_II wird weiter durch die signifikante Kürzung der in orange gekennzeichneten Bindungen (Abbildung 3.17b) demonstriert. Die berechnete Änderung der freien Reaktionsenthalpie (298.15 K , 1 bar) für den intramolekularen PCET Prozess ist mit 46 kJ mol^{-1} deutlich niedriger als die von Itoh *et al* für den analogen Prozess im mononuklearen Kupferkomplex des Liganden XVI^{R} (69 kJ mol^{-1} für $\text{R} = \text{H}$; Schema 2.16)

berichteten Fall. Dieses Ergebnis unterstreicht die Wichtigkeit des kooperativen Effekts am Cu_A Atom, welches das PCET Produkt hinsichtlich des $[(\text{L}_I\text{Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$ Ausgangskomplexes durch die resultierende Mesomeriestabilisierung von L_I und L_{II} (Abbildung 3.17b). Weiterhin konnte ein Übergangszustand **TSI** (Abbildung 3.17a) lokalisiert werden, dessen relative freie Aktivierungsenergie (122 kJ mol^{-1}) unter der Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes (COSMO; $\epsilon_r = 37.50$) mit einer Single-Point Rechnung ermittelt wurde. Auf der Reaktionsseite **R** befindet sich das Wasserstoffatom der Methylenbrücke, welches sich mit 3.2 \AA räumlich am nächsten zur Superoxid-Einheit befindet, ohne die Notwendigkeit einer zusätzlichen Rotation. Weiterhin ist die berechnete Energieänderung der freien Reaktionsenthalpie mit 34 kJ mol^{-1} für die Reaktionsseite **R** um 12 kJ mol^{-1} niedriger als die für die Reaktionsseite **L**. Dies kann durch eine bessere Mesomeriestabilisierung des PCET Produktes in R_I und R_{II} erklärt werden, was durch eine hohe Spindichte am Cu_A Atom von $0.13 e \text{ \AA}^{-3}$ ausgedrückt wird. Die Spindichte am Cu_B Atom beträgt $0.45 e \text{ \AA}^{-3}$. Da es nicht gelang für die Reaktionsseite **R** einen Übergangszustand für den PCET Prozess zu lokalisieren, bleibt unklar, ob die Reaktion an beiden Reaktionsseiten **L** und **R** stattfindet, oder lediglich an einer der beiden Seiten. Die recht hohe Aktivierungsenergie von 122 kJ mol^{-1} liegt im Bereich der einer C-H Bindungsspaltung im Enzym PHM berechneten Barriere ($90\text{-}146 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[180] Im Vergleich mit der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie, welche in etwa zwischen 50 und 60 kJ mol^{-1} liegt, ist der berechnete Wert sicherlich zu hoch für eine solche Enzymreaktion. Jedoch ist bekannt, dass Umgebungseinflüsse bei dieser Reaktion einen enormen Einfluss haben und eine Überschätzung der berechneten Barriere vermutet wird.^[180] Daher ist anzunehmen, dass in diesem Fall ebenfalls eine Überschätzung der Aktivierungsenergie, insbesondere durch die Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes lediglich durch Single-Point Berechnung und COSMO, erfolgt ist.

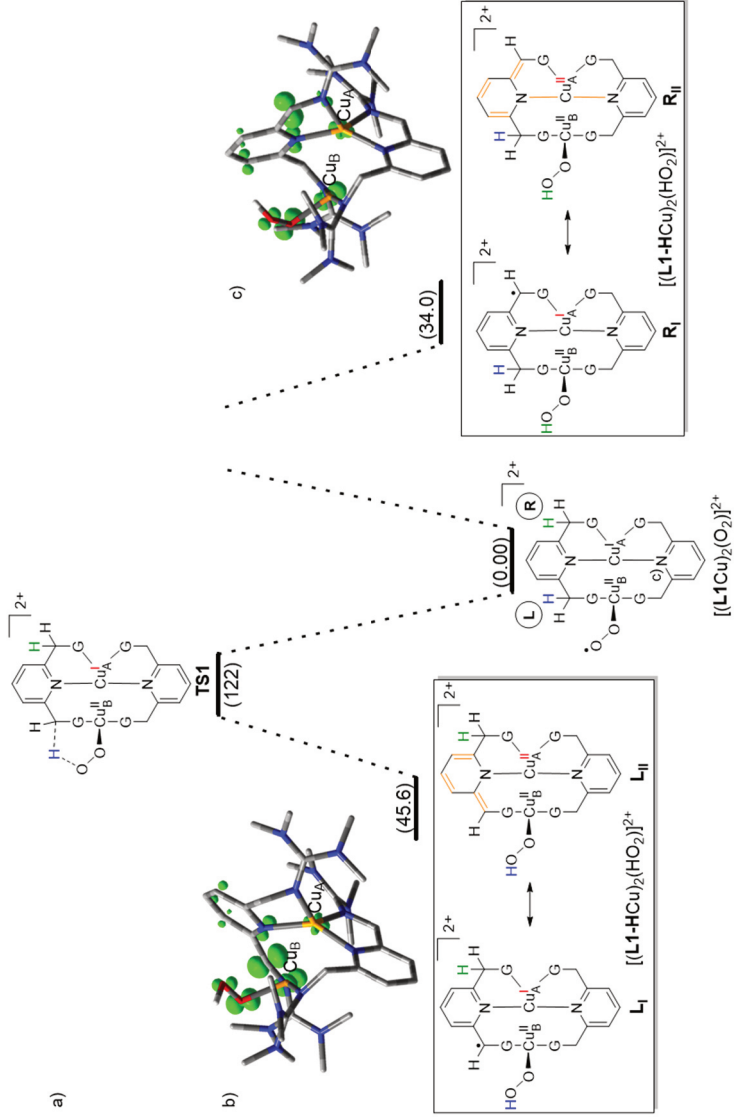
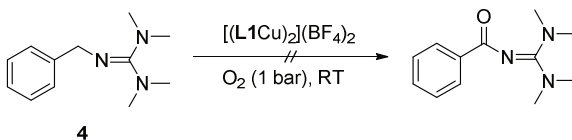


Abbildung 3.17: a) Energieprofil des postulierten Hydroxylierungsmechanismus mit zwei möglichen Reaktionsseiten **L** und **R**; Orange gekennzeichnete Bindungen in **L_I** und **R_I** sind im Vergleich zu **[(L1Cu)₂(O₂)]²⁺** verkürzt; b) und c): Berechnete (TPSSH+D3/def2-TZVP) Spindichte (grün für **[(L1-HCu)₂(HO₂)]²⁺**; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt (N Atome in blau, C Atome in grau, O Atome in Orange und O Atome in rot dargestellt)

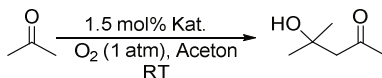
3.1.7 Oxidation von Substraten mit $[(L1Cu)_2](PF_6)_2$ und $[L2Cu]PF_6$

Um die Rolle der Metall-Kooperativität in der Ligand Hydroxylierung näher zu beleuchten, wurde eine (elektrophile) Hydroxylierung des Substrats **4** durch das Einleiten von Sauerstoff zu einer Suspension von Komplex $[(L1Cu)_2](PF_6)_2$ und **4** (Schema 3.7) getestet. Um die Präferenz einer intramolekularen Hydroxylierung in $[(L1Cu)_2](PF_6)_2$ durch die (zwangsläufige) räumliche Nähe zu dem Liganden **L1**, welcher im Verlauf der Reaktion oxidiert wird, abzuschwächen, wurde das Substrat **4** als Lösungsmittel genutzt und liegt somit in hoher Konzentration vor. Dennoch konnte mittels GC-MS keine Umsetzung festgestellt werden. Dies demonstriert die Bedeutung der Metall-Kooperativität durch die mesomere Stabilisierung in **I** und **II** (Abbildung 3.17b) und ist nicht allein auf die räumliche Nähe der Ligand Hydroxylierung zurückzuführen.



Schema 3.7: Demonstration der bedeutenden Rolle der Metall-Kooperativität durch die nicht erfolgte Hydroxylierung des externen Substrats **4**.

Bislang wurde die Reaktivität von Kupfer-Superoxid-Komplexen (Cu_1S^E) auf ihre elektrophilen Eigenschaften begrenzt. Motiviert durch den erst kürzlich entdeckten nukleophilen Cu_1S^E -Komplex^[115], welcher mittels Aldol-Reaktion die Umwandlung von Aceton zu 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon katalysiert (siehe Kapitel 2.3.1) und der Isolierung von Diacetonalkohol bei der Synthese von **[3]** als Nebenprodukt, wurden die beiden Komplexe $[(L1Cu)_2](PF_6)_2$ und $[L2Cu]PF_6$ unter analogen Bedingungen mit Aceton umgesetzt. Beide Komplexe wurden in katalytischen Mengen (1.5 mol%) in Aceton gelöst und für 24 h unter einer O_2 Atmosphäre (1 bar) bei Raumtemperatur gerührt (Schema 3.8). Nach der Auftrennung des Reaktionsgemisches mittels Umkondensation konnte in beiden Fällen Diacetonalkohol isoliert werden. Hierbei wurde eine TON von 6.50 für $[(L1Cu)_2](PF_6)_2$ und 2.25 für den monomeren Komplex $[L2Cu]PF_6$ ermittelt. Die beiden eingesetzten Kupfer-Komplexe sind also in der Lage eine Acetondimerisierung, wenn auch mit sehr geringer TON, zu katalysieren.



Schema 3.8: Bildung von 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon aus Aceton (Kat. = $[(\text{L1Cu})_2](\text{PF}_6)_2$ oder $[\text{L2Cu}]\text{PF}_6$).

Im Vergleich hierzu ist die TON des berichteten nukleophilen $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes mit 5.60^[115] ähnlich und vermutlich auf Zersetzungsreaktionen der hoch reaktiven Superoxid-Spezies zurückzuführen. Ob im Falle der beiden eingesetzten Komplexe $[(\text{L1Cu})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L2Cu}]\text{PF}_6$ die aktive katalytische Spezies tatsächlich ein nukleophiles Kupfer-Superoxid darstellt, lässt sich anhand dieser Experimente nicht klären. Allerdings ist die Analogie zu den untersuchten nukleophilen $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen auffällig.

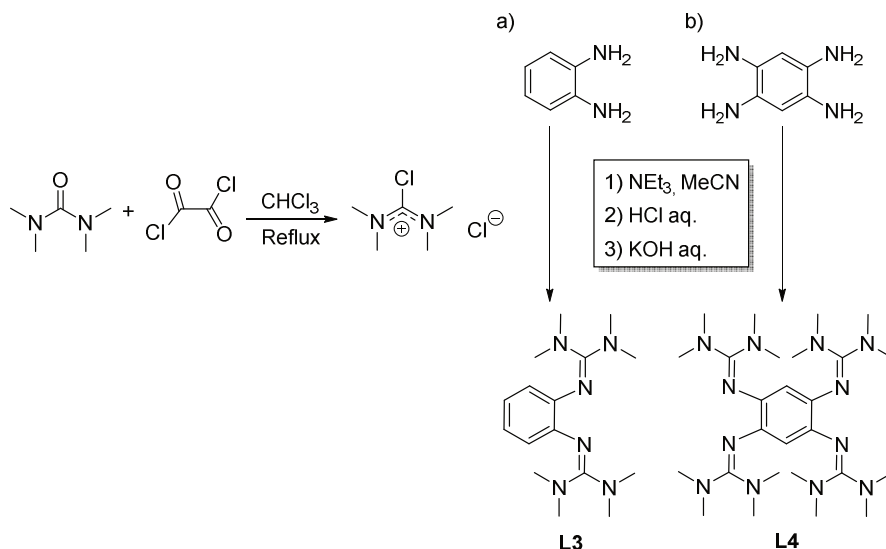
3.2 Kupferkatalysierte oxidative C–C Phenolkupplung

Nachdem im vorangehenden Kapitel nicht redoxaktive Guanidin-Liganden zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff genutzt wurden, wird hier nun der Einfluss der Redoxaktivität von Liganden in Kupfer(I)-Komplexen auf die oxidative C–C Homokupplung mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol sowie 2,6-Di-*tert*-butylphenol untersucht. Das grüne Oxidationsmittel Sauerstoff wird hierbei durch katalytische Mengen eines Kupfer(I)-Komplexes, welcher den redoxaktiven Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**L4**) trägt, aktiviert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird die oxidative Kreuzkupplung von Phenolen mit nicht komplementären Phenolpaaren (siehe Kapitel 2.4.1) im Detail analysiert. Um den Effekt der Redoxaktivität in der oxidativen Phenolkupplung zu untersuchen, wurde weiterhin der nicht redoxaktive Ligand 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**L3**) eingesetzt.

3.2.1 Synthese der Liganden L3 und L4

Im folgenden Abschnitt wird auf die Synthese sowie ausgewählte Eigenschaften der beiden aus vorherigen Arbeiten bekannten Liganden 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**L3**)^[181] und 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**L4**)^[62] eingegangen. Ausgegangen wurde von den kommerziell erhältlichen Aminen 1,2-Phenylendiamin bzw. 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, die durch Zugabe der Hilfsbase Triethylamin und

Tetramethylchloroformamidiniumchlorid, welches *in situ* durch Reaktion von Tetramethylharnstoff mit einem Überschuss an Oxalylchlorid hergestellt wurde, umgesetzt wurden. Beide Liganden wurden nach der basischen Aufarbeitung mit einer wässrigen KOH Lösung in Ausbeuten zwischen 60 und 80 % erhalten. Die Reinheit der Verbindungen wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie sowie Elementaranalysen überprüft, welche sich im Einklang mit der Literatur befanden.^[62,181,181]



Schema 3.9: Harnstoffaktivierung zu Tetramethylchloroformamidiniumchlorid mit anschließender Umsetzung zu a) 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**L3**) und b) 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**L4**).

Zur Untersuchung der Redox Eigenschaften des Liganden **L3** wurden cyclovoltammetrische Messungen (Abbildung 3.18) durchgeführt. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten (50 mV s^{-1} und 100 mV s^{-1}) sind lediglich zwei Oxidationsprozesse ($E_{\text{ox}}(1) = 0.06 \text{ V}$ und $E_{\text{ox}}(2) = 0.11 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc in CH_2Cl_2) zu erkennen, wohingegen durch eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit auf 200 mV s^{-1} eine Reduktionswelle ($E_{\text{red}}(1) = -0.17 \text{ V}$) sichtbar wird. Dies deutet auf eine partielle Reversibilität der Oxidation mit instabilem Oxidationsprodukt hin. Im Gegensatz hierzu weist der redoxaktive Ligand **L4** bereits bei niedrigem Potential ($E_{1/2} = -0.70 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc in CH_2Cl_2 für $\text{L4}^{2+}/\text{L4}$)^[182] einen vollständig

reversiblen Oxidationsprozess auf. Aufgrund dieser unterschiedlichen cyclovoltammetrischen Eigenschaften wird **L3** als nicht redoxaktiver Ligand eingestuft und im weiteren Verlauf dieser Arbeit genutzt, um Reaktivitätsunterschiede in der oxidativen Phenolkupplung zwischen redoxaktiven (**L4**) und nicht redoxaktiven Liganden (**L3**) zu identifizieren.

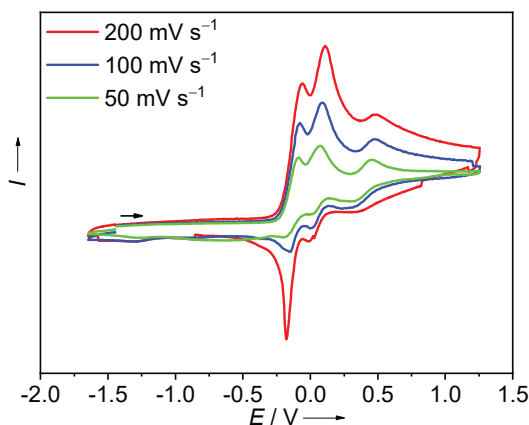
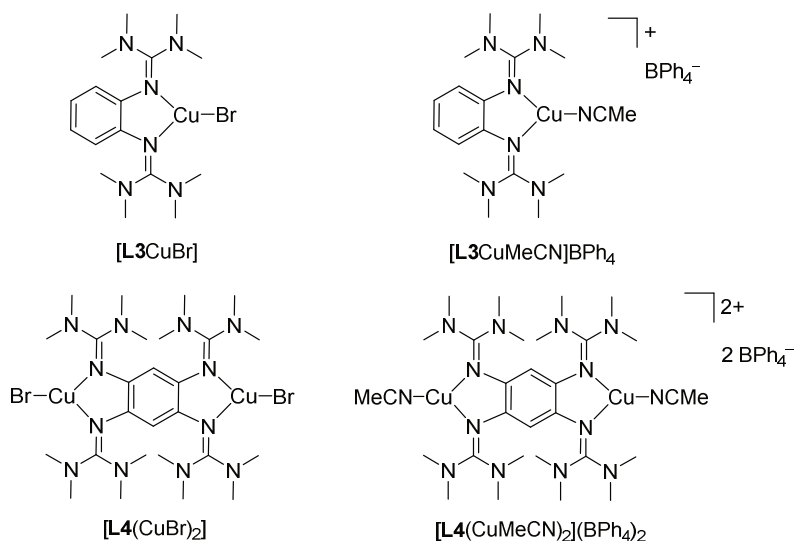


Abbildung 3.18: Vergleich zwischen den Cyclovoltammogramm-Kurven von **L3** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Potentiale relativ zu Fc^+/Fc , aufgenommen mit $^t\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 .

3.2.2 Synthese der Kupfer(I)-Komplexe

Der binukleare Komplex $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ (Schema 3.10) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[86] synthetisiert, welche im Laufe dieser Arbeit weiter optimiert wurde. Hierbei wurde zunächst eine Lösung von einem Äquivalent CuBr in CH_3CN zu einer Lösung von **L4** in CH_3CN gegeben. Nach der Zugabe des zweiten Äquivalents CuBr in einer CH_3CN Lösung fiel das Produkt als hellgelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus, welches nach der Filtration, dem Waschen mit Et_2O und dem Trocknen bei vermindertem Druck in einer Ausbeute von 74 % erhalten werden konnte. Die schrittweise Zugabe des CuBr verhindert Löslichkeitsprobleme und führt zu einer Steigerung der Reinheit der Komplexverbindung im Vergleich zu der nach Literaturvorschrift synthetisierten Verbindung, welche mittels Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt wurde. Beide Kupferatome sind

durch zwei Guanidineinheiten sowie einem Bromid-Liganden koordiniert und weisen somit eine ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl von drei auf.^[86] Weiterhin konnte der binukleare Komplex $[\mathbf{L4}(\text{CuMeCN})_2](\text{BPh}_4)_2$ (Schema 3.10 und Abbildung 3.19) mit dem schwach koordinierenden Anion Tetraphenylphosphan synthetisiert werden, der sich als äußerst luftempfindlich herausstellte und lediglich in einer Glovebox gehandhabt werden konnte. Zur Darstellung wurde der redoxaktive Ligand **L4** mit zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BPh}_4$ in CH_3CN umgesetzt. Die Aufreinigung des empfindlichen Komplexes konnte lediglich durch eine Ausfällung erfolgen, da alle Versuche das Lösungsmittel bei vermindertem Druck zu entfernen (auch in der Glovebox) an einer Oxidation durch Sauerstoff scheiterten. Nach dem Filtrieren der Reaktionslösung und dem Übersichten mit Et_2O wurden bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Nadeln in einer Ausbeute von 31% erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Reinheit der Verbindung wurde mit $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt. Wie der Festkörperstruktur (Abbildung 3.19) zu entnehmen ist, sind beide Kupferatome jeweils von zwei Guanidineinheiten sowie einem Acetonitril Molekül koordiniert und weisen somit eine Koordinationszahl von drei auf. Die Bindungslängen zwischen den Imino-Stickstoffatomen (N1 und N4) und dem Kupferatom weisen mit 1.968(2)/2.039(3) Å im Vergleich zu denen in Komplex $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ (1.993(3)/2.058(3) Å) keine nennenswerten Abweichungen auf.^[86] In Folge der Metallkoordination ergibt sich eine Verlängerung der C=N-Bindung der Iminogruppe von 1.288(2)/1.291(2) Å des freien Liganden **L4**^[62] auf 1.316(4)/1.331(4) Å in $[\mathbf{L4}(\text{CuMeCN})_2](\text{BPh}_4)_2$, welche ebenfalls gut mit den Bindungslängen in $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ ^[86] (1.311(4)/1.327(4) Å) übereinstimmen. Diese Verlängerung der Iminbindung lässt sich durch die Wechselwirkung zwischen σ - und π -Anteil zur Metall-Guanidin-Bindung verstehen.^[73] Die beiden mononuklearen Komplexe $[\mathbf{L3CuBr}]$ und $[\mathbf{L3CuMeCN}]\text{BPh}_4$ (Schema 3.10) wurden durch Lösen von einem Äquivalent **L3** mit einem Äquivalent Kupfer(I)-Salz im entsprechenden Lösungsmittel *in situ* präpariert. Durch diese Ligandenvariation wird eine Änderung der elektronischen Eigenschaften (siehe Kapitel 3.2.1) im Komplex, nicht aber der Koordinationssphäre erwartet.



Schema 3.10: Lewis Strukturen der Kupfer(I)-Komplexe mit den Liganden 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**L3**) und 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**L4**), die in diesem Kapitel zur oxidativen Phenolkupplung eingesetzt wurden.

Die niedrigen Koordinationszahlen (KZ = 3) der Kupferatome in den vorgestellten Komplexen sollten zu einer vereinfachten Koordination von Substrat bzw. Sauerstoff führen und sich dadurch besonders für eine katalytische Anwendung eignen. Im Gegensatz zu den Komplexen $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ und $[\mathbf{L3CuBr}]$ können in $[\mathbf{L4}(\text{CuMeCN})_2](\text{BPh}_4)_2$ und $[\mathbf{L3CuMeCN}]\text{BPh}_4$ die neutralen Acetonitril Coliganden leicht dissoziieren und somit eine weitere Koordinationsstelle für ein Substrat schaffen. Die hohe Elektronendonoreigenschaft des Liganden **L4** ($E_{1/2} = -0.70$ V vs. Fc^+/Fc in CH_2Cl_2 für $\mathbf{L4}^{2+}/\mathbf{L4}$)^[182] verspricht in den entsprechenden Komplexen eine effiziente Sauerstoffaktivierung bzw. O-O Bindungsspaltung um Cu_2O_2 Komplexe zu bilden.

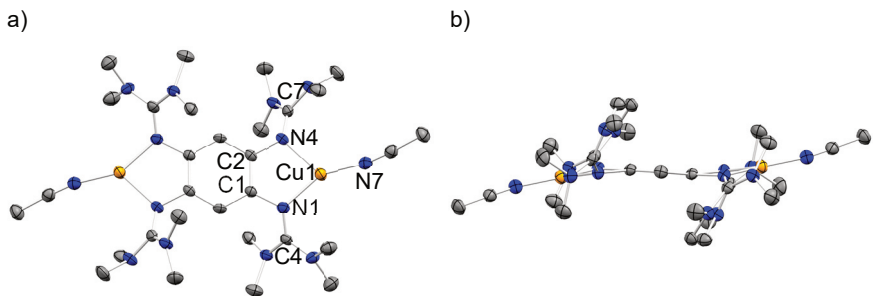
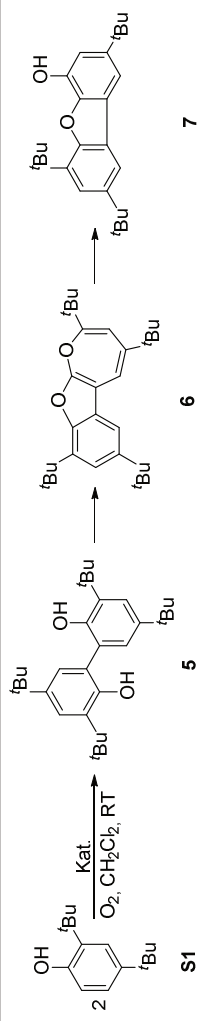


Abbildung 3.19: Visualisierung der Festkörperstruktur von Komplex $[\text{L4}(\text{CuMeCN})_2]^{2+}$ in Kristallen von $[\text{L4}(\text{CuCH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$, erhalten aus einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ Lösung (Cu Atome in orange, N Atome in blau und C Atome in grau). Wasserstoffatome, Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. a) Sicht senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Sicht entlang der aromatischen Ebene. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Cu-N1 1.968(2), Cu-N4 2.039(3), Cu-N7 1.855(2), C1-N1 1.420(4), C2-N4 1.417(3), C1-C2 1.403(4), N1-C7 1.331(4), N4-C4 1.316(4), N1-Cu-N7 151.9(1), N4-Cu-N7 124.4(1).

3.2.3 Oxidative Homokupplung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol

Um erste Reaktivitätsunterschiede der zu testenden Kupferkomplexe (Kapitel 3.2.2) als Katalysatoren in der oxidativen Phenolkupplung festzustellen, wurde die bereits gut untersuchte Homokupplung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol (**S1**, Tabelle 3.2) ausgewählt.^[20,118,138] Phenol **S1** bildet hierbei in *ortho*-Position eine C–C Bindung, um das *o,o'*-Biphenol (**5**) zu bilden, welches weiter zum Benzoxepin-Derivat (**6**) oxidiert wird.^[138] Eine weitere, in vorangehenden Arbeiten noch nicht bekannte, intramolekulare Umlagerung von **6** führt unter Isobutan-Abspaltung zur Bildung von **7**. Die Nutzung eines literaturbekannten Katalysators verspricht die Einordnung der Aktivität der Katalysatorkomplexe unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen. Der Einsatz von kommerziell erhältlichen Kupfer(I)-Salzen mit (sub-)stöchiometrischen Mengen von Triethylamin als Katalysator, welche sich aufgrund der leichten Zugänglichkeit besonders gut als Benchmark eignen, führt zur oxidativen C–C Bindungsknüpfung mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol.^[138]

Tabelle 3.2: Oxidative C–C Kupplungsreaktion von 2,4-Di-*tert*-Butylphenol mit verschiedenen Kupfer(I)-Katalysatoren.



| # | Katalysator | <i>T</i> ₀ ^[a] | Umsatz ^[b] [%] |
|---|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| 1 | 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt ₃ | 1225 | 98 |
| 2 | 0.8 mol% CuBr + 5 mol% NEt ₃ | 0 | 0 |
| 3 | 4 mol% [L4(CuBr) ₂] | 1250 ^[c] | 100 |
| 4 | 0.4 mol% [L4(CuBr) ₂] | 6875 | 55 |
| 5 | 8 mol% [L3CuBr] | 1250 ^[c] | 100 |
| 6 | 0.8 mol% [L3CuBr] | 38 | 3 |
| 7 | 8 mol% [L3CuCH ₃ CN]BPh ₄ | 325 | 26 |
| 8 | 4 mol% [L4(CuCH ₃ CN) ₂](BPh ₄) ₂ | 475 | 38 |

^[a] Turnover an einem Kupferatom innerhalb 1 h Reaktionszeit. ^[b] Nach 1 h Reaktionszeit. ^[c] Maximalwert für diese Katalysatorbeladung.

Die Umsetzung von **S1** mit dem jeweiligen Katalysator (Tabelle 3.2) bei Raumtemperatur erfolgte unter einer Atmosphäre von Sauerstoff (1 bar). Durch den Zusatz des internen Standards Hexamethylbenzol konnte eine präzise Ausbeutebestimmung mittels Signalintegration der ¹H-NMR-Spektren durchgeführt werden (für mehr Details, siehe Kapitel 5.2.22). Die Ausbeuten (bestimmt nach 1 h, 4 h, 24 h) wurden nach dem Quenchen der Reaktionslösung mit wässriger NaHSO₄-Lsg. (10 %) und der Extraktion mit CH₂Cl₂ bestimmt. Die Variation des Katalysators führte lediglich zu Unterschieden in der Bildungsgeschwindigkeit, nicht aber zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Vollständiger Umsatz des Startmaterials wurde mit 4 mol% [**L4**(CuBr)₂] in unter einer Stunde erreicht (Eintrag 3). Verbindung **7** wurde hierbei nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan) erstmals isoliert. Das farblose, hoch viskose Öl wurde in einer Ausbeute von 33 % erhalten. Mit geringeren Katalysatorbeladungen wurde hauptsächlich die Bildung von **5** beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Folgereaktionen zu **6** und **7** langsamer als die Bildungsreaktion von **5** sind. Um trotz der sehr unterschiedlichen Aktivitäten der getesteten Katalysatoren eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen wurde der Begriff „Turnover“ *To* eingeführt.⁷ Dieser beschreibt den Umsatz an einem Kupferatom innerhalb einer Stunde Reaktionszeit. Das Gemisch aus CuBr/NEt₃, welches als Benchmark-Katalysator genutzt wird, zeigte 98 % Umsatz innerhalb von einer Stunde, *To* = 1225 (Eintrag 1) für 8 mol% Katalysatorbeladung, während eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf 0.8 mol% zu praktisch keiner Reaktion führte (Eintrag 2). Der Katalysator mit redoxaktivem Liganden [**L4**(CuBr)₂] führte mit nur 0.4 mol% Katalysatorbeladung zu einer deutlich höheren Aktivität mit *To* = 6875 (Eintrag 4). Die niedrige Katalysatorbeladung wurde aufgrund des vollständigen Umsatzes innerhalb von einer Stunde mit 4 mol% Katalysatorbeladung gewählt (Eintrag 3). Im direkten Vergleich hierzu führen 0.8 mol% von [**L3**CuBr] (vollständiger Umsatz mit 8 mol% Katalysatorbeladung in einer Stunde, Eintrag 5) mit dem nicht redoxaktiven Liganden **L3** zu einem deutlich niedrigeren Turnover von *To* = 38 (Eintrag 6). Weiterhin konnte von [**L3**CuMeCN]BPh₄ mit *To* = 325 (Eintrag 7) durch die Nutzung des redoxaktiven Liganden im Komplex [**L4**(CuMeCN)₂](BPh₄)₂ auf *To* = 475 (Eintrag 8) gesteigert werden. Diese

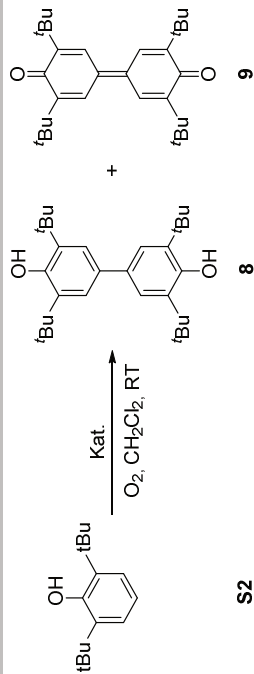
⁷Nicht zu verwechseln mit *Turnover number* oder *Turnover Frequency*. Hierfür ist eine Ausbeutebestimmung in kürzeren Zeitintervallen notwendig.

Ergebnisse demonstrieren den Einfluss von Liganden, Coliganden und Ladung des Katalysator-Komplexes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Komplexe $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ und $[\mathbf{L4}(\text{CuMeCN})_2](\text{BPh}_4)$ zeigten bei dieser Testreaktion im direkten Vergleich mit den analogen Komplexen mit nicht redoxaktiven Liganden eine signifikant höhere Aktivität. Dies deutet auf eine Unterstützung in der Sauerstoffaktivierung am Kupferatom durch die Redoxaktivität von $\mathbf{L4}$ aufgrund des elektronenschiebenden Effektes hin. Weiterhin zeigte Komplex $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ die mit Abstand höchste Aktivität im Test. Mit 0.4 mol% von $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ wurde Biphenol **5** nach 24 h in 97 % Ausbeute erhalten. Dies deutet auf keine relevante Zersetzung des Katalysators hin.

3.2.4 Oxidative Homokupplung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol

Als nächstes wurde die oxidative Homokupplungsreaktion von 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**S2**) untersucht. Hierbei wird das zuerst gebildete Biphenol **8** weiter zum *para-para* gekoppelten Dichinon **9** oxidiert (Tabelle 3.3). Der Vorteil dieser Reaktion ist die saubere Umsetzung von **S2** zu einem (Haupt)Produkt, wodurch ein einfacher Vergleich zwischen verschiedenen Katalysatoren ermöglicht wird. Auf der Grundlage von $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und GC-MS Analyse der Reaktionsmischungen wird die Bildung von 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzochinon als Nebenprodukt (bis zu 4 %) vermutet, welche insbesondere bei der Nutzung von CuBr/NEt_3 zu beobachten ist (Eintrag 1). Die Oxidation von Phenolen mit Kupfer-Sauerstoffkomplexen zu Benzochinonen (*Tyrosinase* Aktivität) ist üblicherweise auf die Bildung von $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexen zurückzuführen,^[14,16,183] welche in einem Gleichgewicht mit Cu_2O_2 -Komplexen stehen^[21] (vermutet als Schlüsselintermediate in Phenol Kupplungsreaktionen^[20]). Wie bereits im einleitenden Teil erläutert (Kapitel 2.3.2) begünstigen zweizählige Liganden sowie starke Elektronendonoren die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Cu_2O_2 -Komplexes. Diese beiden Eigenschaften sind, im Gegensatz zu Triethylamin, in den Liganden **L3** und **L4** gegeben. Dadurch wird für die Komplexe mit den Liganden **L3** und **L4** die Bildung von $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexen unterdrückt, welche vermutlich zur Bildung von Nebenprodukten in der Phenolkupplung führen.

Tabelle 3.3: Oxidative C–C Kupplungsreaktion von 2,6-Di-*tert*-Butylphenol mit verschiedenen Kupfer(I)-Katalysatoren.



| # | Katalysator | T_0 ^[a] | Umsatz ^[b] [%] |
|---|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| 1 | 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt ₃ | 75 | 6 |
| 2 | 0.8 mol% CuBr + 5 mol% NEt ₃ | 0 | 0 |
| 3 | 4 mol% [L4(CuBr) ₂] | 1250 ^[c] | 100 |
| 4 | 0.4 mol% [L4(CuBr) ₂] | 1750 | 14 |
| 5 | 4 mol% [L4(CuCH ₃ CN) ₂](BPh ₄) ₂ | 850 | 68 |
| 6 | 8 mol% [L3CuBr] | 213 | 17 |
| 7 | 8 mol% [L3CuCH ₃ CN]BPh ₄ | 200 | 16 |
| 8 | 0.4 mol% [L4(CuBr) ₂] + 50 mol% TEMPO | 1650 | 13 |
| 9 | 0.4 mol% [L4(CuBr) ₂] + 50 mol% <i>cis</i> -Stilben | 1650 | 13 |

^[a] Turnover an einem Kupferatom innerhalb 1 h Reaktionszeit. ^[b] Nach 1 h Reaktionszeit. ^[c] Maximalwert für diese Katalysatorbeladung.

Es wurden die gleichen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen wie für die oxidative Homokupplungsreaktion von **S1** eingesetzt und nach einer Stunde Reaktionszeit T_0 bestimmt. Der Benchmark-Katalysator CuBr/NEt₃ erzielte mit $T_0 = 75$ (Tabelle 3.3, Eintrag 1) und einer Katalysatorbeladung von 8 mol% eine deutlich geringere Aktivität im Vergleich zur Homokupplungsreaktion von Phenol **S1** ($T_0 = 1225$; Tabelle 3.2, Eintrag 1). Die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit kann auf ein höheres Oxidationspotential von Phenol **S2** ($E^0_{\text{ox}} = 1.62$ V vs. SCE)^[20] im Vergleich zu **S1** ($E^0_{\text{ox}} = 1.46$ V vs. SCE)^[20] zurückgeführt werden. Im Vergleich hierzu weist Komplex [**L4**(CuBr)₂] mit einer Katalysatorbeladung von 0.4 mol% mit $T_0 = 1750$ eine 23-fach höhere Aktivität (Tabelle 3.3, Eintrag 4) auf. Der Umsatz nach einer Stunde beträgt lediglich 14 %, kann allerdings durch eine längere Reaktionszeit von 120 Stunden auf 52 % erhöht werden. Vollständiger Umsatz innerhalb einer Stunde wird durch eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 4 % erreicht (Eintrag 3). Wie bereits für Phenol **S1** beobachtet wurde, verringert sich die Aktivität bei der Nutzung von [**L4**(CuCH₃CN)₂](BPh₄)₂ ($T_0 = 850$, Eintrag 5) im Vergleich zu [**L4**(CuBr)₂]. Durch die Verwendung der Komplexe mit dem nicht redoxaktiven Liganden **L3** als Katalysator wird eine Verringerung der Aktivität für [**L3**CuBr] mit $T_0 = 213$ (Eintrag 6) und für [**L3**CuCH₃CN]BPh₄ mit $T_0 = 200$ (Eintrag 7) erreicht, welche erneut den Vorteil in der Anwendung von redoxaktiven Liganden in der Sauerstoffaktivierung widerspiegeln. Während für [**L4**(CuBr)₂] und [**L3**CuBr] erwartungsgemäß ein Rückgang der Aktivität durch den Einsatz von Phenol **S2** mit höherem Oxidationspotential im Vergleich zu Phenol **S1** beobachtet wird, ist im Gegensatz hierzu eine Steigerung der Aktivität für [**L4**(CuCH₃CN)₂](BPh₄)₂ und [**L3**CuCH₃CN]BPh₄ zu erkennen. Dies könnte für die Notwendigkeit einer Koordination des Phenols sprechen und aufgrund der leicht dissoziierenden Acetonitril Coliganden durch das sterisch anspruchsvollere Phenol **S2** zu einem gegenläufigen Effekt führen.

Zum Abschluss wurde die Homokupplungsreaktion von Phenol **S2** mit 0.4 mol% des Katalysators [**L4**(CuBr)₂] in der Anwesenheit von 50 mol% eines Radikalfängers (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) oder *cis*-Stilben; Einträge 8 und 9), durchgeführt. Hierbei wurde lediglich ein nicht signifikanter Rückgang von $T_0 = 1750$ auf $T_0 = 1650$ beobachtet, was gegen eine Bildung von freien Phenoxy-Radikalen im Laufe der Reaktion spricht. Jedoch ist weiterhin eine Radikal-Radikal Kupplungsreaktion mit an Kupferatomen

gebundenen Phenoxy-Radikalen denkbar. Das ^{19}F -NMR Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ und 2,3,4,5,6-Pentafluorphenol zeigt eine Verschiebung der ^{19}F -NMR Signale relativ zum freien Phenol (Abbildung 3.20), welche auf die Deprotonierung mit anschließender Bildung eines Komplexes zwischen Kupferatom und Phenol hindeuten könnte.

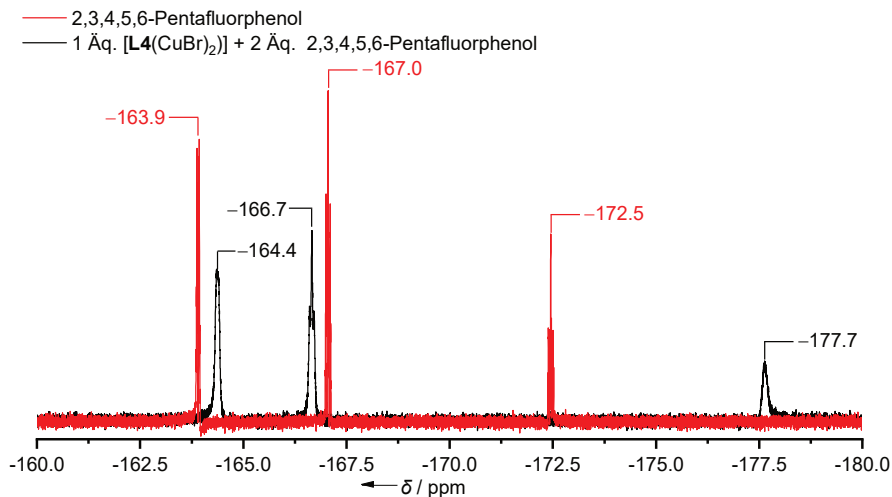


Abbildung 3.20: ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von 2,3,4,5,6-Pentafluorphenol (rot) und eines Gemisches aus 1 Äq. $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ und 2 Äq. 2,3,4,5,6-Pentafluorphenol (schwarz).

3.2.5 Tieftemperatur UV/Vis Experimente

Als nächstes wurde die Reaktivität der Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen UV/Vis-spektroskopisch verfolgt, um thermisch instabile Kupfer-Sauerstoff-Komplexe detektieren zu können. Aufgrund der stark elektronenschiebenden Eigenschaften der eingesetzten Guanidin-Liganden, verbunden mit einer zweifachen Koordination des Kupferatoms, sowie ihres geringen sterischen Anspruchs, wird in Analogie zu den von Herres-Pawlis und Schindler *et al.* untersuchten Guanidin-Kupfer(I)-Komplexen ebenfalls die Bildung eines Cu_2O_2 Komplexes erwartet.^[122,174] Hierfür wurde zu einer Lösung des Komplexes in Propionitril bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine vorgekühlte, mit Sauerstoff gesättigte, Propionitril-

Lösung injiziert und der Reaktionsverlauf mittels Diode-Array UV/Vis-Spektrometer verfolgt, welches eine zeitliche Auflösung von 0.5 s ermöglicht.

Der Komplex $[\mathbf{L3CuMeCN}]BPh_4$ wies die niedrigste Reaktivität in der Phenolkupplungsreaktion auf, daher wurde hierfür die niedrigste Reaktivität bei der Umsetzung mit Sauerstoff erwartet. Die Umsetzung der Komplexlösung von $[\mathbf{L3CuMeCN}]BPh_4$ in Propionitril (4.6×10^{-5} M) bei -80 °C mit einer vorgekühlten, sauerstoffgesättigten Propionitril Lösung resultierte in der Entstehung einer intensiven Bande bei 406 nm ($\epsilon = 3300$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) (Abbildung 3.21a). Die maximale Intensität der Bande wurde nach etwa 200 s Reaktionszeit beobachtet. Längere Reaktionszeiten führten, selbst bei tiefen Temperaturen, zu einer erneuten Abnahme der Bande. Dies deutet auf die Bildung eines thermisch instabilen Komplexes hin, was typisch für Kupfer-Sauerstoffaddukte ist. Weiterhin ist die rasche Entwicklung einer für Cu_2O_2 -Komplexe charakteristischen Charge-Transfer Bande bei etwa 400 nm zu beobachten. Allerdings wurden meist höhere Extinktionskoeffizienten zwischen 10 000 – 20 000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ für Cu_2O_2 -Komplexe berichtet.^[95] Der niedrigere Extinktionskoeffizient könnte auf eine nicht vollständige Umsetzung von $[\mathbf{L3CuMeCN}]BPh_4$ zum Cu_2O_2 -Komplex hindeuten.

Die analoge Umsetzung der Komplex-Lösungen von $[\mathbf{L3CuBr}]$, $[\mathbf{L4}(CuMeCN)_2](BPh_4)_2$ und $[\mathbf{L4}(CuBr)_2]$ in Propionitril (4.6×10^{-5} M) mit Sauerstoff (Abbildung 3.21b-d) erfolgte unter Verfolgung mittels Zweistrahl UV/Vis-Spektrometer mit Monochromator, welches nicht über eine ausreichend schnelle Messzeit (ca. 2 min) verfügt, um zeitaufgelöste Spektren aufnehmen zu können. Die angegebenen Reaktionszeiten können daher leicht fehlerbehaftet sein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die aufgenommenen Spektren als Differenzspektren ($E_t - E_{t=0}$) nach der Umsetzung mit Sauerstoff abgebildet. Für alle drei Komplexe ist lediglich eine langsame Bildung (25 – 60 min) neuer Absorptionsbanden zu beobachten, welche sich durch eine Erwärmung auf Raumtemperatur (hier nicht gezeigt) nur geringfügig ändern. Dahingegen sind für die meisten bekannten Struktur motive von Kupfer-Sauerstoffaddukten (Schema 2.13) eine schnelle Bildung sowie eine Temperaturinstabilität charakteristisch.^[95,123] Aufgrund dessen wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei lediglich um die Beobachtung einer Entstehung von Zersetzungsprodukten handelt. Für die Komplexe $[\mathbf{L4}(CuMeCN)_2](BPh_4)_2$ und $[\mathbf{L4}(CuBr)_2]$ (Abbildung 3.21c,d) ist hauptsächlich die Bildung von Absorptionsbanden bei 360 nm und 415 nm zu beobachten. Letztere ist dem oxidierten Liganden $L4^{2+}$ zuzuordnen, was im Einklang mit der zeitlichen Abnahme der Bande bei

324 nm, zugehörig zu neutralem $L4$, steht.^[62] Hierbei kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob freies $L4^{2+}$ gebildet wird, oder ein Kupfer-(Sauerstoff)-Komplex mit oxidiertem Liganden vorliegt. Goldfarbene Kristalle wurden nach der Umsetzung einer CH_2Cl_2 -Lösung von $[L4(CuBr)_2]$ mit Sauerstoff bei $-78^\circ C$, dem anschließenden Erwärmen auf $-20^\circ C$ und Überschichten mit Diethylether erhalten.

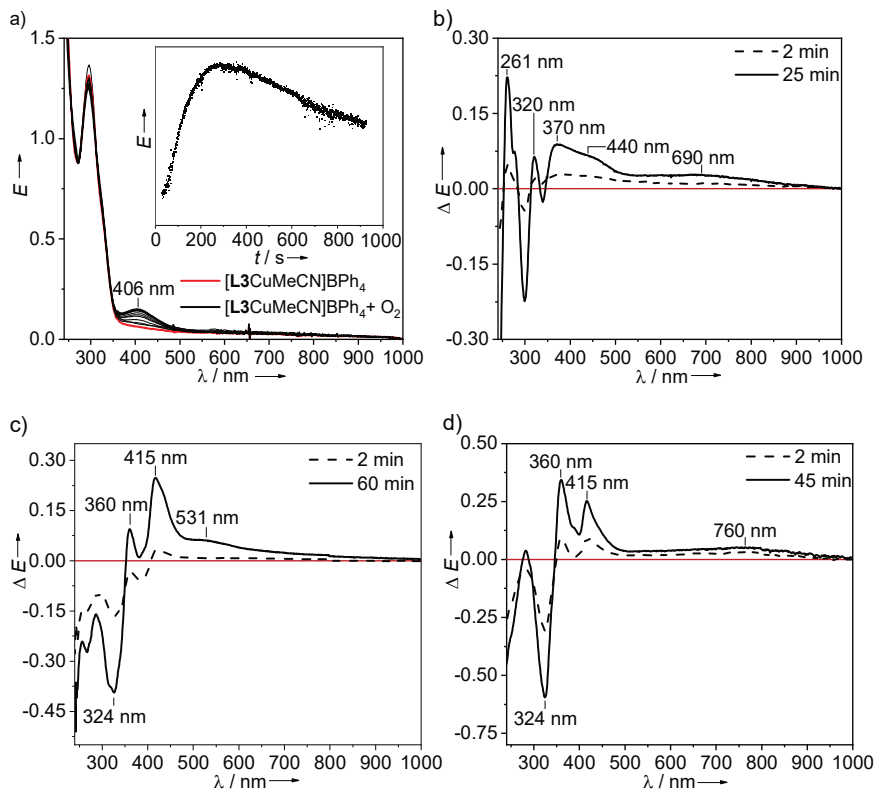


Abbildung 3.21: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Oxygenierung verschiedener Kupfer(I)-Komplexe in Propionitril-Lösungen ($4.6 \times 10^{-5} M$) bei der Umsetzung mit Sauerstoff bei $-80^\circ C$. a) zeitliche Verfolgung der Oxygenierung von $[L3CuMeCN]BPh_4$, oben rechts: zeitliche Extinktionsänderung bei 406 nm; Differenzspektren der Oxygenierung von b) $[L3CuBr]$, c) $[L4(CuMeCN)_2](BPh_4)_2$, d) $[L4(CuBr)_2]$ mit eingezeichneter Nulllinie (rot).

Die Einkristallstrukturanalyse ergab den freien, zweifach oxidierten Liganden $[\mathbf{L4}]\text{Br}_2$ mit zwei Bromido-Anionen. Es bleibt unklar, ob die Bildung von ungebundenem $\mathbf{L4}^{2+}$ bereits bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ oder erst durch das Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte. Die Struktur des Dikations, $\mathbf{L4}^{2+}$ steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem bereits literaturbekannten $[\mathbf{L4}](\text{I}_3)_2$ und wird daher nicht weiter diskutiert.^[62] Offensichtlich reagiert $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ mit Sauerstoff und bildet einen Kupfer-Sauerstoffkomplex, der nach mehreren Folgereaktionen, zu $[\mathbf{L4}]\text{Br}_2$ zerfällt. Um das zunächst gebildete Kupfer-Sauerstoffaddukt näher zu untersuchen wurden *stopped-flow* UV/Vis-Messungen von Propionitril-Lösungen ($1.8 \times 10^{-4}\text{ M}$) des Komplexes $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ durch die Umsetzung mit Sauerstoff gesättigten Propionitril-Lösungen bei $-78.8\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abbildung 3.22). Diese Methode ermöglicht die Untersuchung schneller Reaktionen mit einer Zeitauflösung im Millisekunden Bereich.

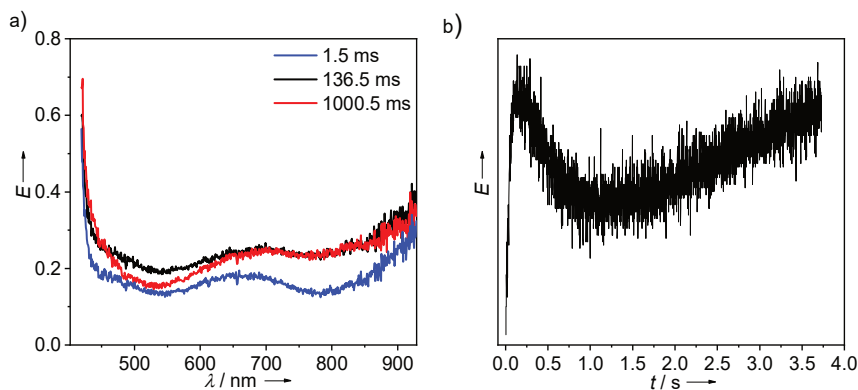


Abbildung 3.22: *stopped-flow* UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ in Propionitril ($1.8 \times 10^{-4}\text{ M}$) mit Sauerstoff bei $-78.8\text{ }^\circ\text{C}$. a) UV/Vis-Spektren nach 1.5 ms, 136.5 ms und 1000.5 ms der Reaktion. b) Zeitliche Extinktionsänderung bei 476 nm für die ersten 4 s der Reaktion.

Es ist eine schnelle Bildung einer Absorptionsbande zwischen 461 nm und 621 nm zu beobachten, die ihr Absorptionsmaximum nach 136.5 ms erreicht und anschließend wieder abnimmt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer schnellen Reaktion von $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ mit Sauerstoff, welche bereits in der vorangehenden Diskussion mehrfach vermutet wurde. Jedoch ist eine Verschiebung der Baseline innerhalb der ersten Millisekunden nach dem Mischen der Komplex-Lösung mit der sauerstoffgesättigten Propionitril-Lösung nicht auszuschließen. In beiden Fällen ist keine weitere Charakterisierung mit den bisher bekannten

Methoden möglich. Mit zunehmender Reaktionszeit ist in der Region zwischen 650 nm und 900 nm eine Entstehung einer breiten Absorptionsbande zu erkennen, welche keine weitere Zersetzungsreaktion erkennen lässt. Längere Reaktionszeiten (>1 s) ergaben vergleichbare Spektren wie sie in Abbildung 3.21d) zu erkennen sind.

In diesen Experimenten konnten keine Anhaltspunkte für die Bildung eines Cu_2O_2 -Strukturmotivs für die Komplexe $[\text{L3CuBr}]$, $[\text{L4}(\text{CuMeCN})_2](\text{BPh}_4)_2$ und $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ erhalten werden. Dennoch ist aufgrund der strukturellen Analogie zu $[\text{L3CuMeCN}]\text{BPh}_4$, wofür auf Grundlage der Tieftemperatur UV/Vis-Messungen ein Cu_2O_2 -Komplex vermutet werden kann, die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes plausibel. Weiterhin ist anzunehmen, dass die initial entstehenden mononuklearen Kupfer-Sauerstoffkomplexe aufgrund der geringen sterischen Abschirmung der Guanidino-Gruppen schnell zu höhermolekularen Spezies weiterreagieren (siehe Kapitel 2.3). Die Bildung des dinuklearen, peroxoverbrückten $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$ -Komplexes ist als unwahrscheinlich zu erachten, da der große Elektronenreichtum der eingesetzten Liganden (insbesondere der GFA) zu einer O–O Bindungsspaltung führen sollte.

3.2.6 Chemoselektivität der Kreuzkupplungsreaktion

Als nächstes wurde die oxidative Kreuzkupplung der nicht komplementären Phenolpaare 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit 2,6-Dimethoxyphenol (Tabelle 3.4) im Detail untersucht. Um den Reaktionsmechanismus näher zu untersuchen, wurde eine systematische Variation der Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.4) vorgenommen und die Kreuzkupplungsselektivität, bestimmt über Integration des internen Standards Hexamethylbenzol, Kreuzkupplungsprodukt und Homokupplungsprodukte im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, miteinander verglichen.

Hierbei wurde analog zu den bereits diskutierten Phenol Homokupplungsreaktionen (Kapitel 3.2.3 und 3.2.4) vorgegangen. Als erster Schritt wurde hierbei die Bildung des Biphenols beobachtet, welches mit zunehmender Reaktionszeit zum entsprechenden Dichinon weiter oxidiert wird. Bis auf zwei Ausnahmen (Einträge 5 und 7) wurde in allen Fällen vollständiger Umsatz von mindestens einem Phenol (meist Phenol B) erzielt. Dies gewährleistet eine direkte Vergleichbarkeit der Chemoselektivität bei unterschiedlichen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, da kein weiteres Kreuzkupplungsprodukt mit zunehmender Reaktionszeit gebildet werden kann. In fast allen Fällen wurde eine quantitative C–C Kupplung (Kreuz- oder Homokupplung) beobachtet. Lediglich in zwei Experimenten

(Einträge 1 und 7) wurden Nebenprodukte detektiert. In der Literatur wird zwischen drei verschiedenen Reaktionsmechanismen der oxidativen Biarylkupplung unterschieden (siehe auch Kapitel 2.4.1): 1) die Radikal-Radikal Kupplung ($A^\bullet + B^\bullet$), 2) die heterolytische Kupplung ($A^+ + B^-$) und 3) die Radikal-Anionen Kupplung ($A^\bullet + B^-$).^[29,30,136,184]

Der bereits in den Homokupplungen als Benchmark eingesetzte Katalysator CuBr/NEt₃ zeigte mit 58 % eine relativ hohe Kreuzkupplungsselektivität (Eintrag 1), jedoch mit einer Ausbeute von lediglich 38 %. Hierbei wurde 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinon (8 %) in größeren Mengen als Nebenprodukt erhalten als in der vergleichbaren Homokupplungsreaktion von 2,6-Di-*tert*-butylphenol (4 %). Komplex [L3CuBr] zeigte eine Kreuzkupplungsselektivität von 54 % (Eintrag 2), die durch die Nutzung von [L4(CuBr₂)] als Katalysator auf 70 % (Eintrag 3) gesteigert werden konnte. Die Substitution der Bromid-Liganden durch neutrales CH₃CN, was die Anwesenheit eines schwach koordinierenden Gegenions (BPh₄⁻) erfordert, resultierte in keiner signifikanten Änderung der Selektivität (Eintrag 4). Hingegen wurde eine geringfügige Verbesserung der Kreuzkupplungsselektivität auf 75 % durch die Nutzung von HFIP als Lösungsmittel mit [L4(CuBr₂)] beobachtet (Eintrag 5).

HFIP wird aufgrund der folgenden drei Effekte in nahezu allen bisher bekannten Phenol Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt: 1) Die stark unterschiedliche Solvation der Kupplungspartner führt zu einer Entkopplung der globalen Nucleophilie (*N*, siehe Kapitel 2.4.1) und dem Oxidationspotential aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen,^[29,139,185] 2) Verdrängung des Phenols mit niedrigerem Oxidationspotential vom Metallatom^[30] und 3) Senkung der Radikalbildungsgeschwindigkeit, was zu einer Favorisierung des Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus durch Inhibition des Radikal-Radikal Reaktionsweges führt.^[140,140,144]

Mit 1 mol% des Katalysators [L4(CuBr₂)] wurde in CH₂Cl₂ vollständiger Umsatz des Startmaterials in weniger als zwei Stunden erreicht (Eintrag 3), während im Gegensatz hierzu lediglich 60 % der Edukte nach einer Reaktionszeit von 24 h in HFIP (Eintrag 5) umgesetzt wurden. Dieses Ergebnis kann durch eine kompetitive Hemmung des Katalysators durch eine Koordination von HFIP an den Komplex erklärt werden.

Tabelle 3.4: Kreuzkupplung zwischen **S2** und **S3** mit verschiedenen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen.



| # | Reaktionsbedingungen | Lösungsmittel | <i>t</i> [h] | Oxidationsmittel | Selektivität [%] ^[b] | Ausbeute [%] |
|----|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------|------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 | 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt ₃ | CH ₂ Cl ₂ | 24 | O ₂ | 58 | 38 ^[c] |
| 2 | 8 mol% [L3CuBr] | CH ₂ Cl ₂ | 24 | O ₂ | 54 | 54 |
| 3 | 1 mol% [L4(CuBr) ₂] | CH ₂ Cl ₂ | 2 | O ₂ | 70 | 70 |
| 4 | 1 mol% [L4(CuCH ₃ CN) ₂](BPh ₄) ₂ | CH ₂ Cl ₂ | 24 | O ₂ | 70 | 70 |
| 5 | 1 mol% [L4(CuBr) ₂] | HFIP | 24 | O ₂ | 75 | 46 ^[d] |
| 6 | 2 Äq. L4(PF ₆) ₂ | CH ₂ Cl ₂ | 504 | - | 53 | 53 |
| 7 | <i>hν</i> | CH ₃ CN | 36 | 10 Äq. DTBP | 12 | 4 ^[c,d] |
| 8 | 10 mol% FeCl ₃ | CH ₂ Cl ₂ | 24 | 1.5 Äq. DTBP | 20 | 14+6 ^[e] |
| 9 | 10 mol% FeCl ₃ , 55 °C | HFIP | 24 | 1.5 Äq. DTBP | 57 | 44+13 ^[e] |
| 10 | 1) 0.5 Äq. [L4(CuBr) ₂], O ₂ 2) Ar, Phenole | CH ₂ Cl ₂ | 1 | O ₂ | 55 | 55 |
| 11 | 1 mol% [L4(CuBr) ₂], 2 Äq. NEt ₃ | CH ₂ Cl ₂ | 2 | O ₂ | 56 | 56 |
| 12 | 1 mol% [L4(CuBr) ₂], 2 Äq. TMG | CH ₂ Cl ₂ | 2 | O ₂ | 57 | 57 |

^[a] Falls nicht anders vermerkt, wurde Phenol **B** unter den angegebenen Bedingungen vollständig umgesetzt. ^[b] Kreuzkupplungselektivität, bestimmt über ¹H-NMR durch Integration des internen Standards, Kreuzkupplungsprodukt sowie Homokupplungsprodukt (siehe Kapitel 5.2.26). Es ist der Durchschnittswert aus zwei Experimenten angegeben. ^[c] Bildung von Nebenprodukten. ^[d] Unvollständige Umsetzung der Edukte. ^[e] Biphenol Produkt. DTBP = Di-*tert*-butyl-peroxid. TMG = Tetramethylguanidin. HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol.

Nach dem Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung aus $[\mathbf{L4}(\text{CuCl})_2]$ in HFIP und dem Übersichten mit Et_2O konnten bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ rote $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_2\}_2]$ und grüne $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)\}_2]$ Kristalle erhalten werden (Abbildung 3.23). Die Festkörperstruktur von $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_2\}_2]$ zeigt eine Koordination von jeweils zwei deprotonierten HFIP Molekülen an das Kupferatom, was vermutlich zu einer Hemmung der Reaktivität gegenüber Sauerstoff und somit zu einer signifikanten Verlangsamung der Phenol Kreuzkupplung führt. In der Festkörperstruktur von $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)\}_2]$ ist zusätzlich eine Hydroxylierung von jeweils einem HFIP-Molekül pro Kupferatom zu erkennen, welche durch einen Cu_2O_2 -Komplex ausgelöst worden sein könnte (Abbildung 3.23).^[171,173]

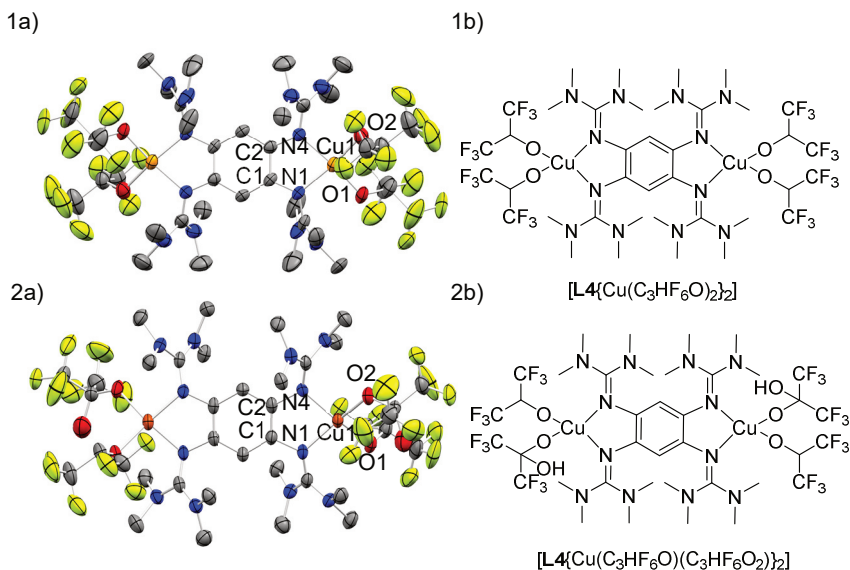


Abbildung 3.23: Illustration der Strukturen von Komplex 1 $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_2\}_2]$ und 2) $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)\}_2]$ in Kristallen a) Thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % (N Atome in blau, C Atome in grau, Cu Atome in orange, O Atome in rot und F Atome in gelb dargestellt). Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$) $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_2\}_2]$ / $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)\}_2]$: Cu1-N1 1.972(4)/1.980(4), Cu1-N4 1.980(4)/1.971(4), Cu1-O1 1.921(4)/1.956(3), Cu1-O2 1.955(3)/1.920(3), C1-C2 1.390(6)/1.391(7), $\angle(\text{N1-Cu1-N4}/\text{O1-Cu1-O2})$ 30.68/30.57. b) Lewis Strukturen der Komplexe.

Sowohl die Bindungslängen zwischen den Imino-Stickstoffatomen (N1 und N4) und dem Kupferatom sowie die zwischen Kupferatom und Sauerstoffatomen (O1 und O2) des Coliganden liegen im zu erwartenden Bereich.^[86,186] Die C1-C2 Bindungslängen sprechen in beiden Komplexen mit etwa 1.39 Å für den neutralen, nicht oxidierten Liganden.^[62] Die Diederwinkel α (N1-Cu1-N4/O1-Cu1-O2) liegen mit 30.68° und 30.57° deutlich zwischen tetraedrischer (90°) und quadratisch planarer (0°) Struktur und könnten somit einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen Cu(I)-**L4**²⁺-Cu(I) und Cu(II)-**L4**-Cu(II) begünstigen, wie er bereits für ein ähnliches System [GFA(CuCl₂)₂] mit einem Diederwinkel von 51.64° beobachtet wurde.^[83]

Die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit scheint ein generelles Problem bei der Nutzung von HFIP als Lösungsmittel zu sein, wie sich anhand von hohen Katalysatorbeladungen, Temperaturen, sowie langen Reaktionszeiten in vorangehenden Arbeiten an Kreuzkupplungsreaktionen vermuten lässt.^[29,30,146] Bisherige Katalysatorsysteme können allerdings nicht auf HFIP als Lösungsmittel verzichten, wie das Beispiel einer Kreuzkupplung von 2,6-Dimethoxyphenol mit 6-Brom-2-naphtol verdeutlicht. Nutzt man Dichlorethan als Lösungsmittel, so wird zu 96 % das Homokupplungsprodukt erhalten. Hingegen wird durch die Nutzung von HFIP als Lösungsmittel das Kreuzkupplungsprodukt in einer Ausbeute von 82 % erhalten.^[29] Im Gegensatz hierzu fällt für den Katalysatorkomplex [**L4**(CuBr)₂] der Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln (Dichlormethan und HFIP) erstaunlich klein aus. Lediglich eine Steigerung der Chemoselektivität in der Kreuzkupplung um 5%, wurde durch die Nutzung des kostspieligen Lösungsmittels HFIP erhalten. Aus diesem Grund wird ein neuartiger Reaktionspfad vermutet, welcher nicht auf die Nutzung von HFIP beschränkt ist. Die detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus könnte somit wichtige Erkenntnisse zur Entwicklung neuer Katalysatorsysteme beitragen.

Als nächstes wurde der redoxaktive Ligand **L4**²⁺, welcher bereits zur C–C Kupplung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol mittels PCET Reaktion eingesetzt wurde (siehe Kapitel 2.2.2), in der Kreuzkupplung getestet.^[187] Die quantitative Umsetzung von **L4**(PF₆)₂ mit beiden Phenolen führte nach drei Wochen Reaktionszeit zur vollständigen Umsetzung der Edukte mit einer Kreuzkupplungsselektivität von 53 % (Eintrag 6), welche der des Benchmark Katalysators (58 %) sehr nahe kommt (Eintrag 1). Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die hohe Kreuzkupplungsselektivität kein Resultat einer bevorzugten Koordination eines Phenols an

das Kupferatom ist. Weiterhin kann hiermit der zweifach oxidierte Ligand $L4^{2+}$, welcher nach der Umsetzung von $[L4(CuBr)_2]$ mit Sauerstoff isoliert werden konnte (siehe Kapitel 3.2.5), als aktive Spezies der Phenolkupplung aufgrund von unterschiedlichen Selektivitäten (53 % ($L4^{2+}$) vs. 70 % ($[L4(CuBr)_2]$)) ausgeschlossen werden.

Zur Einordnung der beobachteten hohen Kreuzkupplungsselektivität, sowie um einen Radikal-Radikal Reaktionspfad (mit gebundenen Radikalen, freie Radikale wurden bereits in Kapitel 3.2.4 ausgeschlossen) zu überprüfen, wurde eine Kreuzkupplung der beiden Phenole durch eine spontane Kupplung von freien Phenoxyradikalen angestrebt. Hierfür wurde der Radikalstarter Di-*tert*-butylperoxid mit einer Xenon Lampe in CH_3CN bestrahlt. Ein anschließender Wasserstoffatomtransfer (HAT) Prozess führt zu freien Phenoxyradikalen.^[20] Die Chemoselektivität dieser Radikal-Radikal Kreuzkupplung ist mit 12 % (Eintrag 7) sehr niedrig, weiterhin beträgt die Ausbeute nach 36 Stunden Bestrahlungszeit lediglich 4 %. Die bevorzugte Bildung des Homokupplungsproduktes (88 %) war zu erwarten und kann durch die favorisierte Oxidation von Phenol **A** aufgrund des niedrigeren Oxidationspotentials erklärt werden.^[29] Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von Phenoxyradikalen ist der Einsatz von $FeCl_3$ als Katalysator mit Di-*tert*-butylperoxid als Oxidationsmittel.^[29] Mit 10 mol% $FeCl_3$ und 1.5 Äquivalenten von Di-*tert*-butylperoxid (Eintrag 8) wurde eine niedrige Kreuzkupplungsselektivität von 20 % erzielt. Wie vorangehende Arbeiten zeigen, führt ein Lösungsmittelwechsel zu HFIP zu einem Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus.^[29] Interessanterweise wurde hiermit eine Chemoselektivität von 57 % (Eintrag 9) erreicht. Diese Beobachtung unterstreicht erneut die Notwendigkeit von HFIP in Kreuzkupplungsreaktionen und zeigt den Bedarf zur Suche von alternativen Reaktionswegen auf. Weiterhin wurden ähnliche Selektivitäten in dieser Arbeit bereits mehrfach mit unterschiedlichen Katalysatoren oder Oxidationsmitteln erhalten, beispielsweise mit $[L3CuBr]$ (55 %). Dies deutet auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus, in diesem Fall einen Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus, hin. Jedoch wird in diesem Fall kein HFIP als Lösungsmittel benötigt. Demnach ist anzunehmen, dass es kein klassischer Radikal-Anionen Mechanismus ist, sondern eine neue Variante.

Die beiden Cyclovoltammogramme der Phenole in CH_2Cl_2 -Lösung zeigen keine Oxidationsprozesse innerhalb des elektrochemischen Fensters des Lösungsmittels, was darauf hindeutet, dass der Protonentransfer ein entscheidender Schritt in der Reaktionsfolge ist. In

weiteren CV-Studien wurde zum jeweiligen Phenol eine Base, Triethylamin oder Tetramethylguanidin, zugegeben (Abbildung 3.24).

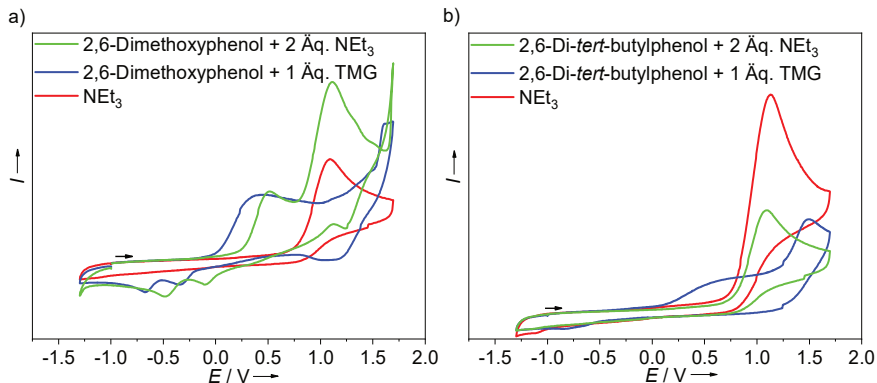
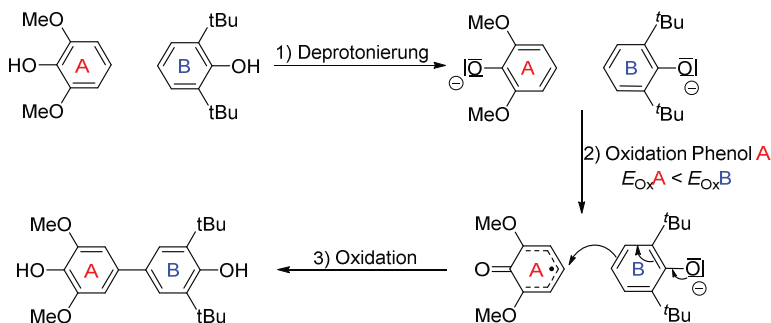


Abbildung 3.24: Vergleich der CV-Kurven nach Basenzugabe von NEt_3 und Tetramethylguanidin (TMG) zu a) 2,6-Dimethoxyphenol und b) 2,6-Di-*tert*-butylphenol. TMG zeigt keinen Oxidationsprozess innerhalb des Lösungsmittelfensters. Potentiale relativ zu Ag/AgCl, aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung mit ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ als Leitsalz.

2,6-Dimethoxyphenol ($\text{pK}_s = 9.98$ in H_2O)^[188] kann bereits mit NEt_3 ($\text{pK}_s = 10.74$ in H_2O)^[188] deprotoniert werden, während für 2,6-Di-*tert*-butylphenol ($\text{pK}_s = 11.70$ in H_2O)^[139] eine stärkere Base, wie beispielsweise Tetramethylguanidin ($\text{pK}_s = 13.6$ in H_2O)^[42] benötigt wird. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten NEt_3 zu 2,6-Dimethoxyphenol sind im Cyclovoltammogramm (Abbildung 3.24a) ein Oxidationsprozess bei 0.52 V vs. Ag/AgCl, welcher dem deprotonierten Phenol zuzuordnen ist, sowie eine weitere Oxidation (1.1 V vs. Ag/AgCl) zugehörig zu NEt_3 , zu beobachten. Im Cyclovoltammogramm von 2,6-Di-*tert*-butylphenol ist nach Zugabe von NEt_3 lediglich die Oxidation von NEt_3 zu beobachten. Hingegen wird nach dem Zufügen der stärkeren Base Tetramethylguanidin eine Oxidation bei 0.63 V vs. Ag/AgCl sichtbar, welche ebenfalls dem deprotonierten Phenol zugeordnet werden kann. Aufgrund dieser Ergebnisse wird der Protonentransfer als erster Schritt der Reaktionssequenz (Schema 3.11) vermutet. Die Deprotonierung der Phenole führt nicht nur zu einer erleichterten Oxidation, sondern weiterhin zur Steigerung der Nucleophilie, was die Nutzung von HFIP bei basischen Kupfer-Sauerstoffkomplexen überflüssig macht. Der zweite Schritt ist die bevorzugte Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol aufgrund des signifikant

niedrigeren Oxidationspotentials, wie aus den bereits diskutierten CV-Messungen hervorgeht. Im dritten Schritt führt ein nukleophiler Angriff des Phenolates **B** mit einer anschließenden Oxidation zum Kreuzkupplungsprodukt **A–B**.



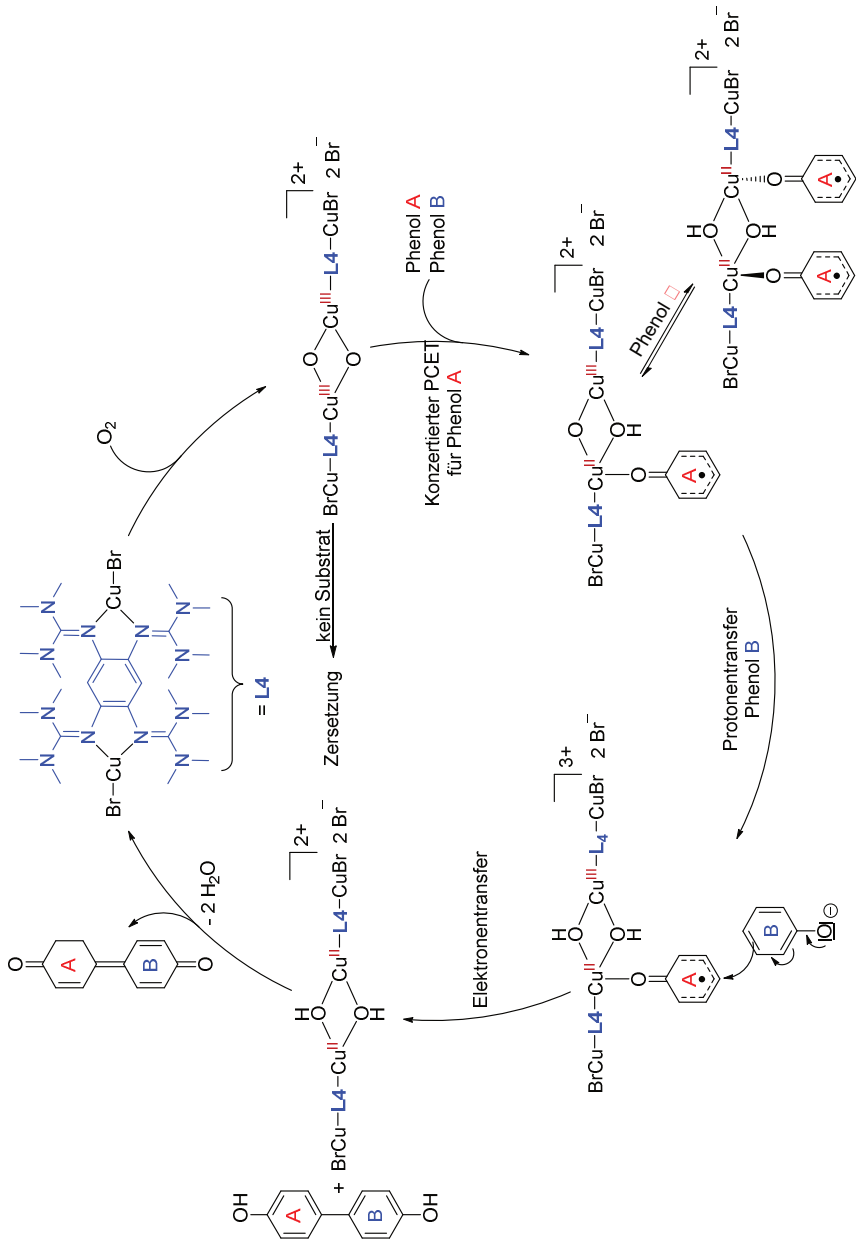
Schema 3.11: Postulierter Kreuzkupplungs-Reaktionspfad, der ohne die Hilfe von HFIP zu hohen Chemoselektivitäten führt.

Weiterhin wurde untersucht, ob der eingangs gebildete Kupfer-Sauerstoff-Komplex des Katalysators $[L4(CuBr)_2]$, oder ein stabileres Produkt zwischen Kupferkomplex und Sauerstoff die aktive Spezies darstellt, die für die hohe Chemoselektivität verantwortlich ist. Hierfür wurde für eine Stunde O_2 bei Raumtemperatur in eine Lösung von $[L4(CuBr)_2]$ in CH_2Cl_2 geleitet und anschließend das entstehende Gemisch dreimal entgast. Nach der Zugabe von einem Äquivalent beider Phenole wurde die Reaktionslösung mit wässriger, zuvor entgasteter, $NaHSO_4$ -Lösung gequenchet und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die 1H -NMR spektroskopische Analyse zeigte mit einer Kreuzkupplungsselektivität von 55 % (Eintrag 10) eine Abnahme der Selektivität um 15 %, im Vergleich zu der direkten Umsetzung der Phenole mit $[L4(CuBr)_2]$ und O_2 (Eintrag 3). Dies deutet auf eine kurzlebige aktive Katalysatorspezies hin, welche für hohe Chemoselektivitäten verantwortlich ist und im Einklang mit der Beobachtung von instabilen Kupfer-Sauerstoffaddukten steht. Die Umsetzung der beiden Phenole nach dem Entgasen der Komplexlösung kann durch eine Reaktion von stöchiometrischen Mengen des oxidierten Liganden $L4^{2+}$, entstanden durch Zersetzung des Kupfer-Sauerstoffkomplexes, mit den Phenolen erfolgt sein (siehe Kapitel 2.2.2).^[63]

3.2.7 Postulierter Reaktionsmechanismus der Phenol Kreuzkupplung mit $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$

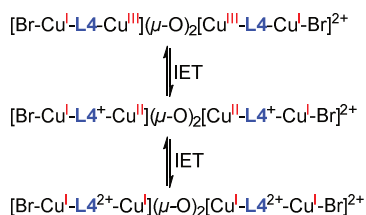
Die gesammelten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass der erste Schritt des Katalysezyklus die schnelle Reaktion von $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ mit Sauerstoff sein muss. Vermutlich wird hierbei ein äußerst reaktiver Cu_2O_2 -Komplex gebildet. Dies steht im Einklang mit vorangehenden Studien über C–C Phenolkupplungen mit Kupfer(I)-Katalysatoren.^[20] Experimente in denen zur Phenolkupplungsreaktion Radikalinhibitoren zugegeben wurden, sind inkonsistent mit der Entstehung freier Radikale im Katalysezyklus. Weiterhin kann die erreichte hohe Chemoselektivität in einer solchen Kreuzkupplung mit freiem Radikal-Radikal Kupplungsmechanismus nicht erklärt werden (siehe auch Kapitel 2.4.1). Dies wurde weiterhin mit dem Radikalstarter Di-*tert*-butyl-peroxid, oder mit der Nutzung von FeCl_3 als Katalysator in CH_2Cl_2 gezeigt. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die Phenoxyradikale, die nach Deprotonierung und Oxidation entstehen, an den Kupfer Komplex gebunden sind. Ein PCET (Protonen gekoppelter Elektronentransfer) Prozess vom Phenol zum Cu_2O_2 -Komplex kann zu einem Phenoxyradikal führen, wie auch bereits von Itoh *et al.* geschlussfolgert wurde,^[20] jedoch muss es an ein Kupferatom gebunden sein. Zusammen mit dem im vorangehenden Kapiteln postulierten Radikal-Anionen Kupplungsszenario (Schema 3.11) kann ein Mechanismus, der mit allen experimentellen Beobachtungen übereinstimmt, postuliert werden (Schema 3.12). Um die erhaltene, höhere Kreuzkupplungsselektivität der Kupfer(I)-Komplexe mit dem Liganden $\mathbf{L4}$ im Vergleich zu $\mathbf{L3}$ herauszuarbeiten, wurden 2 Äquivalente einer Base, NEt_3 (Tabelle 3.4, Eintrag 11) oder Tetramethylguanidin (Eintrag 12) zu dem Phenolgemisch in CH_2Cl_2 gegeben. Anschließend wurden 1 mol% des Katalysators $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ und Sauerstoff unter den zuvor verwendeten Bedingungen zugesetzt. Es zeigte sich, dass in beiden Fällen die Kreuzkupplungsselektivität durch Basenzugabe abnimmt. Mit einer erhaltenen Kreuzkupplungsselektivität von 56 % bzw. 57 % wurde eine ähnliche Chemoselektivität wie mit Katalysator $[\mathbf{L3CuBr}]$ erzielt. Während 2,6-Dimethoxyphenol bereits mit NEt_3 deprotoniert werden kann, wird für 2,6-Di-*tert*-butylphenol eine stärkere Base wie beispielsweise Tetramethylguanidin benötigt. Hieraus lässt sich schließen, dass die Deprotonierung von 2,6-Dimethoxyphenol (Phenol **A**) eine entscheidende Rolle in der Selektivität der Kreuzkupplungsreaktion mit $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ spielt. Findet zuerst der Protonentransfer (wie durch Basenzugabe simuliert) mit anschließendem Elektronentransfer statt, so sinkt die Chemoselektivität. Wie bereits in CV-Studien gezeigt wurde, kann das Phenol aber nicht vor der Deprotonierung oxidiert werden. Demzufolge wird als erster Schritt

ein konzertierter PCET Prozess vermutet, der bevorzugt zu (gebundenen) Phenoxyradikalen von 2,6-Dimethoxyphenol (Phenol **A**) führt. Die Reaktion mit einem weiteren Molekül von Phenol **A** resultiert in der Deprotonierung von Phenol **A**, gekoppelt mit einer schnellen Oxidation ($E_{\text{Ox}}(\text{A}) < E_{\text{Ox}}(\text{B})$) oder einem konzertierten PCET, was eventuell zu einem Kupferkomplex mit zwei gebundenen Phenoxyradikalen führen könnte. Jedoch können die beiden Phenoxyradikale aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung nicht zum Dimer kuppeln. Im Gegensatz hierzu initiiert eine Deprotonierung von Phenol **B** (langsamere Oxidation zu dem entsprechenden Radikal) in der Nähe zum Kupferkomplex mit gebundenem Phenoxyradikal **A** die Kreuzkupplungsreaktion mittels Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus zum Produkt **A–B**. Konsequenterweise führt die Zugabe einer Base (Tetramethylguanidin oder Triethylamin) zu einer Abnahme der Kreuzkupplungsselektivität, da nun stöchiometrische Mengen des deprotonierten Phenols **A** vorliegen und zum Homokupplungsprodukt abreagieren können. In allen vorangehenden Arbeiten ist die bevorzugte Oxidation von Phenol **A** als Hindernis in der Kreuzkupplung von nicht-komplementären Phenolpaaren zu sehen (siehe Kapitel 2.4.1).^[29,30,136,139,142,144,146,185] In diesem Fall scheint genau dies der Grund für die erreichte hohe Selektivität zu sein. Nach dem in Schema 3.12 postulierten Mechanismus sollten komplementäre Phenolpaare, die gewöhnlich hohe Kreuzkupplungsselektivitäten aufzeigen, zu niedrigen Kreuzkupplungsselektivitäten führen. Dies wird im Kapitel 3.2.8 näher am Beispiel von **13** diskutiert.



Schema 3.12: Postulierter Katalysezyklus für die Kreuzkupplungsreaktion der Phenole A und B mit $[L_4(CuBr)_2]$ als Katalysator nach dem Radikal-Anionen Kreuzkupplungsmechanismus.

Der bereits in Schema 3.12 gezeigte Cu_2O_2 -Komplex, welcher vermutlich nach der Umsetzung von $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ mit Sauerstoff entsteht und einen redoxaktiven Liganden trägt, kann mittels intramolekularem Elektronentransfer (IET) vom Liganden auf das Kupferatom mehrere Oxidationsstufen am Metallatom erreichen. Einige mögliche Oxidationszustände sind in Schema 3.13 gezeigt. Die spektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur war aufgrund der hohen Reaktivität und Instabilität des gebildeten Komplexes selbst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich (siehe Kapitel 3.2.5).



Schema 3.13: Drei von mehreren möglichen elektronischen Strukturen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Kupferatoms in einem Cu_2O_2 -Komplex mit dem redoxaktiven Liganden **L4**.

Aus diesem Grund wurde versucht mit Hilfe theoretischer Betrachtungen die Reaktion von $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ mit Sauerstoff besser zu verstehen. Hierfür wurden DFT-Rechnungen mit dem Hybridfunktional TPSSH, welches sich in der Literatur für Cu_2O_2 -Komplexe behauptet,^[174–177] und dem Basissatz def2-SV(P) an zahlreichen Kupfer-Sauerstoffaddukten durchgeführt. Wie bereits in vorherigen Arbeiten für Cu(II)-GFA-Komplexe gezeigt wurde, kann sich die zu untersuchende elektronische Struktur durch Berücksichtigung einer Lösungsmittelkorrektur, z. B. COSMO, ändern.^[189] Zusätzlich weist Komplex $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ zwei Kupfer(I)-Atome auf, welche sicherlich beide Sauerstoff (eventuell in unterschiedlichen Koordinationsmodi) binden und somit eine Vielzahl an Kupfer-Sauerstoffkomplexen in Betracht gezogen werden muss. Bei der Reaktion des zweiten Kupfer Atoms gilt die zuvor getroffene Einschränkung der Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes nicht. Hier kommen zunächst alle in Schema 2.13 gezeigten mononuklearen Spezies in Frage. Prinzipiell ist auch die Bildung von oligomeren Spezies, verbrückt über Sauerstoff (Cu_2O_2 , $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{S}}$, $\text{Cu}_2\text{P}^{\text{E}}$, Cu_3O_2), denkbar. Gegen eine Oligomerisierung spricht jedoch die bereits hohe, zweifach positive Ladung der monomeren Einheit. Weiterhin sollte Komplex $[\text{L4}(\text{CuCH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$ ein besserer Präkursor für eine solche Polymerisation darstellen, zeigt allerdings eine deutlich niedrigere Aktivität in der

Phenolkupplung als $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$, was vermuten lässt, dass Oligomere keine Relevanz im Katalysezyklus haben. Durch die lediglich katalytischen Mengen von Kupferkomplexen ist es wahrscheinlicher, dass der gebildete Cu_2O_2 -Komplex auf ein Phenol trifft und damit abreagiert, als auf einen weiteren Kupferkomplex, um ein Oligomer zu bilden. Trotz des Ausschlusses von Oligomeren als aktive Katalysatorspezies führten die zahlreichen möglichen Strukturvariationen, verbunden mit der großen Anzahl an Atomen (>300), in den DFT-Rechnungen nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen.

3.2.8 Kreuzkupplungsreaktionen

Um den Anwendungsbereich der neuen katalytischen Kreuzkupplungsreaktion zu erproben, wurden weitere nicht komplementäre Phenolpaare (siehe Kapitel 2.4.1) eingesetzt (Tabelle 3.5, Einträge 1-5, $\Delta N = -0.35$ bis -0.52). Zusätzlich zu dem bereits bekannten Dichinon **10**,^[190] wurden die neuen Dichinone **11-14** unter milden Bedingungen (1 mol% Katalysator, 2 h, RT) und ohne das Lösungsmittel HFIP mit hohen Kreuzkupplungsselektivitäten erhalten. Das zusätzlich getestete komplementäre Phenolpaar^[29] (Eintrag 6, $\Delta N = +0.49$) zeigte die niedrigste Kreuzkupplungsselektivität, wie bereits zuvor in der Diskussion des Reaktionsmechanismus vermutet wurde (Kapitel 3.2.7).

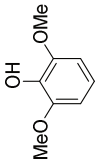
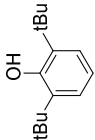
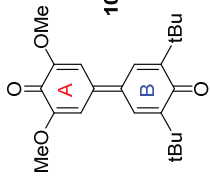
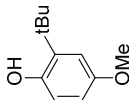
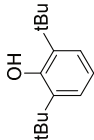
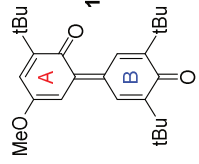
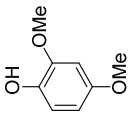
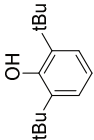
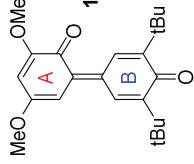
Für Dichinon **12** wurde in Anwesenheit von Säurespuren (z.B. in CDCl_3) eine anschließende Diels-Alder Dimerisierung zu **12_{Dimer}** (Abbildung 3.25) beobachtet. Vermutlich ist Dichinon **12** nicht mit gängigen Kreuzkupplungsmethoden darstellbar, da hierbei das azide Lösungsmittel HFIP benötigt wird, um hohe Kreuzkupplungsselektivitäten zu erzielen. Im Gegensatz hierzu kann Dichinon **12** aufgrund des eingesetzten basischen Guanidin-Liganden in der Reaktionslösung stabilisiert werden.

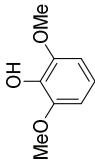
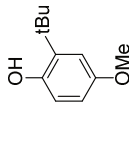
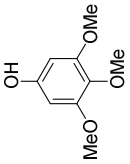
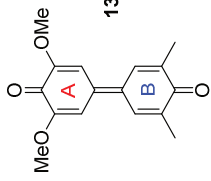
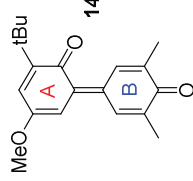
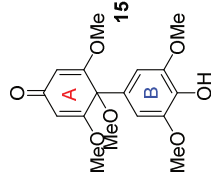
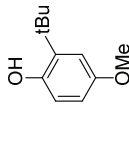
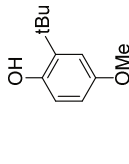
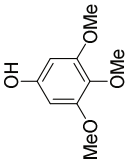
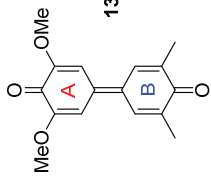
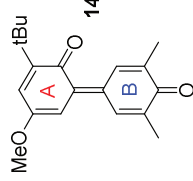
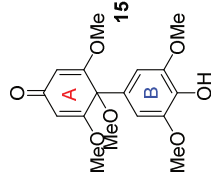
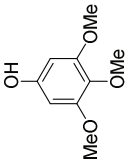
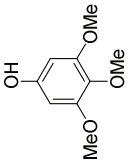
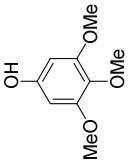
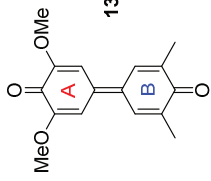
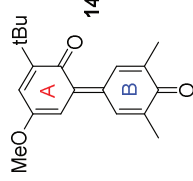
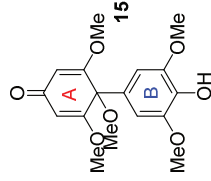
Es ist auffällig, dass die Ausbeuten der beiden Dichinone **13** und **14** niedriger sind als die bestimmten Kreuzkupplungsselektivitäten für die C–C gekuppelten Produkte **13** und **14** selbst. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren der Reaktionslösungen lassen die Bildung von zusätzlichen C–O Kupplungsprodukten vermuten, welche als zusätzliche NMR-Signale neben den bekannten C–C Kupplungsprodukten (Dichinone, Biphenole)^[191] auftreten. Dieses Nebenprodukt, welches nicht näher charakterisiert werden konnte, bildete sich ausschließlich bei der Verwendung von 2,6-Dimethylphenol in der Kreuzkupplungsreaktion. Daher wird

vermutet, dass ein geringer sterischer Anspruch zur Bildung des Nebenproduktes benötigt wird.

Tabelle 3.5: Anwendungsbereich der Kreuzkupplung am Beispiel der Dichinone **10–15**.



| # | Phenol A | Phenol B | Produkt | $\Delta E_{\text{Ox}}^{[a]}$ | $\Delta N^{[b]}$ | Selektivität [%] ^[c] | Ausbeute [%] |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------|
| 1 |  |  |  | 0.52 | -0.35 | 70 | 70 |
| 2 |  |  |  | 0.50 | -0.35 | 80 | 80 |
| 3 |  |  |  | 0.58 | -0.52 | 68 | 68 |

| | | | | | | | | | | |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|----|----|
| 4 |  |  |  |  |  |  | 0.14 | -0.43 | 79 | 45 |
| 5 |  |  |  |  |  |  | 0.12 | -0.43 | 74 | 41 |
| 6 |  |  |  |  |  |  | -0.06 | 0.49 | 47 | 41 |

^[a] Übernommen von Pappo *et al.*: *N* (globale Nukleophilie) mittels DFT Methoden auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau berechnet. Die Energie des HOMO wurde gegen die HOMO Energie von TCE referenziert. $\Delta N = N_{\text{HOMO}} - N_{\text{A}}$. ^[b] Oxidationspotential relativ zu Ag/AgNO₃ in HFIP. ^[c] Kreuzkuppelungsselektivität, bestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie durch die Integration des internen Standards, des Kreuzkuppelungsproduktes und des Homokuppelungsproduktes (siehe Kapitel 3.2.6). Der Durchschnittswert von zwei Experimenten ist angegeben.

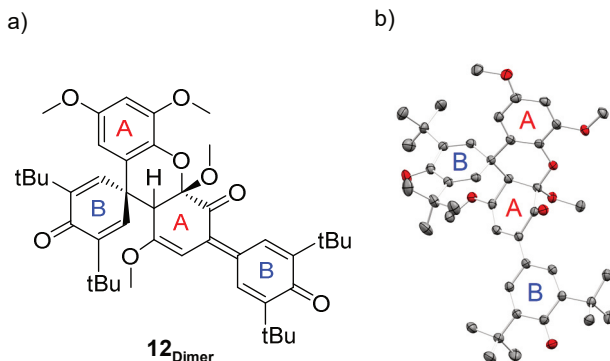


Abbildung 3.25: Illustration der Struktur von 12_{Dimer} in Kristallen, erhalten durch eine gesättigte CDCl_3 -Lösung. a) Lewis Struktur. b) Thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % (C Atome in grau und O Atome in rot dargestellt). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen ist die Reaktion beschränkt auf elektronenreiche Phenole. Bei dem Versuch elektronenärmere Phenole, wie beispielsweise *tert*-Butylphenol, Phenol oder halogenierte Phenole einzusetzen, wurde keinerlei Umsatz des entsprechenden Edukts beobachtet. Möglicherweise ist dies eine Folge der elektronenreichen Liganden, welche das Kupferatom mit zusätzlicher Elektronendichte versorgen. Dies führt auf der einen Seite zu einer schnellen Sauerstoffaktivierung und der effizienten, äußerst wichtigen Deprotonierung der Phenole (siehe Kapitel 3.2.7), allerdings verringert dies auf der anderen Seite die Oxidationsstärke des gebildeten Cu_2O_2 -Komplexes aufgrund der höheren Elektronendichte am Kupferatom (Schema 3.13).

3.3 Neue redoxaktive Liganden für mononukleare Kupferkomplexe

Wie im vorangehenden Kapitel erläutert wurde, eignen sich die eingesetzten redoxaktiven Guanidino-funktionalisierten Aromaten gut als Liganden für binukleare Kupfer(I)-Komplexe zur Sauerstoffaktivierung. Jedoch wird die ohnehin sehr komplexe Aufklärung der katalytisch aktiven Spezies durch die Nutzung von binuklearen Komplexen enorm erschwert. Hierdurch sind unterschiedliche Reaktionen der beiden an den Liganden gebundenen Kupferatome, welche sich zusätzlich durch einen Elektronentransfer gegenseitig beeinflussen können, möglich. Weiterhin ist eine Oligomerisierung der Komplexe, verbrückt durch aktivierte Sauerstoffmoleküle, als wahrscheinlich zu erachten. Diese sollten zwar für die katalytische

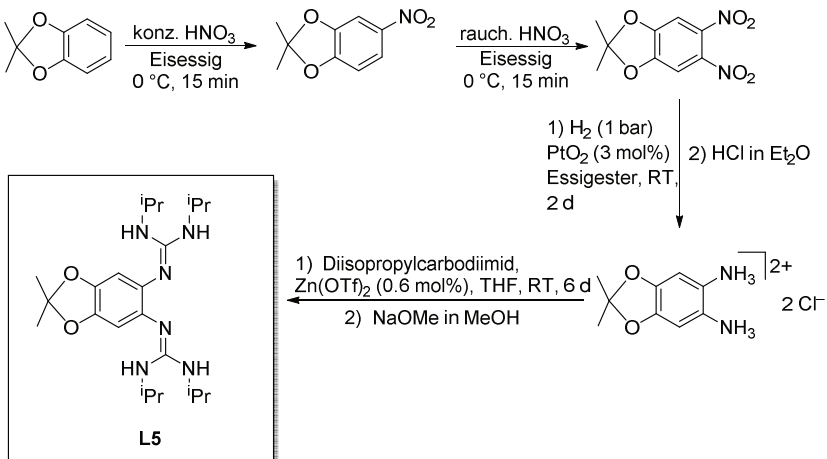
Reaktion eine eher untergeordnete Rolle spielen, erschweren allerdings die Analyse der aktiven Spezies in der Abwesenheit eines Substrats. Weiterhin wird die quantenchemische Betrachtung der aktiven Katalysatorspezies durch die Vielzahl an zu berücksichtigenden Koordinationsmodi an beiden Kupferatomen erschwert.

Trotz der bereits beträchtlichen Bandbreite an Guanidino-funktionalisierten Aromaten,^[43,192] gibt es lediglich wenige (und strukturell sehr ähnliche) Beispiele für GFA Liganden zur Ausbildung mononuklearer Komplexe.^[90,189] Um die Bandbreite an GFA Liganden mit nur einer Koordinationsstelle zu erweitern, wird im Folgenden Kapitel auf die Synthese solch neuartiger Liganden eingegangen.

3.3.1 Synthese und Eigenschaften von 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (L5)

Die vierstufige Synthese von 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (L5, Schema 3.14) startete ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,2-Dimethyl-[1,3]-benzodioxol. Die literaturbekannte zweistufige Nitrierung gelang selektiv und in guten Ausbeuten (>90 %).^[193] Die bereits berichtete Hydrierung mittels Platinkatalysator unter einer Wasserstoffatmosphäre gelang ebenfalls.^[193] Hierbei wurde aufgrund der Luftempfindlichkeit des resultierenden Dihydrochlorid-Amins die Ausbeute nicht bestimmt. Im Arbeitskreis Himmel gelang die Einführung einer Diisopropylguanidino-Gruppe bereits durch die Zugabe von Diisopropylcarbodiimid zu 1,2,4,5-Benzoltetraamin-tetrahydrochlorid in der Anwesenheit von katalytischen Mengen an $Zn(OTf)_2$.^[69] Die Darstellung von L5 erfolgte unter analogen Reaktionsbedingungen. Nach Zugabe einer Natriummethanolat-Lösung in MeOH und dem Waschen mit Wasser und Hexan konnte der Ligand in einer Ausbeute von 66 % als beiger Feststoff isoliert werden.

Im 1H -NMR Spektrum zeigen sowohl die N-H Protonen, als auch die aromatischen Protonen sowie die C-H Protonen des tertiären Kohlenstoffatoms der Isopropylgruppe eine deutliche Verbreiterung der Signale. Dementsprechend sind lediglich die Protonen der Methylgruppen als scharfe Signale zu identifizieren. Alle Signalverbreiterungen bis auf die der aromatischen Protonen sind auch im analogen vierfachsubstituierten Molekül 1,2,4,5-Tetrakis-(diisopropylguanidino)benzol zu beobachten und vermutlich auf dynamische Effekte der Guanidino-Gruppen zurückzuführen.^[69,194]



Schema 3.14: Darstellung von 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (**L5**).

Eine mögliche Erklärung für die zusätzliche Signalverbreiterung der aromatischen Protonen in **L5** könnten intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N-H und Sauerstoffatom der Benzodioxol-Gruppe sein. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Sauerstoffatom, welches direkt an den Aromaten gebunden ist, könnte die chemische Verschiebung des aromatischen Protons variieren, was in Folge dessen in einer Signalverbreiterung resultiert. Farblose Kristalle, tauglich zur Einkristallstrukturanalyse, konnten aus einer gesättigten Acetonitril Lösung erhalten werden. Die erhaltene Festkörperstruktur ist in Abbildung 3.26 dargestellt. Alle Bindungslängen des neutralen Liganden liegen im erwarteten Bereich.^[69,90]

Der Verdacht der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erhärtet sich bei der Betrachtung von mehreren Molekülen **L5** in der Kristallstruktur (Abbildung 3.27). Da die genaue Position der Wasserstoffatome nicht experimentell ermittelt wurde, sind diese nicht dargestellt. Der Donor-Akzeptor Abstand ($\text{N5}\cdots\text{O1}$) für die $\text{N5}\cdots\text{O1}$ Wasserstoffbrücke beträgt 3.213 Å und liegt somit im Bereich für mäßig starke, meist elektrostatische Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Dissoziationsenergie von etwa 16-60 kJ mol^{-1} .^[195]

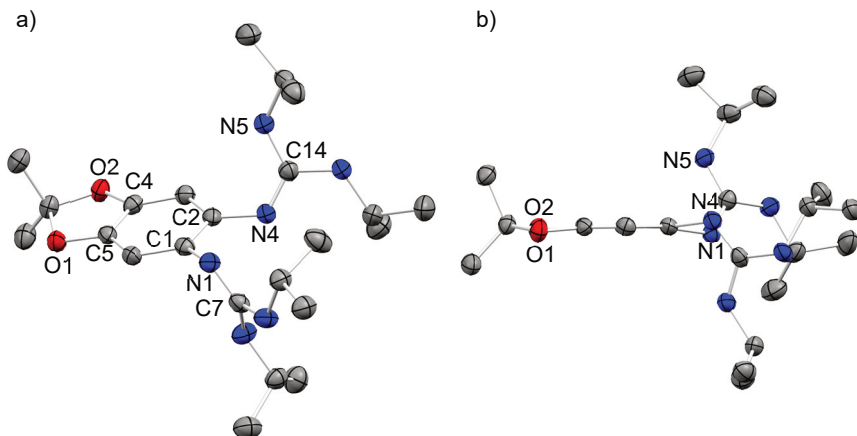


Abbildung 3.26: Visualisierung der Festkörperstruktur von **L5** in Kristallen, erhalten aus einer gesättigte CH_3CN Lösung (N Atome in blau, O Atome in rot und C Atome in grau dargestellt). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. a) Seitliche Sicht auf die aromatische Ebene; b) Sicht entlang der aromatischen Ebene. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2 1.414(2), C1-N1 1.420(2), C2-N4 1.407(2), N1-C7 1.295(2), N4-C14 1.291(2), C4-O2 1.384(2), C5-O1 1.388(2).

Um den neu dargestellten Liganden **L5** auf seine Redox Eigenschaften zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Abbildung 3.28 zeigt das Cyclovoltammogramm von **L5** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, sowie den Vergleich zwischen **L5** und 1,2,4,5-Tetrakis-(diisopropylguanidino)benzol (**XXII**)^[69]. Bei der Variation der Vorschubgeschwindigkeit sind keine Anzeichen eines irreversiblen Zersetzungsprozesses zu beobachten. Für eine klassische, reversible Oxidation von **L5** liegen jedoch die Potentiale der Oxidations- ($E_{ox}(1) = 0.22 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$) und Reduktionswelle ($E_{red}(1) = -0.57 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$) deutlich zu weit auseinander.^[196] Diese Differenz könnte auf die bereits beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sein, welche sich im Falle einer Oxidation von **L5** noch weiter verstärken. Hierbei wird die positive Ladung im Guanidin stabilisiert, wodurch die N-H Bindung geschwächt und somit ihre Wasserstoffbrückendonorfähigkeit verstärkt wird.

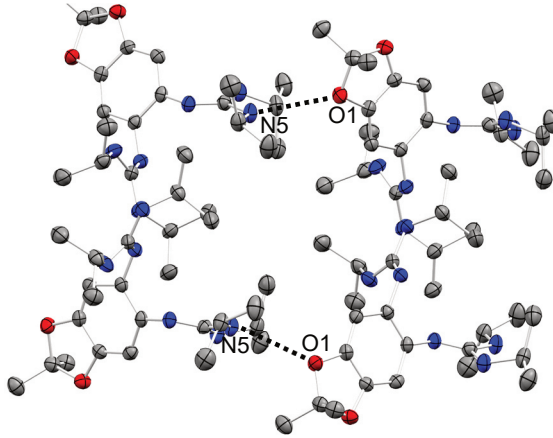


Abbildung 3.27: Visualisierung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ($N5 \cdots O1$ 3.213 Å) in der Festkörperstruktur von **L5** in Kristallen, erhalten durch eine gesättigte CH_3CN Lösung (N Atome in blau, O Atome in rot und C Atome in grau dargestellt). Da die genaue Position der Wasserstoffatome nicht experimentell ermittelt wurde, sind diese nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

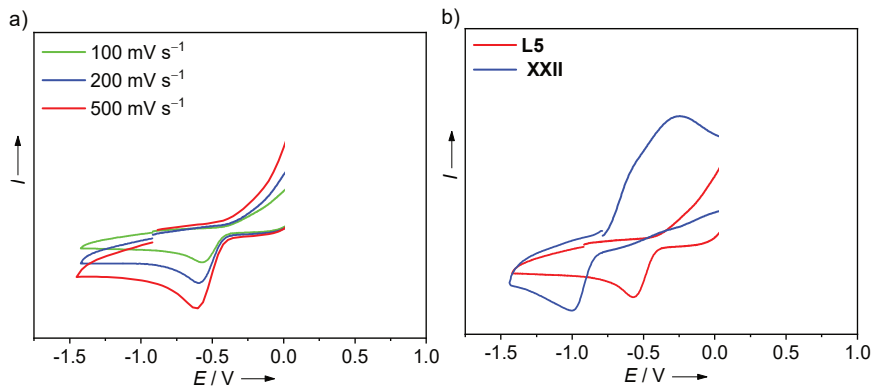


Abbildung 3.28: Vergleich der CV-Kurven von **L5** a) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten; b) mit 1,2,4,5-Tetrakis-(diisopropylguanidino)-benzol (**XXII**), gemessen mit 100 mV s^{-1} . Potentiale relativ zu Fc^+/Fc , aufgenommen mit ${}^tBu_4N(PF_6)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 .

Im Vergleich zu **L5** zeigt **XXII** je zwei Oxidations- und Reduktionsprozesse. Der erste Oxidationsprozess liegt mit $E_{ox}(1) = -0.26$ V (vs. Fc^+/Fc) im Vergleich zu **L5** bei niedrigerem Potential, was durch die zwei zusätzlichen Guanidin-Substituenten und der damit einhergehenden erhöhten Elektronendonator-Stärke erklärt werden kann. Die breite Oxidationswelle ist vermutlich ebenfalls auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Die bei $E_{red}(1) = -0.99$ V (vs. Fc^+/Fc) zu erkennende Reduktionswelle liegt genau im Bereich der Reduktion von gelöstem Sauerstoff in CH_2Cl_2 . Hier bleibt ungeklärt, ob dieser Reduktionsprozess zu **XXII** gehört und somit eine Quasireversibilität möglich ist, oder ob es sich tatsächlich um die Reduktion von O_2 handelt. Durch eine weitere Erhöhung des angelegten Potentials auf bis zu 1.28 V (vs. Fc^+/Fc) lassen sich noch zwei weitere Oxidationsprozesse bei $E_{ox}(2) = 0.60$ V (vs. Fc^+/Fc) und $E_{ox}(3) = 0.96$ V (vs. Fc^+/Fc) erkennen (nicht dargestellt). Jedoch werden keine zusätzlichen Reduktionsprozesse beobachtet was auf eine Zersetzung von **L5** hinweist.

Um im weiteren Verlauf eine Oxidation von **L5** bei der Umsetzung von entsprechenden Kupfer(I)-Komplexen mit Sauerstoff erkennen zu können, wurden spektroelektrochemische Messungen durchgeführt (Abbildung 3.29). Hierbei wird **L5** elektrochemisch oxidiert und dabei die Änderung der optischen Eigenschaften UV/Vis-spektroskopisch detektiert.

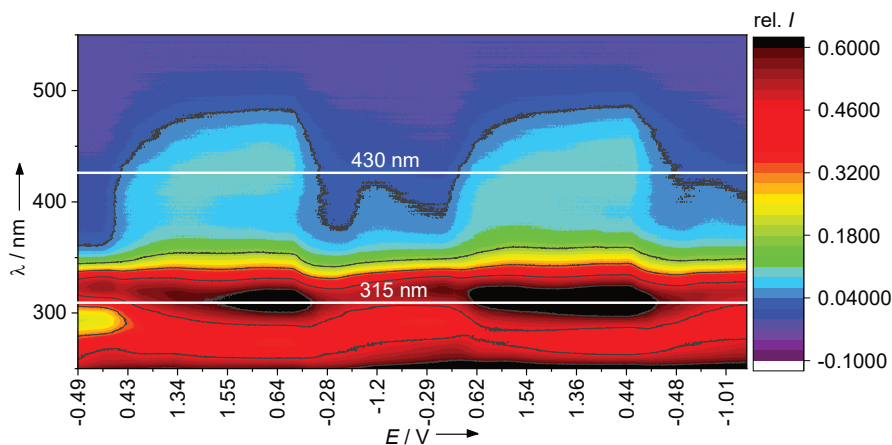


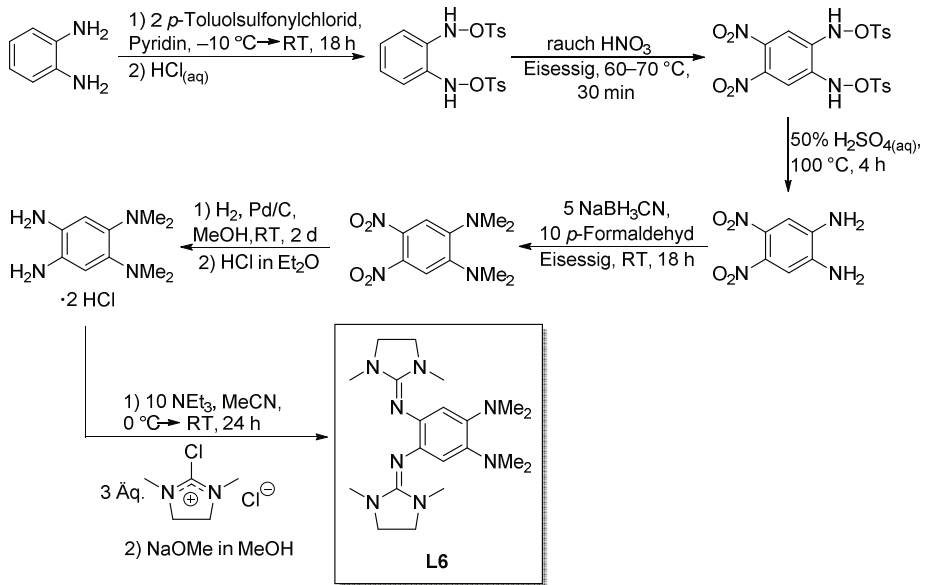
Abbildung 3.29: Verlauf der spektroelektrochemischen Messung von **L5** mit zwei Durchläufen. Potentiale relativ zu pseudo $Ag/AgCl$, aufgenommen mit $nBu_4N(PF_6)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 .

Bei einem angelegten Potential von ca. 0.24 V (vs. pseudo Ag/AgCl) ist die Entwicklung einer breiten Bande im sichtbaren Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei 430 nm zu erkennen, was dem ersten Oxidationsprozess im Cyclovoltammogramm zuzuordnen ist. Bei einer weiteren Erhöhung des Potentials sind im CV-Spektrum irreversible Oxidationsprozesse zu finden. Diese äußern sich während der spektroelektrochemischen Messung durch die Entstehung einer zusätzlichen Bande im UV/Vis-Spektrum bei 315 nm.

3.3.2 Synthese und Eigenschaften von 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzol (L6)

Die sechsstufige Synthese von 4,5-Bis-(dimethyl-ethylen-guanidino)-1,2-bis(dimethylamino)benzol (**L6**, Schema 3.15) gelang ausgehend von *o*-Phenylendiamin. Im ersten Schritt wurde zunächst die Tosyl-Schutzgruppe durch das Umsetzen mit zwei Äquivalenten *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin mit anschließender salzsaurer wässriger Aufarbeitung eingeführt. Die Reaktion gelang, wie auch bereits aus der Literatur bekannt, in sehr guten Ausbeuten (>90 %).^[197] Mit geschützten Diaminogruppen konnte nun eine zweifache Nitrierung in 1 und 2 Position, durch das Umsetzen mit rauchender Salpetersäure erzielt werden. Wie bereits von Cheesemann *et al.* berichtet wurden, ist hierbei eine exakte Temperaturkontrolle notwendig.^[198] Die Zusammengabe der Reaktanden erfolgte bei 60 °C. Anschließend muss die Temperatur unter 65 °C gehalten werden bis die initial-Reaktion abgeschlossen ist, was an einem Erstarren des Reaktionsgemisches zu erkennen ist. Nun muss die Reaktionstemperatur für weitere 30 Minuten auf möglichst genau 70 °C gehalten werden, um eine selektive Nitrierung mit einer Ausbeute von 70-80 % zu erzielen. Weiterhin gelang die Entschützung der Diaminogruppen, durch das Umsetzen mit halbkonzentrierter Schwefelsäure bei 100 °C für 4 h, in mäßigen Ausbeuten von etwa 40 %.^[198] Wie bereits berichtet wurde,^[199] kann durch die anschließende Umsetzen mit Natriumcyanoborhydrid und Paraformaldehyd in Essigsäure 1,2-Bis-(dimethylamino)-4,5-dinitrobenzol in guten Ausbeuten von etwa 80 % isoliert werden. Hierbei ist zwingend auf eine langsame Zugabe von Natriumcyanoborhydrid zu dem Reaktionsgemisch zu achten, um trotz der stark exothermen Reaktion die Temperatur niedrig zu halten. Ein Kühlen des Reaktionsgemisches unter Raumtemperatur sollte vermieden werden, da sonst das zugegebene Natriumcyanoborhydrid

nicht abreagiert und es plötzlich zu einem explosionsartigen Start der Reaktion kommen kann.



Schema 3.15: Darstellung von 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzol (**L6**).

Bei der anschließenden Hydrierung zu Tetramethylbenzol-1,2,4,5-tetraamindihydrochlorid wurde sich an einer bereits bekannten Synthesevorschrift orientiert.^[199] Die Nutzung von Pd/C als Katalysator unter einer Wasserstoffatmosphäre führte zum gewünschten Diamin, welches mit HCl in Et_2O versetzt wurde, um die Luftempfindlichkeit des freien Amins zu reduzieren. Die anschließende Guanidinylierung erfolgte mittels bereits etablierter Methoden des Arbeitskreises Himmel durch die Umsetzung mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazoliumchlorid in der Anwesenheit der Hilfsbase Triethylamin. Nach anschließender Zugabe von NaOMe in MeOH, dem Waschen mit Wasser und einer Umkristallisation aus CH_3CN wurde **L6** als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 63 % (über zwei Schritte) erhalten. Farblose Kristalle konnten aus einer gesättigten Acetonitril Lösung erhalten werden. In der hieraus erhaltene Festkörperstruktur (Abbildung 3.30) sind zwei Moleküle **L6** pro

Elementarzelle enthalten. Alle Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für den neutralen Liganden **L6**, wie aus einem Vergleich mit **L5** sowie der Literatur hervorgeht.^[90]

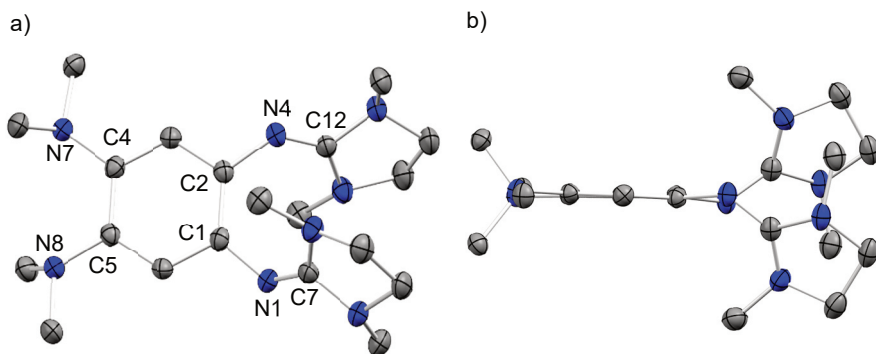


Abbildung 3.30: Visualisierung der Festkörperstruktur von **L6** in Kristallen, erhalten durch eine gesättigte CH_3CN Lösung (N Atome in blau und C Atome in grau dargestellt). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. a) Sicht senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Sicht entlang der aromatischen Ebene. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es ist lediglich eines der beiden Moleküle in der Elementarzelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen eines ausgewählten Moleküls in der Elementarzelle (in Å): C1-C2 1.409(2), C1-N1 / C2-N4 1.409(2), N1-C7 / N4-C12 1.279(2), C4-N7 / C5-N8 1.432(2).

Auch **L6** wurde auf seine Redox Eigenschaften hin untersucht. Die Cyclovoltammogramme, aufgenommen in CH_2Cl_2 mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (Abbildung 3.31), zeigen einen vollständig reversiblen $2 e^-$ Redoxprozess ($E_{ox} = -0.48 \text{ V}$, $E_{red} = -0.56 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc) mit $E_{1/2} = -0.52 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc). Um die experimentell beobachteten Redox Eigenschaften besser einordnen zu können, ist in Schema 3.16 ein Vergleich mit bereits bekannten redoxaktiven Liganden dargestellt. Die beiden Liganden mit je einer Koordinationstasche (**VII** und **IX**) zeigen in einer CH_2Cl_2 Lösung jeweils zwei $1 e^-$ Redoxprozesse bei -0.33 V und -0.18 V (vs. Fc^+/Fc) für **VII** bzw. -0.46 V und -0.33 V (vs. Fc^+/Fc) für **IX**.^[90] Im Vergleich hierzu ist **L6** mit $E_{1/2} = -0.52 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc ein stärkerer Elektronendonator und unterscheidet sich zudem durch die simultane Abgabe von zwei Elektronen. Erst durch die Nutzung eines Lösungsmittels mit höherer Polarität (z.B. Acetonitril) ist für **VII** und **IX** keine Unterscheidung der einzelnen Einelektronenprozesse mehr möglich.^[200] Für den stärkeren Elektronendonator **L4**, welcher zwei Koordinationstaschen

aufweist, ist ebenfalls ein $2 e^-$ Redoxprozess $E_{1/2} = -0.67 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc) zu beobachten.^[182] Dementsprechend wird auch hier ein Elektron pro Koordinationsstelle zur Verfügung gestellt. Erst bei deutlich höheren Potentialen $E_{\text{ox}}(2) = +0.83 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc) wäre die Abgabe eines weiteren Elektrons möglich.^[182] Die Elektronendonorstärke des neu dargestellten Liganden **L6** liegt also zwischen dem von **IX** und **L4**.

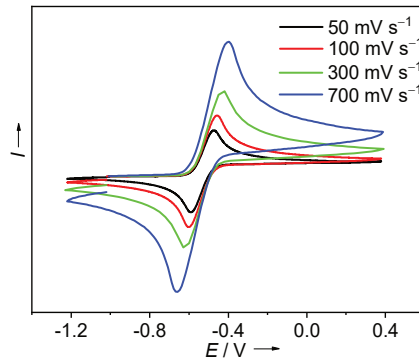
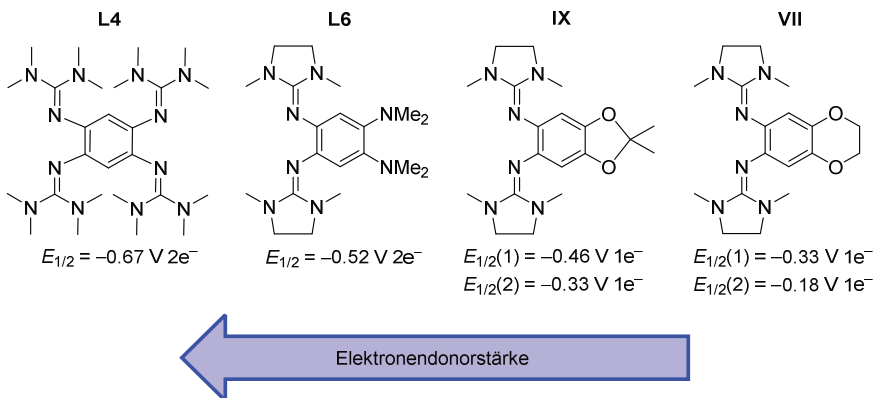
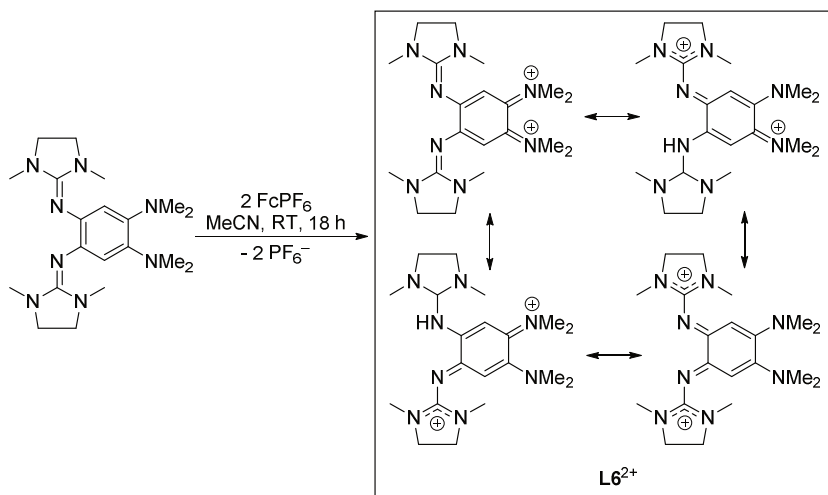


Abbildung 3.31: Vergleich der CV-Kurven von **L6** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Potentiale relativ zu Fc^+/Fc , aufgenommen mit ${}^t\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 .



Schema 3.16: Vergleich einer Auswahl von redoxaktiven Liganden mit **L6**. Angegebene Redoxpotentiale gemessen in CH_2Cl_2 -Lösung mit ${}^t\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ als Leitsalz und referenziert gegen Fc^+/Fc .

Die Darstellung des zweifach oxidierten Liganden $L6^{2+}$ gelang durch die Umsetzung von **L6** mit zwei Äquivalenten $FcPF_6$ in Acetonitril bei Raumtemperatur (Schema 3.17). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck, dem Waschen mit Et_2O und Umkristallisieren aus Aceton konnte $L6(PF_6)_2$ in Form tiefgrüner Kristalle in einer Ausbeute von 74 % isoliert werden. Wie erwartet sind durch die Oxidation alle Signale des 1H -NMR Spektrums im Vergleich zu dem neutralen Liganden tieffeldverschoben. In der erhaltenen Festkörperstruktur von $L6(PF_6)_2$ (Abbildung 3.32) ist eine typische Aufweitung des C1-C2 Abstandes von 1.409(2) auf 1.512(2) Å und somit die Auflösung der Aromatizität durch die Oxidation zu erkennen. Weiterhin ist eine starke Verkürzung des C4-N7/C5-N8 Abstandes von 1.432(2) Å auf 1.339(2)/1.333(2) Å zu beobachten, was auf eine Delokalisierung der Ladung auf die Dimethylaminogruppen zurückzuführen ist. Hieraus resultiert vermutlich auch die Verzerrung des aromatischen Rückgrats (Abbildung 3.32b) zwischen der C2/C3/C4 und C5/C6/C1 Ebene von 15.2° was auch bereits bei 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol beobachtet wurde.^[201] Im Gegensatz hierzu ist in **VII** und **IX** weder eine Verzerrung der aromatischen Ebene, noch eine drastische Verkürzung der C-O Bindungen im Verlaufe der Oxidation zu erkennen. Dies ist mit einer stärkeren mesomeren Delokalisierung der positiven Ladung im Falle von $L6(PF_6)_2$ gegenüber **VII** und **IX** zu erklären.



Schema 3.17: Oxidation von **L6** mit $FcPF_6$ und Veranschaulichung der mesomeren Grenzstrukturen von $L6(PF_6)_2$.

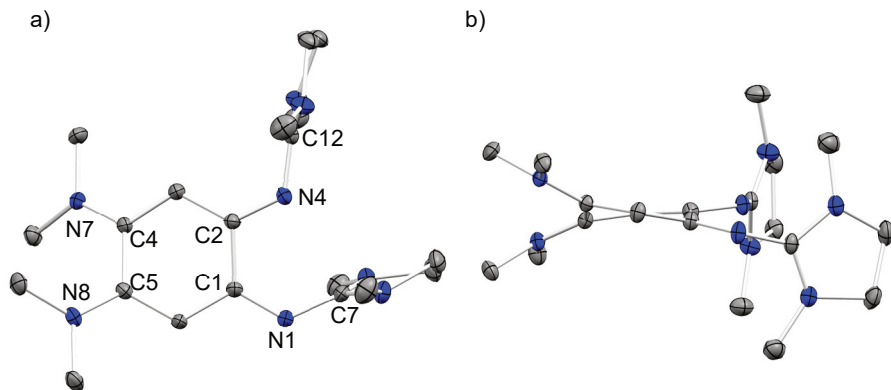


Abbildung 3.32: Visualisierung der Festkörperstruktur von $L6(PF_6)_2$ in Kristallen, erhalten durch eine Aceton/Et₂O Lösung (N Atome in blau und C Atome in grau dargestellt). Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. a) Sicht senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Sicht entlang der aromatischen Ebene. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2 1.512(2), C4-C5 1.507(2), C1-N1 1.300(2), C2-N4 1.310(2), N1-C7 1.357(2), N4-C12 1.354(2), C4-N7 1.333(2), C5-N8 1.339(2).

Nachdem die zweifach oxidierte Form von **L6** vollständig isoliert und die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse erfolgreich charakterisiert wurde, konnte nun untersucht werden, ob die Bildung der einfach oxidierten Form ($L6^+$) durch eine Synproportionierung möglich ist. Hierfür wurden die UV/Vis-Spektren eines 1:1 Gemisches von **L6** und $L6(PF_6)_2$ in CH_3CN sowie der Ausgangsverbindungen **L6** und $L6(PF_6)_2$ verglichen (Abbildung 3.33). Für die farblose Lösung von **L6** in CH_3CN ist eine charakteristische UV/Vis-Absorptionsbande bei 330 nm ($\epsilon = 7440 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu sehen, während für die dunkelgrüne Lösung von $L6(PF_6)_2$ in CH_3CN zwei sehr intensive Banden bei 418 nm ($\epsilon = 28500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 271 nm ($\epsilon = 20100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie eine schwache Absorptionsbande bei 588 nm ($\epsilon = 1320 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen sind. Es lässt sich also einfach zwischen den beiden Oxidationszuständen unterscheiden. Für die einfach oxidierte Form ist eine Änderung der Bandenlage zu erwarten, welche jedoch bei der Zusammengabe von je einem Äquivalent **L6** und $L6(PF_6)_2$ in CH_3CN nicht beobachtet wurde. Vielmehr entspricht das erhaltene UV/Vis Spektrum einer einfachen Addition der beiden Einzelspektren. Der ermittelte Extinktionskoeffizient der Bande bei 418 nm entspricht mit $\epsilon = 29200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im

Rahmen der Fehlergenauigkeit dem von $\text{L6}(\text{PF}_6)_2$. Lediglich die Bande bei 588 nm ist leicht rotverschoben zu 608 nm und weist eine zu hohe Extinktion auf. Die Zugabe von 0.25 und 0.5 Äquivalenten $\text{L6}(\text{PF}_6)_2$ zu L6 zeigte jedoch ein nicht lineares Verhalten dieser Bande. Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass keine Synproportionierungsreaktion stattgefunden hat. Es liegt also $\text{L6}(\text{PF}_6)_2$ neben L6 stabil vor, ohne zu $\text{L6}(\text{PF}_6)$ zu reagieren.

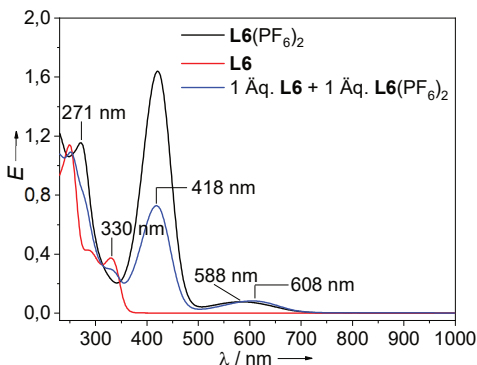


Abbildung 3.33: Vergleich der UV/Vis-Spektren von $\text{L6}(\text{PF}_6)_2$ (5.75×10^{-5} M), L6 (5.00×10^{-5} M) sowie eines 1:1 Gemisches von $\text{L6}(\text{PF}_6)_2$ (2.50×10^{-5} M) und L6 (2.50×10^{-5} M) in CH_3CN -Lösung.

3.3.3 Darstellung von $[(\text{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten L6 mit einem Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ in Et_2O für zwei Tage bei Raumtemperatur resultierte in einer farblosen Reaktionslösung mit einem tiefgrünen Niederschlag. Dieser wurde mittels Filtration abgetrennt und mit Et_2O gewaschen. Nach dem erneuten Lösen des Rückstandes in THF und dem Übersichten mit Hexan wurden farblose Kristalle sowie ein grüner Feststoff erhalten. In der Festkörperstruktur (Abbildung 3.34), erhalten durch eine Einkristallstrukturanalyse der farblosen Kristalle, ist die Koordination von zwei Liganden L6 an ein Kupferatom zu erkennen. Jedoch handelt es sich hierbei nicht wie erwartet um ein Kupfer(II), sondern um ein Kupfer(I)-Atom wie die (verzerrt) tetraedrische Koordinationsgeometrie ($\text{N1-Cu1-N12 } 123.0^\circ / \text{N4-Cu1-N9 } 128.2^\circ$) welche, typisch für Kupfer(I)-Komplexe ist, sowie die Anwesenheit von lediglich einem BF_4^- -Anion pro Molekül belegen. Weiterhin hat keine Oxidation der beiden Liganden stattgefunden, wie anhand der farblosen Kristalle (oxidiert: grün) sowie dem Vergleich der

Bindungslängen von der Festkörperstruktur von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ (C1-C2 1.391(3) Å) mit $\mathbf{L6}$ (1.409(2) Å) zu entnehmen ist. Dementsprechend ist zu vermuten, dass es zu einer Disproportionierungsreaktion gekommen ist und es sich bei dem grünen Rückstand um den zweifach oxidierten Liganden handelt. Dieses Ergebnis deckt sich zudem mit dem zuvor beobachteten Ausbleiben der Synproportionierung bei der Zusammengabe von $\mathbf{L6}(\text{PF}_6)_2$ mit $\mathbf{L6}$ und unterstreicht somit erneut die bevorzugte Abgabe von zwei Elektronen. Im Kontrast hierzu stehen die beiden literaturbekannten Komplexe $[(\mathbf{VII})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)_2$ und $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)_2$, welche unter analogen Synthesebedingungen zugänglich sind und eine temperaturabhängige Valenztautomerie zwischen Kupfer(I)/Ligand⁺ und Kupfer(II)/Ligand⁰ zeigen.^[91]

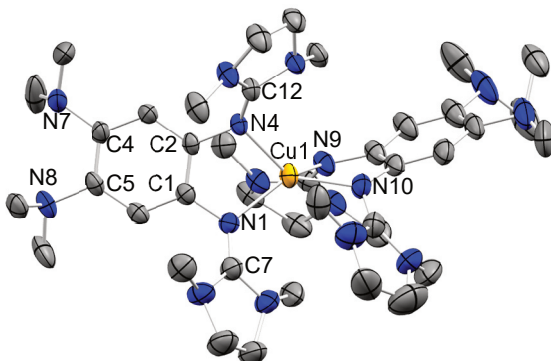
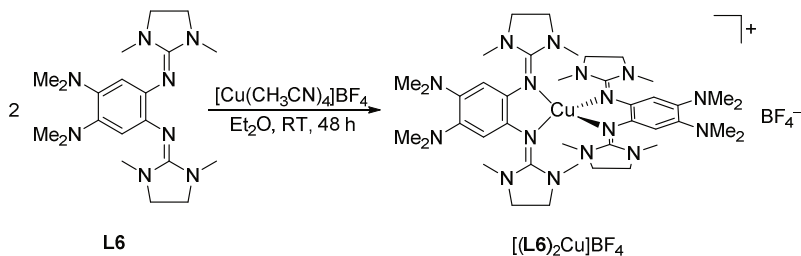


Abbildung 3.34: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ in Kristallen, erhalten durch eine THF/Hexan Lösung (N Atome in blau, C Atome in grau und Cu Atome in orange dargestellt). Wasserstoffatome, Gegenionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Es ist lediglich eines der beiden Moleküle in der Elementarzelle dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1-C2 1.391(3), C4-C5 1.412(4), C1-N1 1.421(3), C2-N4 1.411(3), N1-C7 1.295(3), N4-C12 1.301(3), C4-N7 1.426(3), C5-N8 1.433(3), N1-Cu1 2.069(2), N4-Cu4 2.084(2), N9-Cu1 2.138(2), N12-Cu1 2.039(2), $\angle(\text{N1-Cu1-N4-N9-Cu1-N12})$ 89.0, $\angle(\text{N1-Cu1-N12})$ 123.0, $\angle(\text{N4-Cu1-N9})$ 128.2.

Die gezielte Darstellung von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ gelang durch die Umsetzung von $\mathbf{L6}$ mit zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (Schema 3.18). Der farblose, luftempfindliche Feststoff konnte nach dem Waschen mit Et_2O in einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.



Schema 3.18: Darstellung von $[(\text{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung wurde die schrittweise Oxidation der Verbindung $[(\text{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ durch die Zugabe von FcPF_6 UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 3.35). Sowohl nach der Zugabe von einem Äquivalenten als auch zwei Äquivalenten FcPF_6 wurde die Entwicklung einer starken Absorptionsbande bei 418 nm ($\varepsilon = 32800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie die einer schwachen Bande bei 595 nm ($\varepsilon = 4200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet.

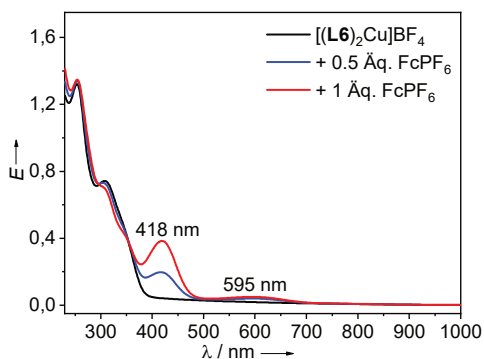


Abbildung 3.35: UV/Vis spektroskopische Verfolgung der Oxidation einer $[(\text{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ Lösung ($2.38 \times 10^{-5} \text{ M}$) mit einer FcPF_6 Lösung in CH_3CN .

Aufgrund der Bandenlage sowie des Extinktionskoeffizienten, welcher im Bereich des zweifach oxidierten Liganden liegt, ist auch hier von der Bildung von L6^{2+} und nicht von der Bildung eines Kupfer(II)-Komplexes bzw. des einfach oxidierten Liganden auszugehen. Diese Annahme wurde mit Hilfe von EPR-Messungen durch die Abwesenheit eines Kupfer(II) bzw. Ligand zentrierten Radikals sowohl in THF als auch CH_3CN -Lösung bestätigt.

Um weitere Klarheit zu schaffen wurden cyclovoltammetrische Messungen von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ durchgeführt (Abbildung 3.36). Im CV-Spektrum, aufgenommen in CH_3CN -Lösung, sind zwei dicht beieinanderliegende Ein-Elektronen-Übergänge ($E_{1/2}(1) = -0.26 \text{ V}$ ($1e^-$); $E_{1/2}(2) = -0.17 \text{ V}$ ($1e^-$) vs. Fc^+/Fc) zu beobachten. Diese Zwei-Elektronen-Oxidation sind vermutlich dem Liganden zuzuordnen. Sowohl die Aufspaltung zu zwei Ein-Elektronen-Schritten, als auch die Verschiebung zu höheren Potentialen im Vergleich zum freien Liganden $\mathbf{L6}$ kann durch die Koordination des elektronenziehenden Kupferatoms begründet werden.^[200] Eine einfache Oxidation des Liganden im Kupferkomplex sollte somit theoretisch möglich sein, ist praktisch allerdings aufgrund der dicht beieinanderliegenden Oxidationspotentiale äußerst schwierig umzusetzen.

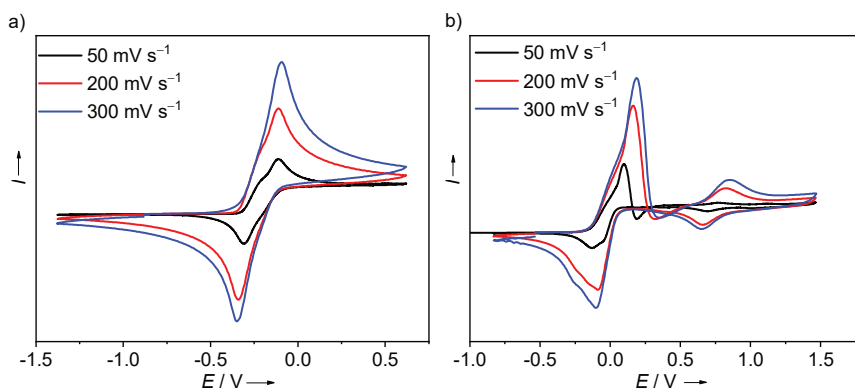


Abbildung 3.36: Vergleich der CV-Kurven von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. a) In CH_3CN -Lösung; b) in CH_2Cl_2 -Lösung. Aufgenommen mit $t\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ als Leitsalz. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Im Cyclovoltammogramm, aufgenommen in CH_2Cl_2 Lösung, ist neben der dem Liganden zugeordneten zwei $1 e^-$ Redoxschritte $E_{1/2}(1) = -0.07 \text{ V}$ ($1e^-$) und $E_{1/2}(2) = 0.02 \text{ V}$ ($1e^-$) vs. (Fc^+/Fc) ein zusätzlicher $1 e^-$ Redoxschritt $E_{1/2}(3) = 0.74 \text{ V}$ ($1e^-$) vs. (Fc^+/Fc) bei deutlich höherem Potential zu beobachten, welcher in CH_3CN -Lösung auch durch Anlegen einer höheren Spannung von bis zu 1.5 V nicht beobachtet wurde. Ein bei ähnlichem Potential detektierter Redoxprozess ($E_{1/2}$ ca. 0.5 V vs. Fc^+/Fc ; nur teilweise reversibel) wurde dem kupferbasierten Übergang $[\text{IX}^{2+}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2)]^{2+}/[\text{IX}^{2+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2)]^+$ zugeordnet.^[200] Dementsprechend ist zu vermuten, dass es sich hierbei ebenfalls um einen kupferbasierten

Redoxprozess handelt. Da dieser ausschließlich im Lösungsmittel CH_2Cl_2 zu beobachten ist, kann eine Beteiligung des Lösungsmittels in Form einer Chlorid-Abgabe an das Kupferzentrum vermutet werden. Alle in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse sprechen gegen eine mögliche Valenztautomerie des homoleptischen Kupferkomplexes mit dem Liganden **L6** und sind vermutlich auf die leichte, simultane Abgabe von zwei Elektronen zurückzuführen.

3.3.4 Darstellung von $[(\text{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$

Nach dem Umsetzen von zwei Äquivalenten **L5** mit einem Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in CH_3CN für 2 h und dem anschließenden Übersichten mit Et_2O wurden farblose Kristalle erhalten, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Die erhaltene Festkörperstruktur (Abbildung 3.37) zeigt überraschenderweise einen binuklearen Kupferkomplex mit einem 1:1 Kupfer zu Ligand Verhältnis, obwohl zwei Äquivalente des Liganden eingesetzt wurden und dementsprechend ein homoleptischer 2:1 Komplex analog zu $[(\text{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ erwarten gewesen wäre. Vermutlich führten der geringere sterische Anspruch der Guanidino-Gruppen, sowie die Flexibilität des N-H Protons zu einer bevorzugten Bildung des Dimers. Die Kupfer(I)-Atome sind annähernd linear (N1-Cu1-N10 175.8°) an die Imin-Stickstoffatome koordiniert und verbrücken somit zwei Liganden zu dem binuklearen Komplex. Der Abstand zwischen den Kupferatomen $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ liegt mit $2.750(1) \text{ \AA}$ knapp unter dem zweifachen Van-der-Waals Radius (2.80 \AA), wodurch eine Bindung zwischen den beiden Kupferatomen denkbar wäre. Die $\text{Cu-N}_{\text{Imin}}$ Bindungslängen liegen mit $1.880(4)$ - $1.889(4) \text{ \AA}$ im Bereich von linear koordinierten Kupfer(I)-Atomen an Guanidine.^[53,202]

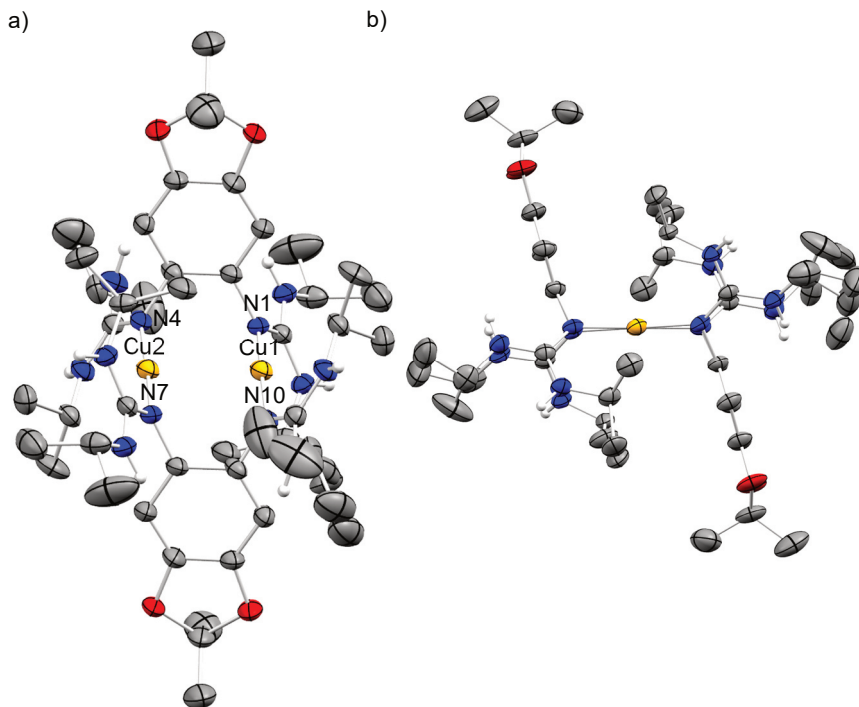
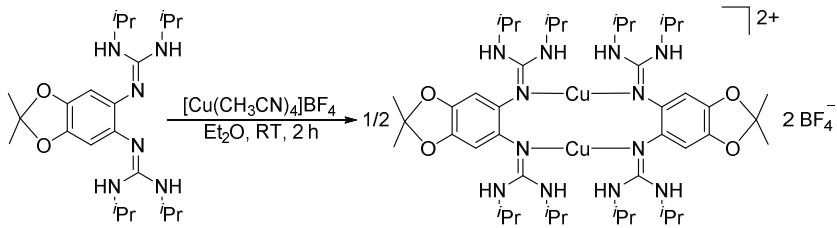


Abbildung 3.37: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ in Kristallen, erhalten durch eine MeCN/Et₂O Lösung (N Atome in blau, C Atome in dunkelgrau, N-H Wasserstoffatome in hellgrau, O Atome in rot und Cu Atome in orange dargestellt). a) Sicht auf die aromatische Ebene; b) Sicht entlang der aromatischen Ebene. C-gebundene Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Es ist lediglich eines der beiden Moleküle in der Elementarzelle dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C1-C2 1.406(7), Cu1-N1 1.889(4), Cu1-N10 1.880(4), Cu2-N4 1.860(4), Cu2-N7 1.876(4), Cu1--Cu2 2.750(1) 89.0, N1-Cu1-N10 175.8, C1-N1-Cu1 108.2.

Die gezielte Synthese von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ gelang durch die stöchiometrische Umsetzung von **L5** mit $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in Et₂O mit einer Ausbeute von 82 % (Schema 3.19).

In Abbildung 3.38 ist ein Vergleich der ¹H-NMR Spektren von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ und einem *in situ* hergestellten 2:1 Gemisch aus **L5** und $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in CD₃CN dargestellt. Für das 2:1 Ligand/Kupfer Gemisch ist lediglich ein Signalsatz zu erkennen, welcher weder dem freien Liganden **L5**, noch dem 1:1 Ligand/Kupfer Komplex $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ entspricht.



Schema 3.19: Darstellung von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$.

Demzufolge spiegelt die experimentell erhaltene Kristallstruktur von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ aus einer 2:1 Ligand/Kupfer Lösung lediglich die Festkörperstruktur, nicht aber die Struktur in CD_3CN Lösung wider. Eventuell liegt in Lösung, analog zu $[(L6)_2Cu]BF_4$, ein homoleptischer Komplex vor, welcher bei der Kristallisation thermodynamisch benachteiligt ist.

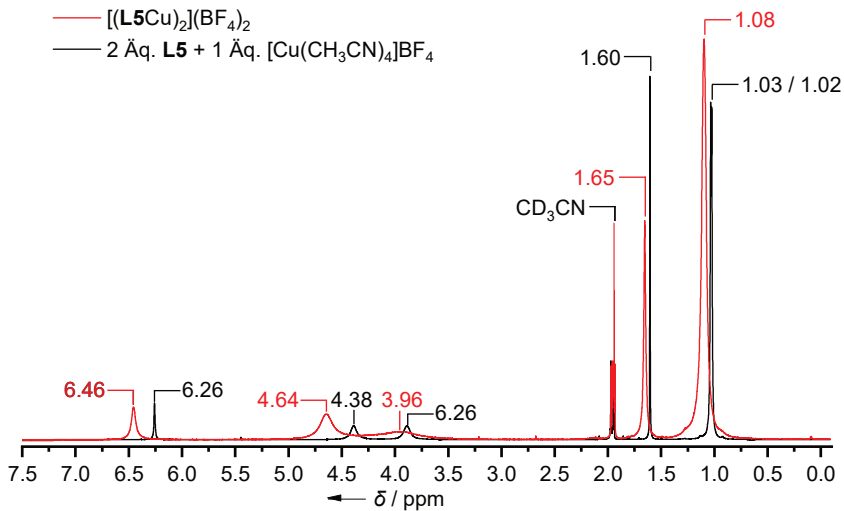


Abbildung 3.38: Vergleich der 1H -NMR Spektren (400 MHz, CD_3CN , 22 °C) von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ (rot) und einem 2:1 Gemisch aus **L5** und $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ (schwarz).

Die schrittweise Oxidation eines *in situ* hergestellten 2:1 Gemisches aus **L5** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in CH_3CN mit FcPF_6 wurde UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 3.39).

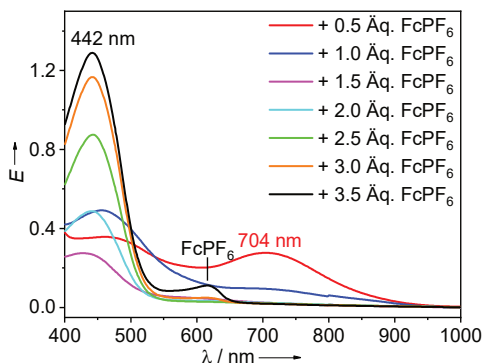


Abbildung 3.39: UV/Vis spektroskopische Verfolgung der Oxidation eines *in situ* hergestellten 2:1 Gemisches aus **L5** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (4.47×10^{-4} M) in CH_3CN mit FcPF_6 .

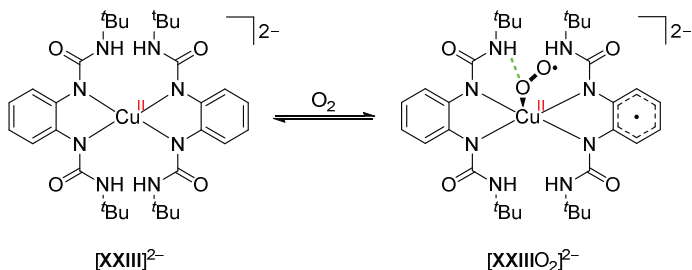
Nach der Zugabe von 0.5 Äquivalenten FcPF_6 ist die Entstehung einer intensiven, breiten Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 704 nm, sowie einer Bande bei 473 nm zu erkennen. Die Angabe eines Extinktionskoeffizienten gestaltet sich dahingehend schwierig, da nicht klar ist wie der gebildete Komplex vorliegt. Mit der zugegebenen Menge an FcPF_6 als Bezugspunkt kann man einen Extinktionskoeffizienten für die Bande mit dem Absorptionsmaximum bei 704 nm von $\epsilon = 1250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ abschätzen, welcher damit im Bereich einer Charge-Transfer Bande liegt. Möglicherweise entsteht ein Charge-Transfer Komplex, welcher sich durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen oxidiertem (Wasserstoffbrückendonator) und neutralem (Wasserstoffbrückenakzeptor) Liganden ausprägt. Welche Rolle dem Kupferatom hierbei zukommt ist noch ungewiss. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Bande bei 704 nm nicht nur aus einem Charge-Transfer Komplex des oxidierten und neutralem Liganden resultiert, da dies durch die elektrochemische Oxidation des Liganden nicht beobachtet wurde (Abbildung 3.29). Die Bande bei 473 nm hingegen liegt im Bereich des oxidierten Liganden (430 nm). Durch die Erhöhung der FcPF_6 Konzentration auf ein Äquivalent nimmt die Bande bei 704 nm drastisch ab, während eine Zunahme (und leichte Verschiebung) der Bande bei 458 nm zu erkennen ist. Mit weiterer Zugabe des Oxidationsmittels FcPF_6 ist bis drei Äquivalente eine stetige Zunahme der Bande bei 442 nm

zu erkennen, weshalb eine schrittweise Oxidation des Liganden zu vermuten ist. Nach Zugabe von 3.5 Äquivalenten FcPF₆ wächst diese noch weiter, jedoch ist auch eine neue Bande bei 617 nm zu erkennen, welche freiem, nicht abreagiertem FcPF₆ zuzuordnen ist.

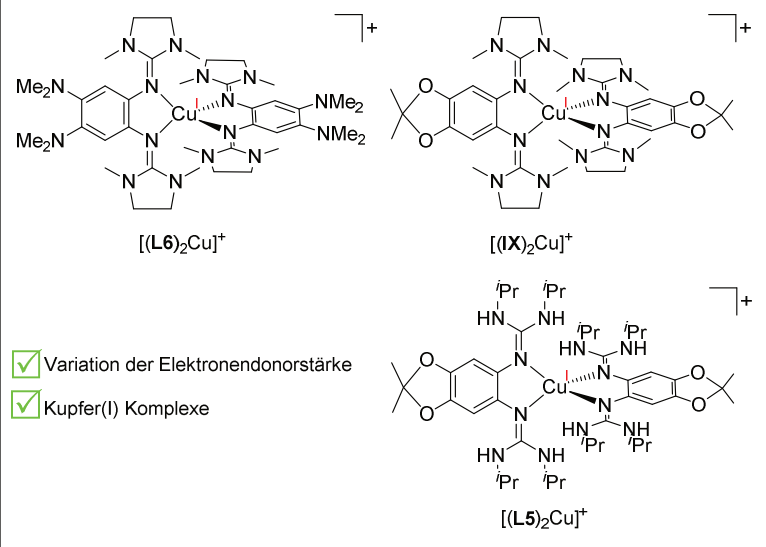
3.4 Sauerstoffaktivierung an mononuklearen Kupferkomplexen mit redoxaktiven Liganden

Erst kürzlich wurde, ausgehend von dem homoleptischen Kupfer(II) Komplex [WZZ]K₂, die Bildung eines *end-on* Kupfer(II)-Superoxid-Komplex (**Cu₁S^E**) durch die Reaktion mit Sauerstoff postuliert (Schema 3.20).^[203] Die Besonderheit hierbei ist die Stabilisierung durch den eingesetzten redoxaktiven Liganden, sowie der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der N-H und Superoxid-Einheit. Jedoch konnte der vermutete **Cu₁S^E**-Komplex lediglich quantenchemisch, nicht aber spektroskopisch nachgewiesen werden. Fast zeitgleich berichteten Karlin *et al.* von dem Zusammenhang zwischen der Wasserstoffbrückenbindungsstärke in einem **Cu₁S^E**-Komplex und dessen Stabilität.^[204]

Aufgrund der in vorangehenden Arbeiten bekannten hohen Reaktivität von Kupfer(I)-Komplexen mit Guanidin-Liganden^[53,121,174] sollten die Komplexe [(**IX**)₂Cu]BF₄,^[91] [(**L6**)₂Cu]BF₄ und [(**L5**)₂Cu]BF₄ hervorragende Kandidaten (Schema 3.20) für eine Sauerstoffaktivierung sein. **L6** kann hierbei als starker Elektronendonator dienen, während **L5** einen etwas schwächeren Elektronendonator, allerdings mit der Möglichkeit einer Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen darstellt. **IX** ist mit seinen auf Valenztautomerie bereits gut untersuchten Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen ein weiterer geeigneter Kandidat.

a) Garcia-Bosch *et al.* 2019


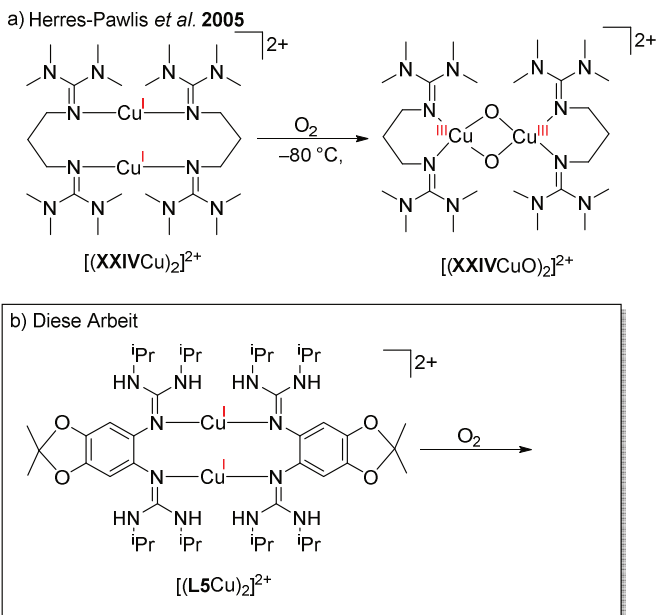
b) Diese Arbeit



Schema 3.20: a) Postulierte Reaktion von Garcia-Bosch *et al.* [203] des Komplexes $[XXIII]K_2$ mit Sauerstoff und dessen Stabilisierung des Superoxid-Komplexes $[XXIII(O_2)]K_2$ durch Wasserstoffbrückenbindung (grün). b) Diese Arbeit: Untersuchung der Reaktion der Komplexe $[(L6)_2Cu]BF_4$ und $[(IX)_2Cu]BF_4$ sowie dem vermuteten Komplex $[(L5)_2Cu]BF_4$ mit Sauerstoff.

Im vorangehenden Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von $[(L5Cu)_2](BF_4)_2$ vorgestellt. Mit dem analogen, linear über Kupfer(I)-Atomen verbrückenden, Bisguanidinkomplex $[(XXIVCu)_2](PF_6)_2$ wurde bereits die Reaktion mit Sauerstoff ausführlich untersucht (Schema 3.21).^[53] Dieser lagert sich um und bildet den gezeigten Cu_2O_2 -Komplex $[(XXIVCuO)_2]$, wie

von Herres-Pawlis *et al.* spektroskopisch gezeigt werden konnte.^[53] Demzufolge soll die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes mit $[(\text{L5Cu})_2]$ durch die Umsetzung mit Sauerstoff in diesem Kapitel untersucht werden. Hierbei könnte zudem der Einfluss eventuell entstehender Wasserstoffbrückenbindungen untersucht werden.



Schema 3.21: a) Postulierte Reaktion von Herres-Pawlis *et al.*^[69] des Komplexes $[(\text{XXIVCu})_2]$ mit Sauerstoff b) Diese Arbeit: Untersuchung der Reaktion des Komplexes $[(\text{L5Cu})_2]$ mit Sauerstoff.

3.4.1 Reaktion von $[(\text{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ mit Sauerstoff

Um die Bildung eines potentiellen $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes zu untersuchen, wurden zunächst Propionitril-Lösungen des Komplexes $[(\text{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ bei -80 °C mit einer mit Sauerstoff gesättigten Propionitril Lösung versetzt und das Reaktionsgeschehen UV/Vis spektroskopisch verfolgt. Hierbei war innerhalb der ersten 10 Minuten keine Veränderung der UV/Vis-Banden zu beobachten, obwohl die Bildung von $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen typischerweise innerhalb von wenigen Sekunden erfolgt.^[94,123] Selbst eine Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur führte zu keinen signifikanten Änderungen des UV/Vis-Spektrums. Um

einen Lösungsmittelleffekt des polaren Lösungsmittels Propionitril auszuschließen, wurde der Versuch mit einem Gemisch aus THF und Propionitril (25:1) wiederholt (Abbildung 3.40). Wie bereits im vorangehenden Versuch war selbst durch ein (schrittweises) Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur keine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums zu detektieren. Wurde hingegen ein präparativer Ansatz (~6 M) des Komplexes in Propionitril bei Raumtemperatur mit Sauerstoff umgesetzt, so war in wenigen Sekunden ein deutlicher Farbumschlag der Reaktionslösung von blass orange nach dunkel violett zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass der Komplex $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ in hohen Konzentrationen prinzipiell mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden kann. Allerdings ist durch eine weitere Erhöhung der Konzentration eine spektroskopische Aufklärung der Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie erschwert, weswegen dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

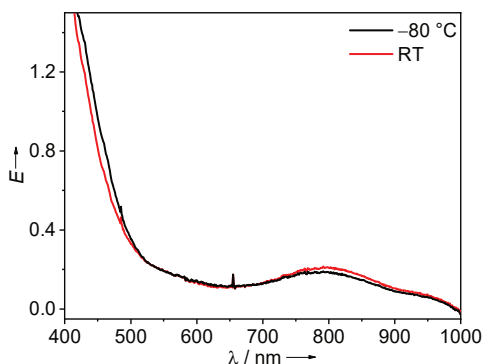


Abbildung 3.40: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Oxygenierung des Komplexes $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ (1.43×10^{-4} M) in THF/Propionitril-Lösungen (25:1) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz) und Erwärmung auf RT (rot).

3.4.2 Reaktion von $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ und $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ mit Sauerstoff

Die Umsetzung des Komplexes $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ in einer Propionitril-Lösung mit Sauerstoff bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ resultierte in keiner signifikanten Änderung des UV/Vis-Spektrums. Wie ebenfalls für den Komplex $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ beobachtet, führte eine Erwärmung auf Raumtemperatur zu keiner weiteren Änderung der Banden. Im Gegensatz hierzu ist in einem THF/Propionitril (25:1) Gemisch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine rasche (<50 s) Bildung einer breiten Absorptionsbande mit einem Maximum bei 474 nm ($\epsilon = 2330\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) nach der Oxygenierung des Komplexes

zu beobachten (Abbildung 3.41). Die Umsetzung einer Komplex-Lösung von $[(L5)_2Cu]BF_4$ (Strukturdiskussion siehe Kapitel 3.3.4) im THF/Propionitril Gemisch (25:1) mit einer mit Sauerstoff gesättigten THF-Lösung bei $-80^\circ C$ resultierte überraschenderweise ebenfalls in der Bildung einer Absorptionsbande bei 474 nm ($\varepsilon = 2800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), diesmal innerhalb von 120 s (Abbildung 3.41).

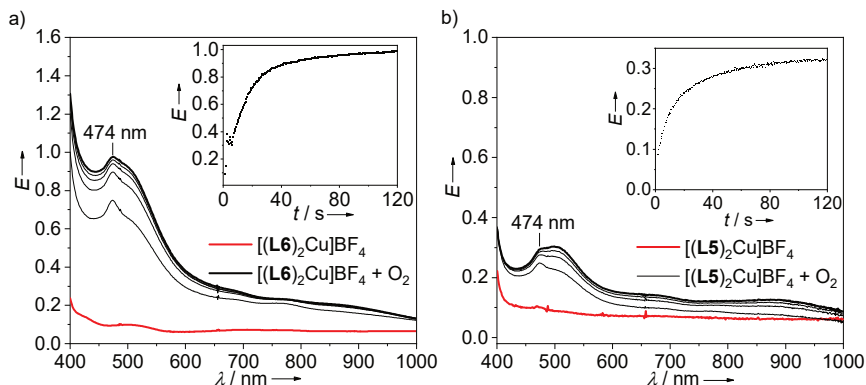


Abbildung 3.41: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Oxygenierung bei $-80^\circ C$ der Komplexe a) $[(L6)_2Cu]BF_4$ ($4.29 \times 10^{-4} \text{ M}$); b) $[(L5)_2Cu]BF_4$ ($1.05 \times 10^{-4} \text{ M}$); in einem THF/Propionitril-Gemisch (25:1); oben rechts: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung bei 474 nm.

Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei um die Bildung des gleichen Kupfer-(Sauerstoff)-Komplexes handelt. Zudem kann durch die Beobachtung der gleichen Bande bei unterschiedlichen Liganden, ein rein ligandenbasierter Übergang ausgeschlossen werden. Die Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich von Charge-Transfer Banden und sind somit nicht auf $d-d$ -Übergänge des Kupferatoms zurückzuführen. Sowohl die Lage der Banden, als auch die Größe der Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich für in der Literatur berichtete *endon* gebundene Kupfer(II)-Superoxid-Komplexe (Cu_1S^E).^[95,167,168] Die zeitliche Änderung der Absorption bei 474 nm konnte durch entsprechende Auftragung weder einer Reaktion erster, noch zweiter Ordnung zugeordnet werden. Für die direkte Bildung eines Cu_1S^E -Komplexes mit einem deutlichen Überschuss an Sauerstoff wäre eine Reaktion pseudo-erster Ordnung, während hingegen für äquivalente Mengen an Sauerstoff eine Reaktion zweiter Ordnung, zu erwarten gewesen wäre. Die zugegebene Menge an Sauerstoff durch die Zugabe einer mit

Sauerstoff gesättigten THF-Lösung wurde anhand der Löslichkeit von O₂ in THF abgeschätzt und liegt in etwa im Bereich der Stoffmenge der Kupferkomplexe.

Eventuell führt die Anwesenheit von geringen Mengen an Propionitril, welches im vorangehenden Versuch die Reaktion inhibiert hat, zu einer Änderung in der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit. Jedoch kann nicht auf das Lösungsmittel Propionitril verzichtet werden, ohne dabei die Löslichkeit des Komplexes zu unterschreiten. Die beobachtete Bande bei 474 nm ist im Vergleich zu dem zweifach oxidierten Liganden **L6**²⁺, welcher Absorptionen bei 418 nm ($\epsilon = 28500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 587 nm ($\epsilon = 1320 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweist, deutlich rotverschoben. Selbiges gilt für die aus spektroelektrochemischen Messungen (Abbildung 3.29) erhaltene Absorptionsbande bei 430 nm für den oxidierten Liganden **L5**²⁺. Einerseits ist der Extinktionskoeffizient im Bereich von 418 nm deutlich zu klein für die Entstehung von **L6**²⁺, andererseits könnte ein nicht vollständiger Umsatz des Komplexes zu geringeren Intensitäten im UV/Vis-Spektrum führen. Weiterhin ist für beide Komplexe eine Entstehung von breiten, wenig intensiven Absorptionsbanden zwischen 1000 nm und 600 nm zu beobachten. Diese könnten *d-d*-Übergänge des potentiell gebildeten Kupfer(II)-Atoms darstellen.

Eine schrittweise Erwärmung der oxygenierten Reaktionslösung ($[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$) von $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur resultierte in der Zunahme der breiten Absorptionsbande mit einer Verschiebung des Absorptionsmaximums von 474 nm auf 420 nm ($\epsilon = 4730 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie der Entstehung einer neuen (vermutlich Charge-Transfer-Bande) bei 676 nm ($\epsilon = 2330 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 3.42a). Der Extinktionskoeffizient bei 420 nm konnte hierbei nur abgeschätzt werden, da eine Sättigung des Detektors in diesem Bereich zu erkennen war. Die Bande bei 420 nm liegt sehr nahe der des zweifach oxidierten Liganden (418 nm), weswegen hier eine Bildung von **L6**²⁺ vermutet werden kann. Durch die Oxygenierung sowie anschließende Erwärmung entstehen Charge-Transfer Banden, die ohne die Anwesenheit von Sauerstoff durch eine Oxidation mit FcPF₆ nicht beobachtet wurden (Abbildung 3.35). Dies spricht für die Bildung von Sauerstoffaddukten oder Intermediaten.

Bei der Erwärmung der oxygenierten Reaktionslösung von $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ auf Raumtemperatur (Abbildung 3.42b) sind die Bildung einer neuen Absorptionsbande bei 686 nm ($\epsilon = 4400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Verschiebung mit zeitgleicher Zunahme des Absorptionsmaximums von 474 nm zu 532 nm ($\epsilon = 3080 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Beide

entstandenen Banden qualifizieren sich durch ihre hohen Extinktionskoeffizienten als Charge-Transfer Banden. Bei der Erwärmung auf Raumtemperatur ist zwar eine schwache Zunahme der Absorption im Bereich des oxidierten Liganden (430 nm) erkennbar, allerdings ist kein Absorptionsmaximum an dieser Stelle auszumachen. Daher ist für diesen Fall keine reine Oxidation des Liganden zu vermuten. Eventuell findet eine Oxidation des Liganden mit anschließender Übertragung eines Protons vom starken Wasserstoffbrückendonator auf die (potentiell) an das Kupfer gebundene Sauerstoffeinheit statt, wodurch sich die Bandenlage verändern könnte.

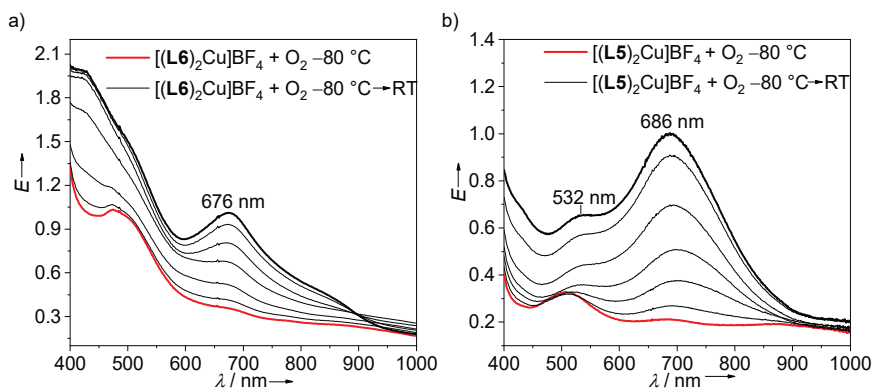


Abbildung 3.42: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Erwärmung von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf RT der zuvor oxynierten Reaktionslösungen von a) $[(\text{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ ($4.29 \times 10^{-4}\text{ M}$); b) $[(\text{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ ($1.05 \times 10^{-4}\text{ M}$).

Es ist davon auszugehen, dass bei der Erwärmung der oxynierten Komplexlösungen auf Raumtemperatur eine Zersetzung der Komplexe stattfindet, da Kupfer-Sauerstoffaddukte meist hoch reaktiv und thermisch instabil sind.^[2,94,95] Es ist nicht eindeutig, ob die zuvor bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ entstandene Absorptionsbande bei 474 nm durch das Erwärmen verschwindet und zeitgleich eine neue Bande gebildet wird, was für ein thermisch instabiles Kupfer-Sauerstoffaddukt sprechen würde, oder ob die Bande temperaturstabil ist und sich zusätzlich eine neue Absorptionsbande darüber bildet. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuchen aus diversen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Gegenionen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, sowie $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur gelang es nicht Kristalle, tauglich zur Einkristallstrukturanalyse, zu züchten.

Eine Lagerung der beiden oxygenierten Reaktionslösungen von $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ und $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ über Nacht bei Raumtemperatur ist nicht möglich, wie anhand der Entstehung undefinierter breiter Absorptionsbanden zwischen 400 und 1000 nm am Folgetag detektiert wurde.

3.4.3 Reaktion von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Sauerstoff

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Reaktivität von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ in einem THF/Propionitril Gemisch (25:1) mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen ist in Abbildung 3.43 dargestellt.

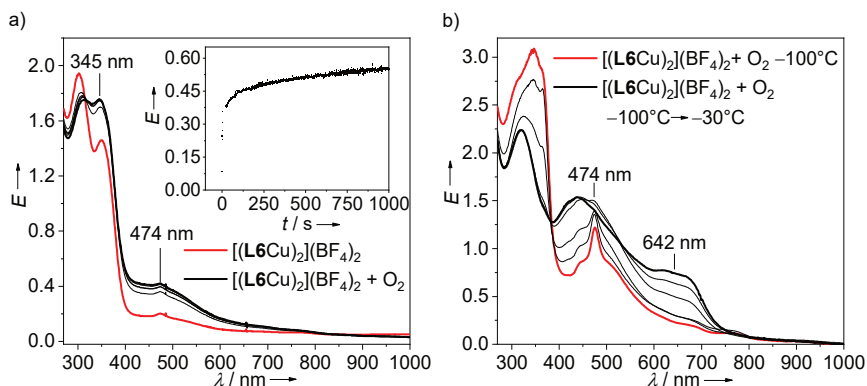


Abbildung 3.43: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Oxygenierung von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ in einem THF/Propionitril-Gemisch (25:1) a) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ($1.04 \times 10^{-4}\text{ M}$); oben rechts: zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung bei 474 nm. b) bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ($1.59 \times 10^{-4}\text{ M}$) mit anschließender Erwärmung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Oxygenierung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ resultierte in der Bildung der bereits in vorangehenden Versuchen (Kapitel 3.4.2) beobachteten Absorptionsbande bei 474 nm ($\epsilon = 3850\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Dies deutet darauf hin, dass sich in allen Fällen der gleiche Kupfer-Sauerstoffkomplex bildet. Trotz leichten Schwankungen liegen die Absorptionskoeffizienten der Absorptionsbande bei 447 nm alle im Bereich von Charge-Transfer Banden. Wie bereits diskutiert, könnte die Bildung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes zu der beobachteten Absorptionsbande führen. Allerdings ist auch die Bildung eines *side-on* gebundenen Kupfer(II)-Superoxids ($\text{Cu}_1\text{S}^{\text{S}}$) oder Kupfer(III)-bis(μ -oxo)-Komplex (Cu_2O_2) denkbar, was im Einklang mit der

Ausbildung einer Absorptionsbande bei 345 nm stehen könnte.^[95] Wird die Reaktionslösung bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit O_2 versetzt (Abbildung 3.43), bildet sich eine deutlich schärfere Absorptionsbande bei 474 nm ($\epsilon = 7670\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zur Oxygenierung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, sowie der vorangehenden Versuche bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Komplexe $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ und $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ (Abbildung 3.41). Dies lässt darauf schließen, dass bereits bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine teilweise Zersetzung des entstehenden Komplexes stattfindet, was sich durch die Verbreiterung der Bande bemerkbar macht und bei weiterem Erwärmen deutlich zu erkennen ist (Abbildung 3.43b). Bereits eine Erwärmung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt neben der Verbreiterung der Absorptionsbande bei 474 nm und der Entstehung einer neuen Bande bei 642 nm, einen Rückgang der Absorptionsbande bei 345 nm. Der Rückgang der Absorption im typischen Bereich für Kupfer-Sauerstoffaddukte ist als thermisch instabile Spezies aufzufassen, was ein weiteres Indiz für die Beobachtung einer Sauerstoffspezies ist.^[2,94,95]

Die Struktur des Ausgangskomplexes $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ (Abbildung 3.37) lässt anhand der Analogie zu $[(\mathbf{XXIVCu})_2]$ (Schema 3.21) die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes vermuten. Hingegen lässt die strukturelle Analogie der Komplexe $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ und $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ zu $[\mathbf{XXII}]$ (Schema 3.20) die Bildung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes erwarten. Da für alle mit Sauerstoff umgesetzten Komplexe die gleiche Absorptionsbande bei 447 nm beobachtet wurde, ist für diese Bande die gleiche Spezies, eventuell eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes, anzunehmen. Im Falle von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ wurde eine zusätzliche Absorptionsbande bei 345 nm beobachtet, welche für die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes sprechen könnte. Demnach wurden für beide Spezies entsprechende spektroskopische Hinweise gefunden, was auch die Entstehung beider Kupfer-Sauerstoffaddukte plausibel erscheinen lässt.

Es ist anzumerken, dass es durch einen potentiellen Elektronentransfer vom Liganden auf das Kupferatom zu einer Änderung der zu beobachteten Kupfer-Sauerstoff Charge-Transfer Übergänge kommen kann und somit ein Vergleich mit der Literatur äußerst schwierig ist. Es konnte an drei Komplexen eine erfolgreiche Sauerstoffaktivierung gezeigt werden. Die Bildung eines $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes kann in drei Fällen, sowie die Bildung eines Cu_2O_2 -Komplexes, in einem Fall vermutet, allerdings nicht nachgewiesen werden. Hierfür sind Resonanz-Raman Messungen bei tiefen Temperaturen (z.B. wie in Kapitel 3.1.3 unter Kooperation mit der Universität Hamburg durchgeführt) zwingend erforderlich, welche im zeitlichen Rahmen dieser Dissertation nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Für den potentiell gebildeten Cu_2O_2 -Komplex aus $[(\text{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Sauerstoff wurde mittels DFT-Rechnungen auf TPSSh+D3/def2-SV(P) Niveau ein intramolekularer Elektronentransfer (IET) des Komplexes $[(\text{L5Cu}-\mu\text{-O})_2]^{2+}$ untersucht (Abbildung 3.44). Für den offenschaligen Singulett Zustand von $[(\text{L5Cu}-\mu\text{-O})_2]^{2+}$ konnte keine Minimumstruktur erhalten werden. Der Quintett Zustand wird im Vergleich zum geschlossenschaligen Singulett Zustand mit $\Delta G_{193\text{K}} = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$ begünstigt. Sowohl das Vorhandensein von Spindichte auf dem aromatischen Rückgrat, als auch die Aufweitung der C1-C2 Bindung von 1.400 Å auf 1.480 Å sprechen für einen intramolekularen Elektronentransfer von Ligand **L5** auf das Kupferatom im Cu_2O_2 -Komplex. Wie bereits anhand der elektrochemischen Messungen vermutet wurde, führt eine Oxidation des Liganden zur Bildung eines starken Wasserstoffbrückendonors. Dies äußert sich in der berechneten Struktur im Quintett Zustand durch O-H Abstände zwischen 1.480 und 1.550 Å. In Anwesenheit eines Wasserstoffbrückenakzeptors (O) kann es zu einem Protonentransfer kommen. Der Protonentransfer zwischen den beiden Quintett Zuständen wurde mit $\Delta G_{193\text{K}} = -11 \text{ kJ mol}^{-1}$ als schwach exergone Reaktion berechnet. Der *broken-symmetry* Zustand nach dem Protonentransfer liegt lediglich $\Delta G_{193\text{K}} = 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher als der Quintett Zustand. Demnach ist ein intramolekularer PCET vom Liganden auf die Sauerstoffeinheit als wahrscheinlich zu erachten. Allerdings ist die Verfolgung der Bildung eines $\text{Cu(II)}-(\mu\text{-OH})_2$ -Komplexes mittels UV/Vis-Spektroskopie aufgrund von lediglich schwachen *d-d*-Übergängen nicht zielführend.^[205]

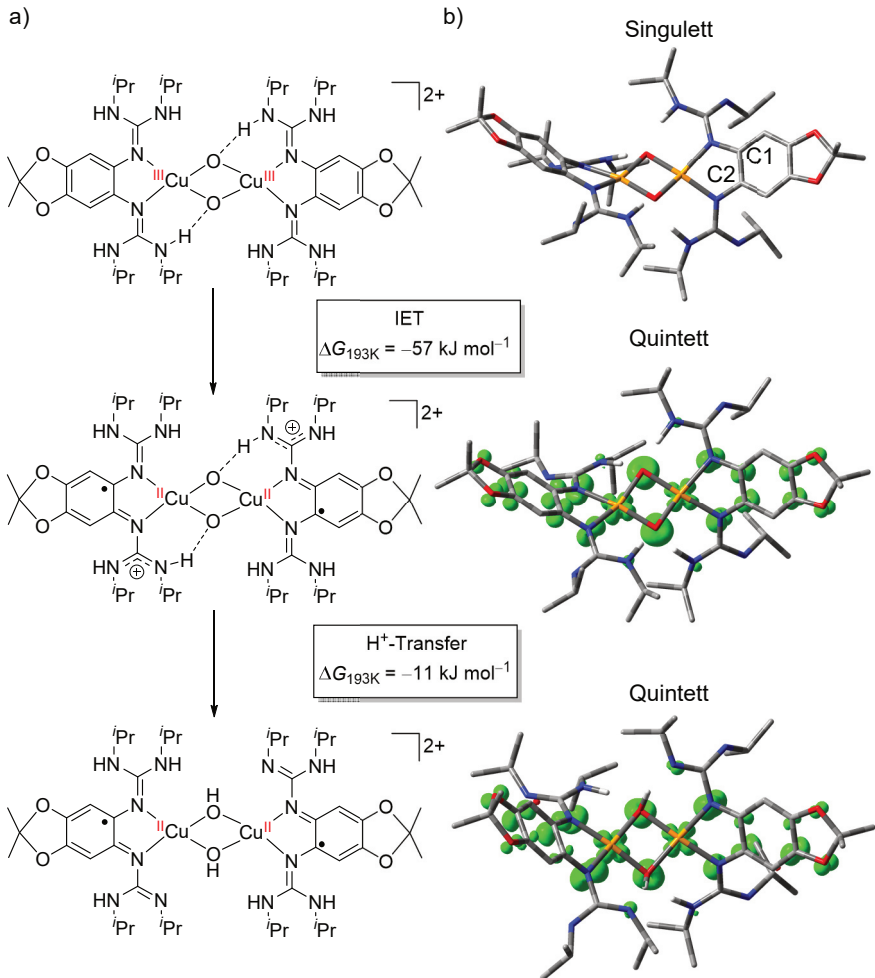
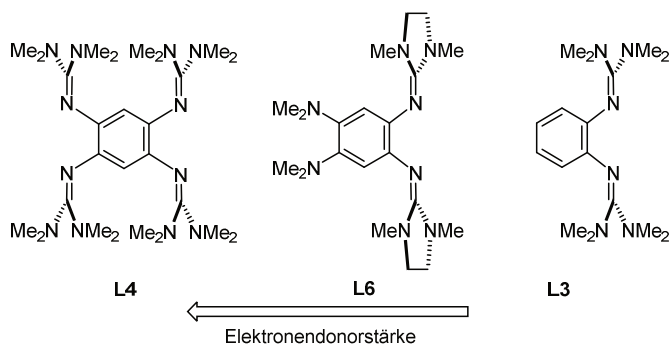


Abbildung 3.44: Theoretische Betrachtung (TPSSh+D3/SV(P)) der potentiellen Struktur des Komplexes $[(L5Cu-\mu-O)]^{2+}$ mit intramolekularem Elektronentransfer von L5 auf das Kupferatom und anschließendem Protonentransfer. a) Lewis Struktur. Es ist nur jeweils eine mögliche mesomere Grenzformel dargestellt. b) Visualisierung der berechneten Strukturen (N Atome in blau, C Atome in dunkelgrau, H Atome in hellgrau, O Atome in rot und Cu Atome in orange dargestellt) und Spindichte (grün). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.5 Kationische Diborane mit elektronenreichen Guanidin-Liganden

Aufgrund ihres Elektronenreichtums eignen sich Guanidine mit ihren π - und σ -Donoreigenschaften hervorragend für eine Stabilisierung von kationischen Diboran-Verbindungen. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, stellen guanidinofunktionalisierte Aromaten eine besondere Klasse elektronenreicher Guanidin-Liganden dar. Im nachfolgenden Abschnitt wird der Einfluss der Elektronendonorstärke der Guanidin-Liganden (Schema 3.22) auf kationische Diborane vorgestellt. Hierzu wird der redoxaktive Ligand **L4**, welcher zwei Koordinationsstellen aufweist, zur Darstellung von tetrakationischen Bis(diboranen) genutzt. Weiterhin sollen der starke zwei-Elektronendonor-Ligand **L6** (siehe Kapitel 3.3.2) sowie der nicht redoxaktive, vergleichsweise elektronenarme Bisguanidinligand **L3**, zur Synthese dikationischer Diborane genutzt werden.



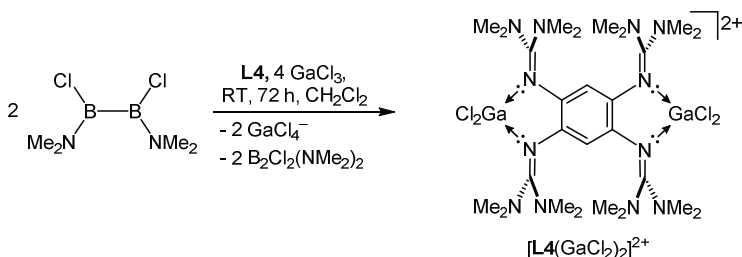
Schema 3.22: Liganden zur Untersuchung des Einflusses der Elektronendonorstärke auf kationische Diborane. E_{Ox} vs. Fc^+/Fc in CH_2Cl_2 -Lösung: **L4** -0.62 V ($E_{1/2} = -0.70$ V)^[62], **L6** -0.48 V ($E_{1/2} = -0.52$ V) und **L3** 0.06 V (nicht reversibel).

3.5.1 Synthese kationischer Diborane

Wie bereits Inoue *et al.* zeigen konnte, ist die Darstellung von kationischen Diboranen durch die Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit dem Chloridabstraktionsmittel SbCl_5 und einem BisGuanidin-Liganden möglich (siehe Kapitel 2.5.1).^[162] Jedoch wurde unter analoger Vorgehensweise mit Liganden **L3**, **L4** und **L6** nicht die erwünschte Bildung eines kationischen Diborans beobachtet. Nach der Zugabe von SbCl_5 zu einer Lösung, bestehend aus dem

jeweiligen Liganden und $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$, in CH_2Cl_2 , erfolgte eine rasche tiefgrüne Färbung der Reaktionslösung, was auf eine Oxidation des elektronenreichen Liganden (z.B. **L6**) zum Dikation hindeutet.

Zunächst soll auf die erhaltenen Ergebnisse für den in dieser Arbeit verwendeten, stärksten Elektronendonator **L4** mit den nicht oxidierenden Chloridabstraktionsmitteln GaCl_3 und AlCl_3 eingegangen werden. Die Umsetzung einer CH_2Cl_2 -Lösung bestehend aus **L4** und zwei Äquivalenten $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit vier Äquivalenten GaCl_3 resultierte in der Bildung des dikationischen Komplexes $[\text{L4}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$ (Schema 3.23), welcher aus der Reaktionslösung als farbloser Feststoff ausfällt. Anstelle einer Chloridionen Abstraktion am Diboran kam es zu einer Selbstionisation von GaCl_3 zum GaCl_2 -Kation, welches durch **L4** stabilisiert wird. Die Isolation des Komplexes gelang in einer Ausbeute von 89 % durch Kristallisation aus einer CH_3CN -Lösung mit Et_2O bei -40°C .



Schema 3.23: Darstellung von $[\text{L4}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$.

Die Festkörperstruktur (Abbildung 3.45) lässt ein Herausdrehen des Galliumatoms aus der aromatischen Ebene des Benzols erkennen, was vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen ist. Die Guanidino $\text{N}-\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ Bindung beträgt im Mittel $1.349(2) \text{ \AA}$ und ist verglichen mit der des freien Liganden **L4** ($1.290(2) \text{ \AA}$)^[62] etwas länger. Dies spricht für eine Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidin, wie sie bereits für einen GFA-Gallium Komplex beobachtet wurde.^[206] Alle weiteren Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich.^[206]

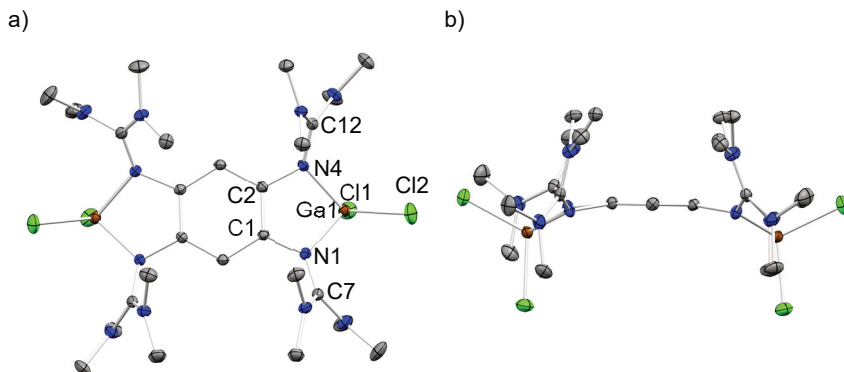
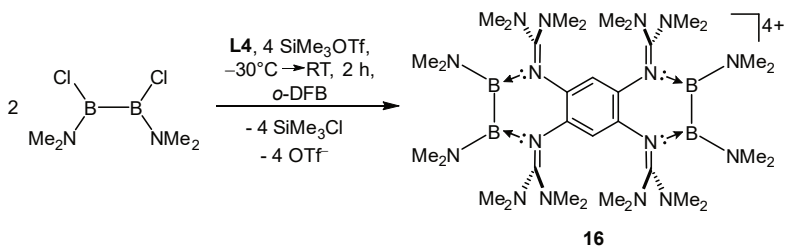


Abbildung 3.45: Visualisierung der Festkörperstruktur von $[\mathbf{L4}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$ in Kristallen, erhalten aus einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ Lösung (N Atome in blau, C Atome in grau, Cl Atome in grün und Ga Atome in braun dargestellt). Wasserstoffatome, Anionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Blickrichtung senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Blickrichtung entlang der aromatischen Ebene. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2 1.401(2), N1-C7 1.345(2), N4-C12 1.352(2), Ga1-N1 1.931(1), Ga1-N4 1.934(1), Ga1-Cl1 2.146 (1), Ga1-Cl2 2.146 (1).

Vermutlich führt die schnelle Bildung von $[\mathbf{L4}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$, verbunden mit der geringen Löslichkeit in CH_2Cl_2 , zur Vermeidung einer Chloridabstraktion von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$. Bei der Verwendung des Lösungsmittels CH_3CN , welches eine höhere Polarität aufweist und somit den Komplex $[\mathbf{L4}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$ löst, wurde ein nicht identifizierbares Produktgemisch erhalten. Weiterhin führte, sowohl die Nutzung von AlCl_3 anstelle von GaCl_3 , als auch das Erwärmen einer Reaktionslösung von $\mathbf{L4}$ mit vier Äquivalenten GaCl_3 und zwei Äquivalenten $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ in *o*-DFB für 36 h auf 85 °C, nicht zum gewünschten Produkt. Auch das Einsetzen von GaCl_3 im Überschuss resultierte lediglich in der Bildung von $[\mathbf{L4}(\text{GaCl}_2)_2](\text{GaCl}_4)_2$.

Als Nächstes wurde das nicht koordinierende Chloridabstraktionsmittel Me_3SiOTf getestet. Nach der vorsichtigen Zugabe von vier Äquivalenten Me_3SiOTf zu einer *o*-DFB-Lösung aus $\mathbf{L4}$ und zwei Äquivalenten $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ bei -30 °C und dem anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur, konnte das gewünschte tetrakationische Bis(diboran) $\mathbf{16}$ (Schema 3.24) erhalten werden. Das Übersichten einer gesättigten CH_3CN -Lösung mit Et_2O bei -40 °C

fürte zur Bildung farbloser Kristalle, welche in einer Ausbeute von 80 % isoliert werden konnten. Die Festkörperstruktur (Abbildung 3.46) ist im Einklang mit einer sp^2 -Hybridisierung der vier Boratome.



Schema 3.24: Darstellung des tetraktionischen Bis(diborans) **16**.

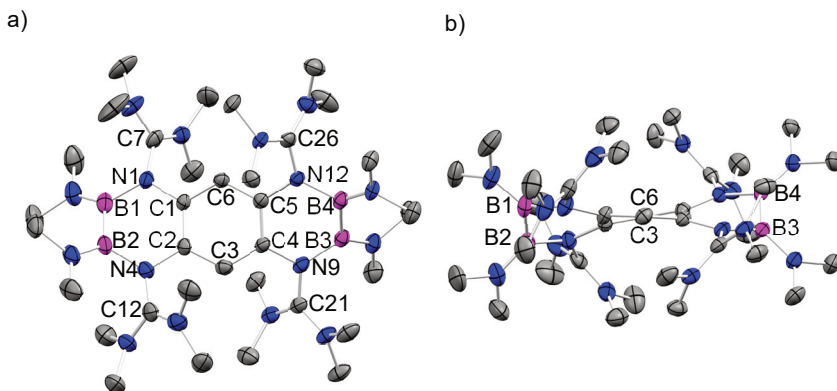


Abbildung 3.46: Visualisierung der Festkörperstruktur von **16(OTf)₄** in Kristallen, erhalten aus einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ Lösung (N Atome in blau, C Atome in grau, B Atome in lila dargestellt). Wasserstoffatome, Anionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Blickrichtung senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Blickrichtung entlang der aromatischen Ebene. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C1-C2 1.401(5), B1-B2 1.688(8), B3-B4 1.700(6), C1-N1 1.431(5), C5-N12 1.430(5), C2-N4 1.435(5), C4-N9 1.426(5), N1-B1 1.486(6), N12-B4 1.487(5), N4-B2 1.501(6), N9-B3 1.497(5), N1-C7 1.400(5), N12-C26 1.396(5), C12-N4 1.381(5), N9-C21 1.388(5).

Weiterhin liegen die B–B Bindungslängen mit 1.688(8) und 1.700(6) Å im typischen Bereich für B–B Einfachbindungen.^[207] Auffällig hingegen ist die Verdrehung des aromatischen Rückgrats zwischen der C2-C3-C4 und C5-C6-C1 Ebene um 12.7° (Abbildung 3.46b), welche vermutlich durch die Kombination des sterischen Anspruchs der NMe₂-Gruppen mit der Anwesenheit von jeweils einem verzerrten Sechsring auf beiden Seiten des Aromaten entsteht. Die Oxidation des Liganden **L4** kann aufgrund der charakteristischen, tiefgrünen Farbe von **L4**²⁺,^[62] ausgeschlossen werden. Jedoch ist eine starke Aufweitung der Guanidino-Bindung N–C(NMe₂)₂ von 1.290(2) Å (Mittelwert) für den freien Liganden auf 1.391(5) Å (Mittelwert) zu beobachten. Dies lässt auf eine im Vergleich zu [**L4**(GaCl₂)₂](GaCl₄)₂ deutlich stärkere Delokalisierung der positiven Ladung über die Guanidino-Gruppen schließen. Das Bis(diboran) **16** ist eine thermisch stabile Verbindung, wie das Erhitzen einer CD₃CN-Lösung für 24 h auf 80 °C ohne detektierbare Veränderungen zeigt.

Nun wurde der etwas schwächere Elektronendonator **L6** eingesetzt. Aufgrund der niedrigeren Lewis-Basizität der direkt an den Aromaten gebundenen NMe₂-Gruppen, wird nur eine Koordination der Boratome an die Guanidino-Gruppen erwartet. In diesem Fall gelang die Nutzung von GaCl₃ als Chloridabstraktionsmittel. Die Umsetzung einer CH₂Cl₂-Lösung, bestehend aus **L6** und B₂Cl₂(NMe₂)₂, mit zwei Äquivalenten GaCl₃ führte zur Bildung eines neuen dikationischen Diboran **17**_{isomer} (Schema 3.25), welches in einer Ausbeute von 84 % isoliert werden konnte. Unter analogem Vorgehen konnte durch die Nutzung von AlCl₃ als Chloridabstraktionsmittel das Diboran **17**_{isomer} mit zwei AlCl₄⁻ als Gegenionen in einer Ausbeute von 58 % isoliert werden. Die Analyse einer CD₃CN-Lösung des Produktes mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie lässt zwei Signale (δ = 34.2 und 31.2 ppm, Abbildung 3.47) erkennen, was auf zwei chemisch nicht äquivalente Boratome hindeutet.

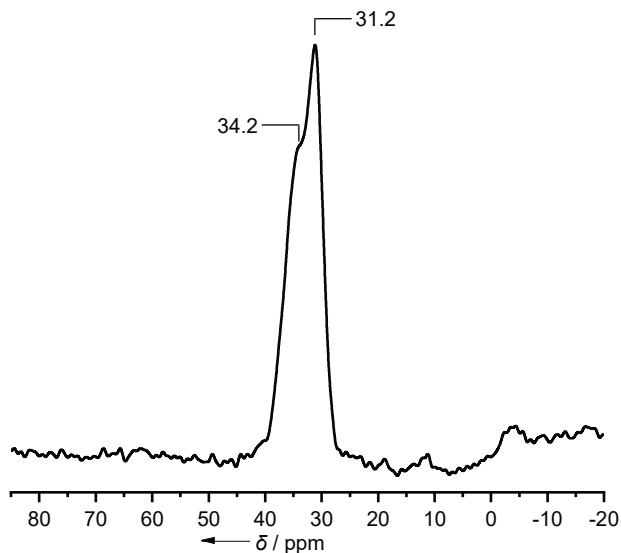
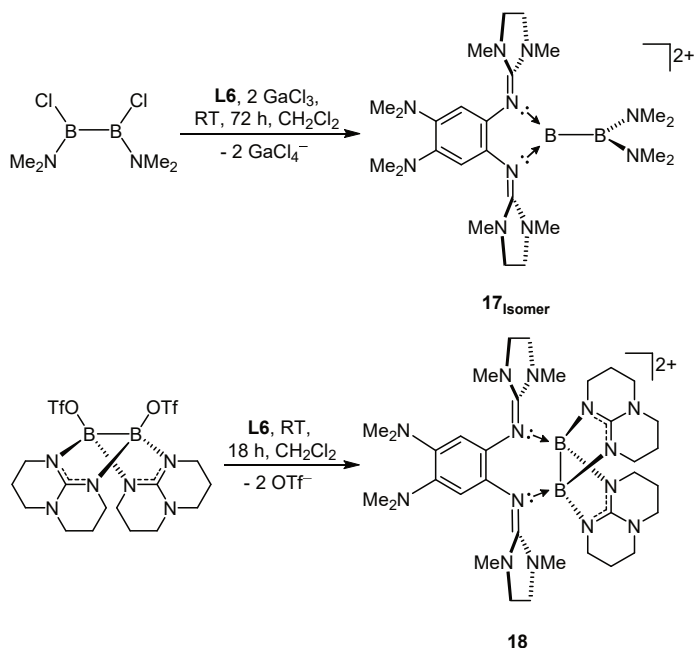


Abbildung 3.47: ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, CD_3CN , 22 °C, geglättet mit FFT-Filter) des dikationischen Diborans 17_{Isomer} .

Schließlich gelang die Kristallisation der Verbindung durch das Überschichten einer gesättigten CH_3CN -Lösung mit Et_2O bei -40 °C in Form von farblosen Plättchen. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung des unsymmetrisch substituierten, dikationischen Diborans 17_{Isomer} (Abbildung 3.48). Offensichtlich kam es zu einer Umlagerung der an das Bor gebundenen Dimethylaminogruppen. Um zu untersuchen, ob Ligand **L6** in der Lage ist, mit jeweils einer Guanidino-Gruppe an ein Boratom zu koordinieren, wurde ein weiteres dikationisches Diboran (**18**, Schema 3.25) synthetisiert. Die Darstellung gelang ausgehend von $[\text{B}(\text{hpp})(\text{OTf})_2]^{[46]}$ durch die Umsetzung mit **L6** in CH_2Cl_2 in einer Ausbeute von 90 %. Farblose Kristalle konnten durch das Überschichten der Reaktionslösung mit Et_2O bei -40 °C erhalten werden.



Schema 3.25: Darstellung des unsymmetrischen (**17 isomer**) und symmetrischen (**18**) dikationischen Diborans.

Die hieraus erhaltene Festkörperstruktur (Abbildung 3.48) des symmetrisch substituierten Diborans ist im Einklang mit zwei sp^3 -hybridisierten Boratomen und zeigt die Fähigkeit der Koordination von zwei Boratomen an Ligand **L6** unter der Ausbildung eines Sechsrings. Die B–B Bindungslängen liegen mit 1.696(3) Å (**17 isomer**) und 1.714(2) Å (**18**) im typischen Bereich von B–B Einfachbindungen.^[207] Auch für diese beiden Diborane ist eine Aufweitung der C–N_{imin}-Bindung im Vergleich zum freien Liganden **L6** zu erkennen, was erneut auf eine Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidin hindeutet. Der Vergleich der B–N Bindungen lässt für Diboran **17 isomer** mit sp^2 -hybridisierten Boratomen deutlich kürzere Bindungen im Vergleich zum Diboran **18** mit sp^3 -hybridisierten Boratomen erkennen (siehe Abbildung 3.48). Dies kann auf eine zusätzliche π -Wechselwirkung der sp^2 -hybridisierten Boratome mit den Stickstoffatomen zurückgeführt werden.

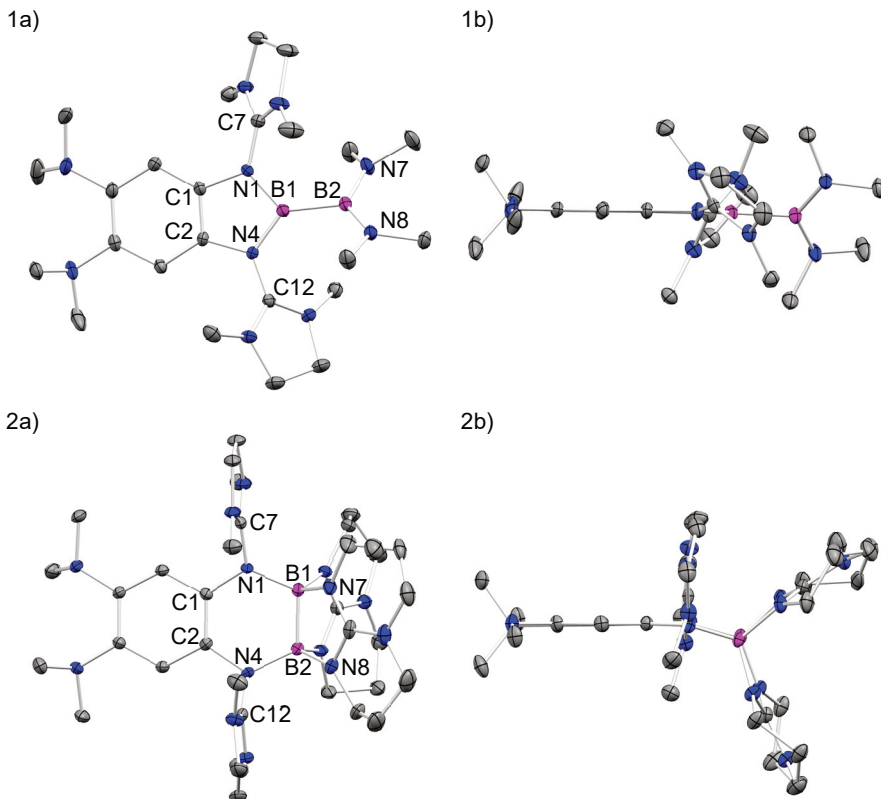
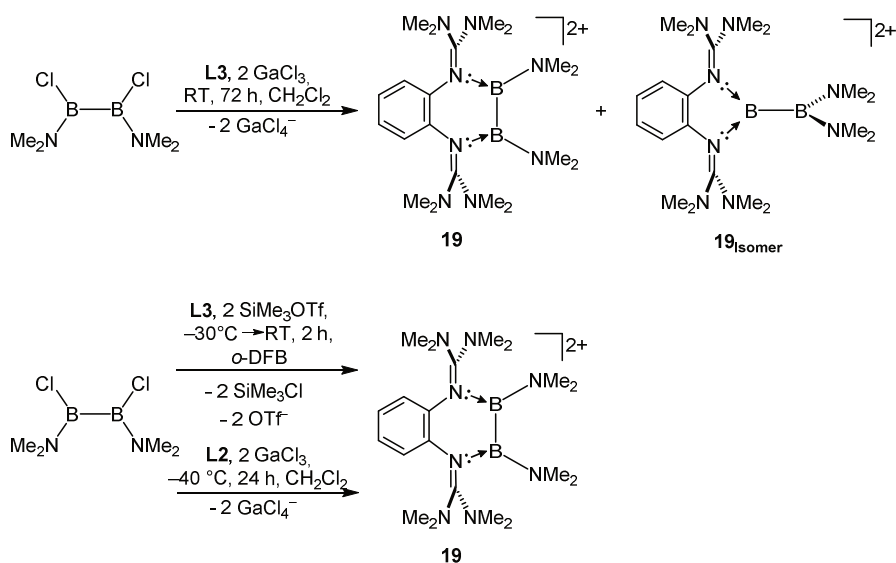


Abbildung 3.48: Visualisierung der Festkörperstruktur von 1) $17_{\text{Isomer}}(\text{GaCl}_4)_2$ und 2) $18(\text{OTf})_2$ in Kristallen (N Atome in blau, C Atome in grau und B Atome in lila dargestellt). Wasserstoffatome, Anionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Blickrichtung senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Blickrichtung entlang der aromatischen Ebene. Ausgewählte Bindungslängen $17_{\text{Isomer}}/18$ (in Å): C1-C2 1.386(2)/1.404(2), C1-N1 1.427(2)/1.433(2), C2-N4 1.424(2)/1.420(2), N1-B1 1.457(2)/1.561(2), N4-B1 1.450(2)/-, N4-B2 -/1.556(2), B1-B2 1.714(2)/1.696(3), N1-C7 1.377(2)/1.370(2), N4-C12 1.382(2)/1.377(2), B1-N7 -/1.545(2), B2-N7 1.413(2)/-, B2-N8 1.421(2)/1.557(3).

Nun wurde der deutlich elektronenärmere Ligand **L3** zur Darstellung dikationischer Diborane eingesetzt. Eine Reaktionslösung aus $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$, **L3** und zwei Äquivalenten

GaCl₃ in CH₂Cl₂ wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des aus der Reaktionslösung ausfallenden farblosen Feststoffes, wies zwei tieffeldverschobene Signalsätze des Liganden **L3** in einem Verhältnis von 43:57 auf. Durch das Überschieben einer gesättigten CH₃CN-Lösung mit Et₂O gelang bei -40 °C die Kristallisation des Gemisches in farblosen, quaderförmigen Kristallen. Für die optisch nicht unterscheidbaren Kristalle konnten zwei unterschiedliche Elementarzellen bestimmt werden. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung eines Gemisches der beiden dikationischen Diborane **19** und **19**_{Isomer} (Schema 3.26).



Schema 3.26: Darstellung der beiden Isomere **19** und **19**_{Isomer}.

Das ¹¹B-NMR von **19**_{Isomer} weist zwei deutlich unterschiedliche Signale bei $\delta = 37.7$ und 30.7 ppm auf. Nach dem Lösen des Gemisches in CD₃CN konnte nach einigen Stunden, lediglich eines der beiden Diborane, **19**_{Isomer}, NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Offensichtlich fand eine Isomerisierung in Lösung von **19** zu **19**_{Isomer} bei Raumtemperatur statt. Auf diese Weise gelang zwar die Isolation von **19**_{Isomer} in Reinform, jedoch nicht von **19**. Erst durch die Reaktion von B₂Cl₂(NMe₂)₂ mit **L3** und MeSiOTf in *o*-DFB bei -30 °C konnte

nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und dem Entfernen des Lösungsmittels, **19** als OTf-Salz in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden. Letztendlich gelang auch die Isolation von **19** als GaCl₄-Salz nach der Reaktion von B₂Cl₂(NMe₂)₂ mit **L3** und GaCl₃ in CH₂Cl₂ bei -40 °C für 24 h. Die Festkörperstrukturen von **19** und **19**_{isomer} sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Die B–B Bindungslänge von **19**_{isomer} ist mit 1.719(2) Å etwas länger als die von **19** mit 1.690(2) Å, dennoch liegen beide Bindungen im typischen Bereich einer B–B Einfachbindung.^[207] Beide Diborane lassen anhand der Aufweitung der C–N_{Imin}-Bindungslänge der Guanidine im Vergleich zum freien Liganden **L3** eine Delokalisierung der Ladung auf die Guanidino-Gruppen vermuten.

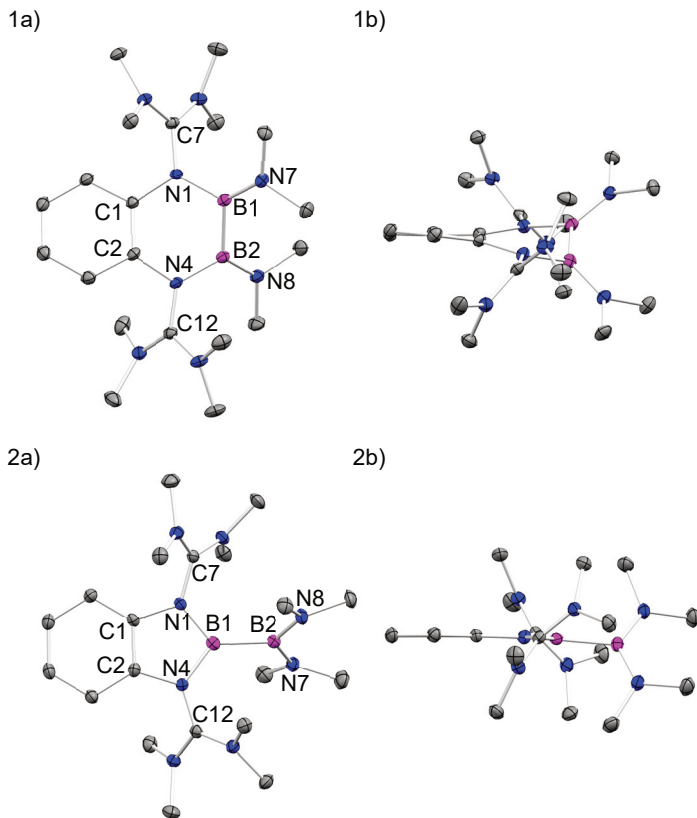


Abbildung 3.49: Visualisierung der Festkörperstruktur von 1) $\mathbf{19}(\text{GaCl}_4)_2$ und 2) $\mathbf{19}_{\text{isomer}}(\text{GaCl}_4)_2$ in Kristallen (N Atome in blau, C Atome in grau und B Atome in lila dargestellt). Wasserstoffatome, Anionen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. a) Blickrichtung senkrecht zur aromatischen Ebene; b) Blickrichtung entlang der aromatischen Ebene. Ausgewählte Bindungslängen $\mathbf{19}/\mathbf{19}_{\text{isomer}}$ (in Å): C1-C2 1.419(2)/1.397(2), C1-N1 1.433(2)/1.422(2), C2-N4 1.435(2)/1.425(2), N1-B1 1.493(2)/1.451(2), N4-B1 -/1.468(2), N4-B2 1.498(2)/-, B1-B2 1.690(2)/1.719(3), N1-C7 1.391(2)/1.395(2), N4-C12 1.387(2)/1.384(2), B1-N7 1.395(2)/-, B2-N7 -/1.427(2), B2-N8 1.392(2)/1.418(2).

3.5.2 Kinetische Untersuchung der Isomerisierungsreaktion

Wie bereits bei der Synthese beobachtet wurde, findet eine Isomerisierung von **19** zu **19_{Isomer}** in CD₃CN-Lösung statt, welche nun bei verschiedenen Temperaturen ($T = 298.2, 308.2$ und 318.2 K) ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Die Isomerisierung einer Lösung des OTf-Salzes (28.6 mmol L^{-1}) vom kinetischen Isomer **19** zum thermodynamischen Produkt **19_{Isomer}** erfolgte bei 25°C innerhalb von zwei Stunden quantitativ und ohne die Entstehung erkennbarer Nebenprodukte (Abbildung 3.50).

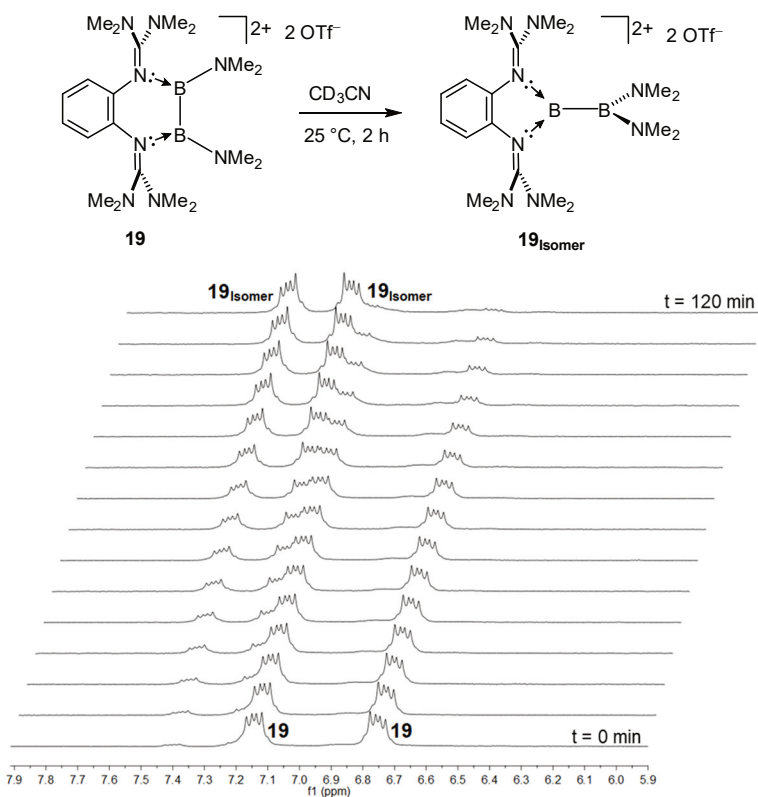


Abbildung 3.50: Zeitliche Verfolgung der quantitativen Isomerisierung vom symmetrisch substituierten Diboran **19** zum unsymmetrisch substituierten Diboran **19_{Isomer}** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (200 MHz, CD₃CN, 25°C). Dargestellt ist der Ausschnitt im aromatischen Bereich.

Die erhaltenen relativen Signalintensitäten (I) von $\mathbf{19}(\text{OTf})_2$ und $\mathbf{19}_{\text{isomer}}(\text{OTf})_2$ wurden mit $\ln(I)$ gegen die Reaktionszeit (t) für jeweils eine Reaktionstemperatur aufgetragen (Abbildung 3.51a-c). Aufgrund der Temperaturkalibrierung des NMR-Spektrometers wird lediglich von einer kleinen Abweichung der Temperatur ($\Delta T = 0.5$ K) ausgegangen. Weiterhin wurde ein Integrationsfehler bei den erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 5 % angenommen. Mit Hilfe der Methode von Gauß^[208] wurde die Fehlerfortpflanzung berücksichtigt. Alle Messpunkte liegen innerhalb der Fehlertoleranzen (Abbildung 3.51), was für eine ausreichende Abschätzung der Messgenauigkeit spricht.

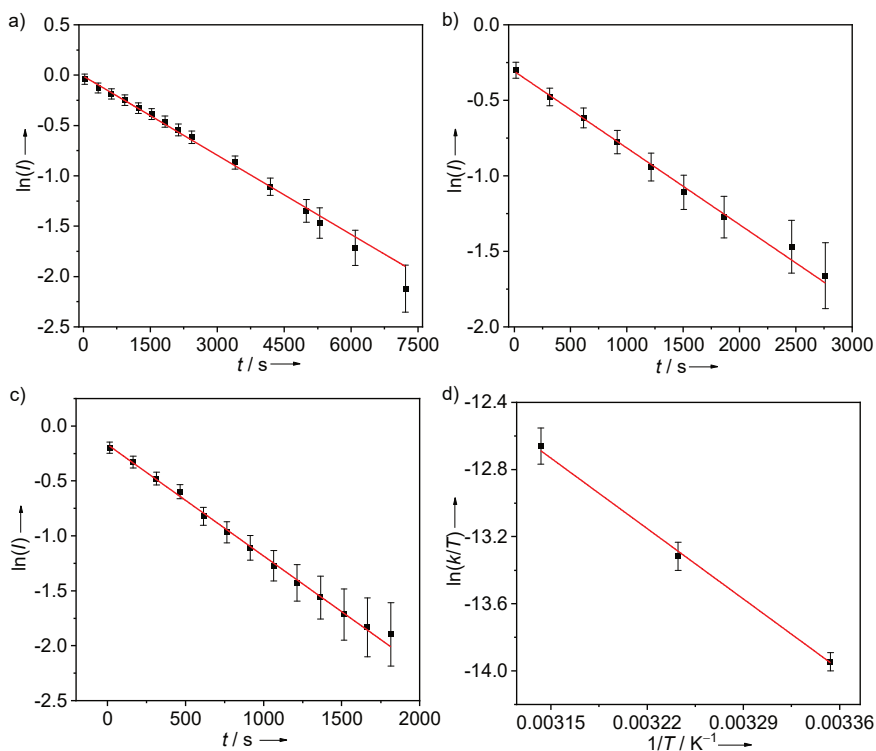


Abbildung 3.51: a-c) Plot von $\ln(I)$ gegen die Reaktionszeit (t) bei verschiedenen Temperaturen. I entspricht der relativen Signalintensität der $^1\text{H-NMR}$ -Integrale von $\mathbf{19}(\text{OTf})_2$ und $\mathbf{19}_{\text{isomer}}(\text{OTf})_2$. a) 298.2 K; b) 308.4 K; c) 318.2 K; d) Eyring-Plot basierend auf den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (k).

Die gute Übereinstimmung der erhaltenen experimentellen Werte mit einer nur geringen Abweichung (Abbildung 3.51, Tabelle 7.1) zu der linearen Fit-Funktion mit der Gleichung $y = \text{Achsenabschnitt} + \text{Steigung} \cdot x$ spricht nach dem Zeitgesetz erster Ordnung ($\ln(I) = -k \cdot t$) für eine Isomerisierungsreaktion der Ersten Ordnung. Hieraus konnten die Geschwindigkeitskonstanten (k) für die jeweiligen Temperaturen ($k_{298\text{K}} = 2.62 \times 10^{-4} \pm 6.11 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $k_{308\text{K}} = 5.07 \times 10^{-4} \pm 1.21 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $k_{318\text{K}} = 1.01 \times 10^{-3} \pm 1.84 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ermittelt werden. Nach Umformung der Eyring-Gleichung (1) mit $x = 1$ erhält man Gleichung (2):

$$k = x \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1)$$

$$\Delta G^\ddagger = -\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) RT \quad (2)$$

Durch ein weiteres Umformen und Einsetzen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung in (2) wird Gleichung (3) erhalten:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (3)$$

Die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ (Abbildung 3.51d) führt, Gleichung (3) entsprechend, zu der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 49.86 \pm 2.04 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) kann mit Gleichung (2) für die unterschiedlichen Temperaturen ($\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 93.5 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger_{308\text{K}} = 95.1 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger_{318\text{K}} = 96.4 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) erhalten werden. Durch die Auftragung von ΔG^\ddagger gegen T (Abbildung 3.52) erhält man somit die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -143.5 \pm 7.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wurden bereits Umlagerungen von Mesityl-Resten an neutralen Diboranen durch die Zugabe eines Donors (Phosphine oder Carbene) unter der Ausbildung eines sp^2 - sp^3 -hybridisierten Diborans beobachtet.^[158,159] Zum Beispiel führt die Zugabe von PEt_3 zu 1,2-Dibromo-1,2-dimesityldiboran ($\text{Mes}(\text{Br})\text{B}-\text{B}(\text{Br})\text{Mes}$) zum vermuteten (nicht detektierten) Additionsprodukt $\text{Mes}(\text{Br})\text{B}-\text{B}(\text{Br})\text{Mes}(\text{PEt}_3)$, um anschließend zu $(\text{Mes})_2\text{B}-\text{BBr}_2(\text{PEt}_3)$ umzulagern. DFT-Rechnungen der baseninduzierten Reaktion zeigen eine Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 96.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Trotz der nur geringfügig höheren Energiebarriere ($\Delta G^\ddagger = 115.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) der basenfreien Isomerisierung

$\text{Mes}(\text{Br})\text{B}-\text{B}(\text{Br})\text{Mes} \rightarrow (\text{Mes})_2\text{B}-\text{BBr}_2$ läuft diese jedoch nicht ab. Grund hierfür ist die, jetzt endergone Reaktion ($\Delta G = +15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[159]

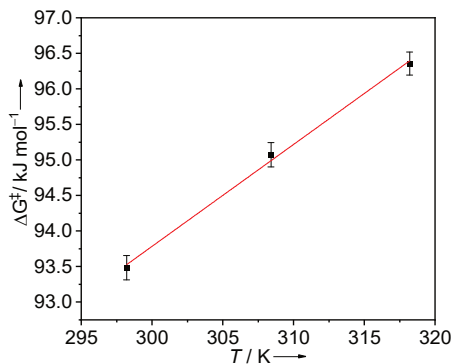


Abbildung 3.52: Plot von ΔG^\ddagger gegen T , basierend auf den Ergebnissen der Eyring-Gleichung für die Isomerisierung von $\mathbf{19}(\text{OTf})_2$.

Dadurch ist es nicht möglich, die beiden Isomere thermisch ineinander umzuwandeln. Im Gegensatz hierzu, handelt es sich bei der Isomerisierung $\mathbf{19} \rightarrow \mathbf{19}_{\text{isomer}}$ um eine stark exergone Reaktion. Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie ($\Delta G_{298\text{K}} = -60.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) erfolgte auf B3LYP+D3/def2-TZVP Niveau unter Einbeziehung des Lösungsmittelleffekts mit COSMO ($\epsilon_r = 37.5$) als Singlepointrechnung. Die hierfür experimentell bestimmte Energiebarriere ($\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 93.48 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$) liegt sehr dicht an der berechneten Barriere für die Isomerisierung von $\text{Mes}(\text{Br})\text{B}-\text{B}(\text{Br})\text{Mes}(\text{PEt}_3)$. Eine Veranschaulichung der erhaltenen thermodynamischen Daten ist in Abbildung 3.53 zu sehen. Die Zugabe von katalytischen Mengen an Kaliumfluorid in der Gegenwart von [18]-Krone-6 beschleunigt die Isomerisierung $\mathbf{19} \rightarrow \mathbf{19}_{\text{isomer}}$ deutlich. Während die Reaktion (der OTf-Salze) ohne KF bei 25°C erst nach zwei Stunden ($t_{1/2} = 44 \text{ min}$) vollständig abgelaufen war, wurde in der Anwesenheit von KF bereits nach 15 min (22°C) die vollständige Umsetzung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektiert. Offensichtlich wird die Reaktion durch Nukleophile katalysiert. Vermutlich ist das Nukleophil ohne Zugabe von KF das (schwach koordinierende) Anion des Diborans OTf^- . Um den Einfluss des Gegenions näher zu untersuchen, wurde die Kinetik des Diborans $\mathbf{19}$ mit GaCl_4^- -Anion in CD_3CN -Lösung unter analogem Vorgehen bei verschiedenen Temperaturen ($T = 293.2, 313.6$ and 324.4 K) wiederholt. GaCl_4^- stellt ein

deutlich schwächeres Nukleophil als das zuvor verwendete OTf^- dar. Überraschenderweise wurde nun die beste Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit einem linearen Fit der Auftragung $\ln k$ gegen t erhalten (Abbildung 3.54a-c). Dies entspricht der Annahme einer Reaktion nullter Ordnung, was im Gegensatz zu der, zuvor angenommenen, Reaktion erster Ordnung für die Isomerisierung von $\mathbf{19}(\text{OTf})_2$ steht.

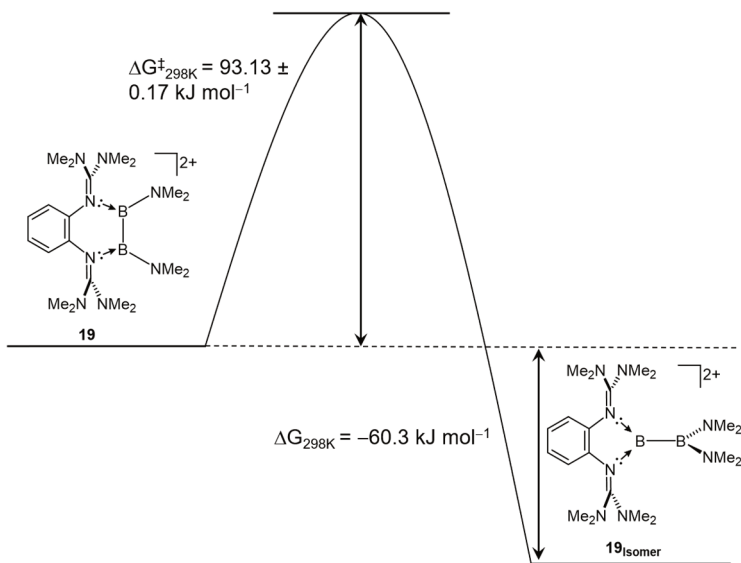


Abbildung 3.53: Freie Reaktionsenthalpie (berechnet mit B3LYP+D3/def2-TZVP; COSMO $\epsilon_r = 37.5$) und freie Aktivierungsenthalpie (aus NMR-Experimenten bei verschiedenen Temperaturen für die OTf^- katalysierte Isomerisierung von $\mathbf{19}$ zu $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ erhalten).

Eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 67.09 \pm 4.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -101.3 \pm 10.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wurden aus einem Eyring-Plot (Abbildung 3.54f) sowie der Auftragung der erhaltenen freien Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger_{293\text{K}} = 97.3 \pm 0.2$; $\Delta G^\ddagger_{314\text{K}} = 99.7 \pm 0.2$; $\Delta G^\ddagger_{324\text{K}} = 100.4 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) aus der Eyring-Gleichung, gegen $1/T$ (Abbildung 3.55), unter der Annahme einer Reaktion nullter Ordnung, erhalten. Damit ist die

erhaltene Aktivierungsenthalpie von **19**(GaCl₄)₂ etwas höher, die Aktivierungsentropie allerdings etwas niedriger als für **19**(OTf)₂. Dies macht sich durch eine lediglich klein ausfallende Änderung der freien Aktivierungsenthalpien von $\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}} = 93.48 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ für **19**(OTf)₂ zu $97.86 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ für **19**(GaCl₄)₂ bemerkbar.

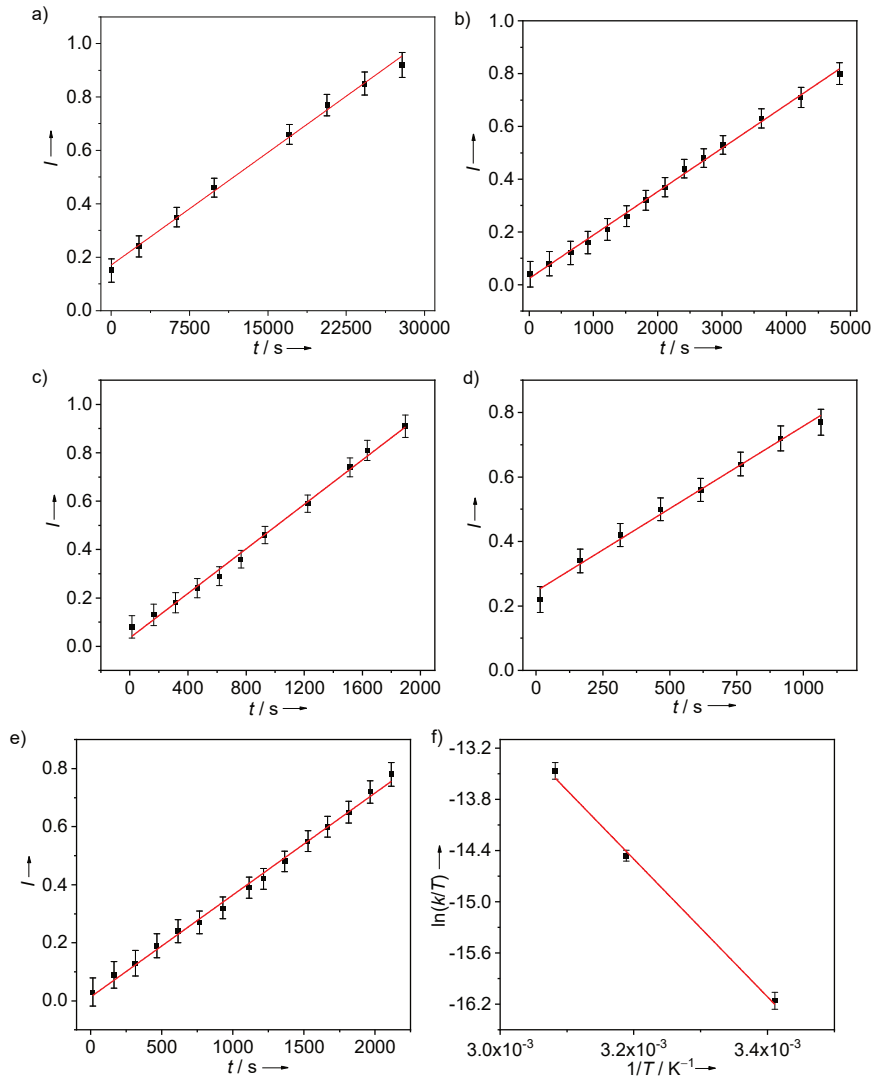


Abbildung 3.54: a-e) Plot von I gegen die Reaktionszeit (t) bei verschiedenen Temperaturen und Startkonzentrationen. I entspricht der relativen Signalintensität der ^1H -NMR-Integrale von $\mathbf{19}(\text{GaCl}_4)_2$ und $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}(\text{GaCl}_4)_2$. a) 293.2 K, $c = 23.9 \text{ mmol L}^{-1}$; b) 313.6 K, $c = 23.9 \text{ mmol L}^{-1}$; c) 324.4 K, $c = 23.9 \text{ mmol L}^{-1}$; d) $T = 324.4 \text{ K}$, $c = 7.16 \text{ mmol L}^{-1}$; e) $T = 324.4 \text{ K}$, $c = 47.8 \text{ mmol L}^{-1}$; f) Eyring-Plot basierend auf den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (k) mit der Startkonzentration $c = 23.9 \text{ mmol L}^{-1}$.

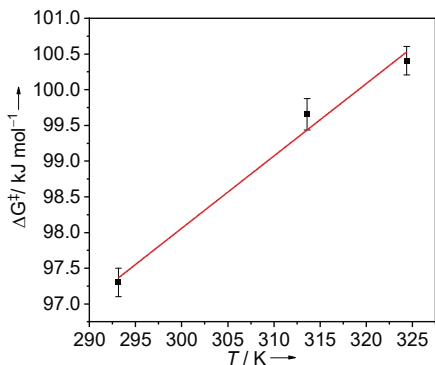


Abbildung 3.55: Plot von ΔG^\ddagger gegen T , basierend auf den Ergebnissen der Eyring-Gleichung für die Isomerisierung von $\mathbf{19}(\text{GaCl}_4)_2$ mit $c = 23.9 \text{ mmol L}^{-1}$.

Der Wechsel der Reaktionsordnung von einer Reaktion erster Ordnung ($\mathbf{19}(\text{OTf})_2$) zu einer Reaktion nullter Ordnung ($\mathbf{19}(\text{GaCl}_4)_2$), sowie die signifikant negativen Werte der Aktivierungsentropie für beide Reaktionen, können durch einen rein thermischen Isomerisierungsprozess ohne die Beteiligung von Nukleophile nicht erklärt werden. Dies wird weiterhin durch die erhaltene hohe Energie für den berechneten (PBEh-3c/def2-mSVP) Übergangszustand (Abbildung 3.56) von $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 181 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Energien erhalten mit PW6B95-D3/def2-QZVPP) einer thermischen, intramolekularen Isomerisierung gestützt.^[165]

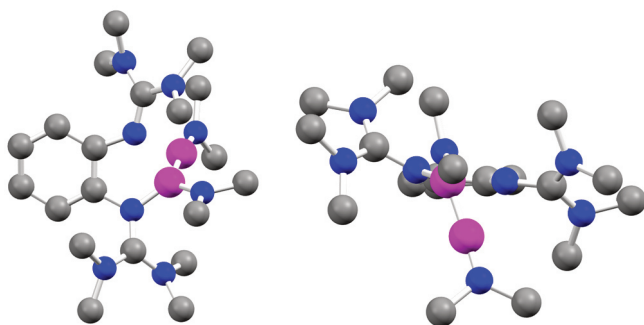


Abbildung 3.56: Visualisierung des Übergangszustandes einer nukleophilfreien, thermischen Isomerisierung von $\mathbf{19}$ zu $\mathbf{19}_{\text{isomer}}$ (N Atome in blau, C Atome in grau und B Atome in lila dargestellt). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Reaktion nullter Ordnung könnte die Katalyse der Reaktion durch Cl^- Ionen sein, welche durch ein geschwindigkeitsbestimmendes vorgelagertes Gleichgewicht in GaCl_4^- entstehen (Schema 3.27). Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für die Iodierung von Aceton beobachtet.^[209] Hierbei ist die Enol-Form die reaktive Spezies, welche mit einem vorgelagerten geschwindigkeitsbestimmenden Gleichgewicht mit der unreaktiven Keto-Form steht. Die Reaktion entspricht einer Reaktion pseudo-nullter Ordnung bezüglich des Iodids.^[209]



Schema 3.27: Gleichgewicht von GaCl_4^- zur Erzeugung von Cl^- Ionen.

Nach dem Rühren einer Suspension von **19** in CH_2Cl_2 für vier Tage bei Raumtemperatur, dem anschließenden Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck und der direkten Analyse einer CD_3CN -Lösung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, konnte eine nahezu quantitative Umsetzung zu **19**_{Isomer} beobachtet werden. Dies lässt einen wesentlichen Einfluss des Lösungsmittels CD_3CN als Nukleophil ausschließen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **19** in nicht koordinierenden Lösungsmitteln (wie z.B. CH_2Cl_2) gelang keine *in situ* spektroskopische Verfolgung der Reaktion.

Für eine Reaktion nullter Ordnung wird bei einer Variation der Startkonzentration (c) keine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten erwartet. Daher wurde nun die Startkonzentration ($c_1 = 7.16$; $c_2 = 23.9$; $c_3 = 47.8 \text{ mmol L}^{-1}$) bei konstanter Temperatur ($51 \text{ }^\circ\text{C}$) variiert (Abbildung 3.54c-e). Die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit ($k_1 = 5.12 \times 10^{-4} \pm 1.93 \times 10^{-5}$; $k_2 = 4.60 \times 10^{-4} \pm 1.11 \times 10^{-4}$; $k_3 = 3.51 \times 10^{-4} \pm 6.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) mit steigender Startkonzentration spricht für einen komplexeren Reaktionsmechanismus. Dies könnte ebenfalls mit einer Katalyse der Reaktion durch Cl^- Ionen, welche aus GaCl_4^- entstehen, erklärt werden. Das Gleichgewicht zwischen Cl^- und GaCl_4^- könnte mit einer Zunahme der Konzentration und der daraus folgenden Zunahme der Wahrscheinlichkeit einer Ionenpaarbildung auf die Seite von GaCl_4^- verschoben werden. Dadurch stehen anteilmäßig weniger Cl^- Ionen pro Diboran-Molekül **19** zur Verfügung, was sich durch eine leichte Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten bemerkbar macht.

3.5.3 Theoretische Betrachtung der Isomerisierungsreaktion

Um die experimentell erhaltenen Ergebnisse besser verstehen zu können, wurden weitere quantenchemische Rechnungen bezüglich der Thermodynamik der Isomerisierungsreaktion sowie der Bindungssituation von **19**_{isomer} durchgeführt. Hierfür wurden zunächst beide Diboran-Isomere für die Liganden **L3**, **L4** und **L6** strukturoptimiert. Die Reproduktion der Strukturen beider Isomere auf B3LYP+D3/def2-TZVP Niveau gelang mit lediglich geringen Abweichungen, wie anhand der Übereinanderlegung der erhaltenen Kristallstrukturen mit den berechneten Strukturen mit Hilfe des Programms aRMSD^[210] ersichtlich wurde. In Tabelle 3.6 sind die hieraus erhaltenen quadratischen Mittelwerte der Abweichung (Root Mean Square Deviation RMSD) sowie der Fehler über alle Bindungslängen (Root Mean Square Error RMSE) für die Strukturen angegeben.

Tabelle 3.6: Auflistung von Root Mean Square Deviation (RMSD) und Root Mean Square Error (RMSE) für den Vergleich zwischen experimentell erhaltener Kristallstruktur und auf B3LYP+D3/def2-TZVP Niveau berechneten Strukturen verschiedener Diboran-Verbindungen.

| Diboran | RMSD / Å | RMSE / Å |
|-----------------------------|----------|----------|
| 16 | 0.47 | 0.0011 |
| 17 _{isomer} | 0.16 | 0.0008 |
| 19 | 0.36 | 0.0003 |
| 19 _{isomer} | 0.12 | 0.0005 |

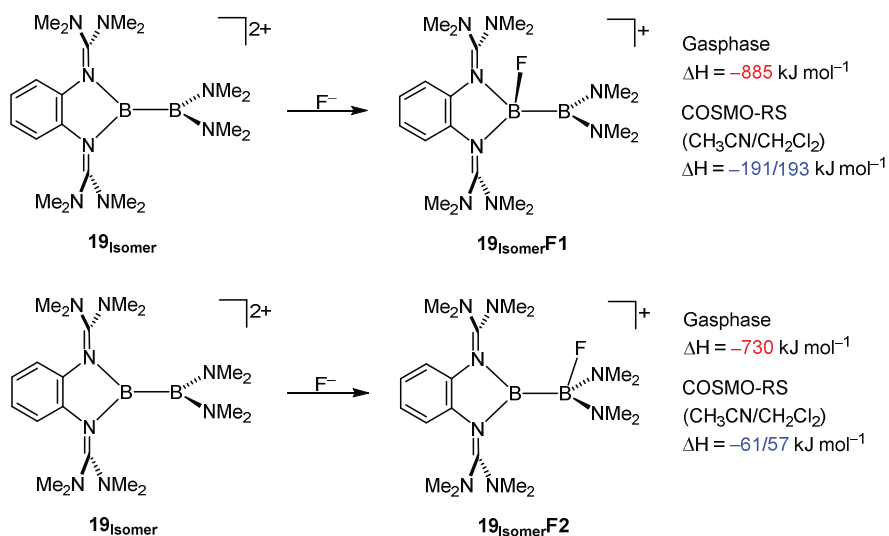
In allen Fällen ist das unsymmetrisch substituierte Diboran gegenüber dem symmetrisch substituierten Diboran thermodynamisch begünstigt ($\Delta G_{298\text{K}}(\mathbf{16}_{\text{isomer}}-\mathbf{16}) = -105 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Umlagerung beider Diboran-Einheiten), $\Delta G_{298\text{K}}(\mathbf{17}_{\text{isomer}}-\mathbf{17}) = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{298\text{K}}(\mathbf{19}_{\text{isomer}}-\mathbf{19}) = -49 \text{ kJ mol}^{-1}$). Im Falle der Isomerisierung von **19** wurde zudem der Einfluss eines Lösungsmittelleffektes mit COSMO ($\epsilon_r = 37.5$) untersucht. Hiernach ist das unsymmetrisch substituierte Diboran **19**_{isomer} nun mit $\Delta G_{298\text{K}} = -60 \text{ kJ mol}^{-1}$ begünstigt. Die Rechnungen bestätigen den Anfangshypothese, dass die symmetrisch substituierten Diborane, das kinetische und die unsymmetrisch substituierten Diborane das thermodynamische Produkt darstellen. Im Gegensatz hierzu steht das im Jahr 2018 von Inoue *et al.* dargestellte symmetrische Bisguanidino-Diboran (Schema 2.36),^[162] welches mit analoger Rechenmethode eine Bevorzugung von $\Delta G_{298\text{K}} = -11 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das symmetrisch

substituierte Diboran aufweist. Vermutlich führt die vergleichsweise starre Geometrie der Guanidino-Substituenten in den Liganden **L3**, **L4** und **L6** zur thermodynamischen Bevorzugung des unsymmetrischen Produktes. Nachdem nun für alle in dieser Arbeit dargestellten Diborane eine thermodynamische Bevorzugung des unsymmetrischen Produktes angenommen werden kann, stellt sich die Frage des Zusammenhanges zwischen benötigter Aktivierungsenergie und Struktur des Liganden. Die Energiebarriere der Isomerisierung scheint von der Elektronendonorstärke der Guanidino-Substituenten im Liganden abzuhängen. Der berechnete Übergangszustand (Abbildung 3.56) der Isomerisierung von **19** zu **19_{Isomer}** lässt vermuten, dass die Energiebarriere durch die Migration der Guanidinogruppe und nicht durch die anschließende Umlagerung der Dimethylamino-Gruppe hervorgerufen wird. Diese Annahme sollte ebenfalls für den durch Nukleophile katalysierten Mechanismus gelten. Die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte freie Aktivierungsenthalpie für den relativ schwachen Elektronendonator **L3** liegt unter 100 kJ mol⁻¹. Für den deutlich stärkeren Elektronendonator **L6** konnte lediglich die sofortige Bildung des unsymmetrischen Produktes **17_{Isomer}** und nicht die des symmetrischen Diborans **17** beobachtet werden. Daher ist in diesem Fall von einer niedrigeren Aktivierungsenergie auszugehen. Auf den ersten Blick widerspricht der stärkste Elektronendonator **L4** (mit dem geringsten Oxidationspotential) durch die ausschließliche Bildung des symmetrischen Bis(diborans) **16** dieser These. Jedoch kann durch die Koordination des zweiten dikationischen Diborans an Ligand **L4** von einer drastischen Reduzierung der Elektronendonorstärke ausgegangen werden. Dementsprechend sollte die Elektronendonorstärke von [(B₂(NMe₂)₂)**L4**]²⁺ geringer als die von **L3** und **L6** sein.

3.5.4 Theoretische Betrachtung der Bindungssituation in **19_{Isomer}**

Die experimentell erhaltenen chemischen Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum von **19_{Isomer}** ($\delta = 37.7$ und 30.7 ppm) zeigen zwei beträchtlich unterschiedliche Boratome und damit eine Polarisierung der B–B Bindung. Um die elektronische Struktur sowie die Bindungssituation von **19_{Isomer}** näher zu beleuchten, wurden weitere quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zunächst wurde die Bindungspolarisation von **19_{Isomer}** mit Hilfe einer NBO-Ladungsanalyse (B3LYP+D3/def2-TZVP) betrachtet. Tatsächlich weist das an das Guanidin koordinierte Boratom (B1), eine signifikant höhere Ladung (+0.84) im Vergleich zu dem Boratom (B2) der B(NMe₂)₂-Einheit (+0.58) auf. Dies steht im Einklang mit der auf

PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c Niveau (mit den G3-Ankerpunkten von Krossing *et al.*)^[211] berechneten Fluorid-Ionen-Affinität, welche von dem Boratom B1 um 130 kJ mol^{-1} (COSMO-RS, CH_3CN , BP86+D3/TZ2P) höher ist als die von Boratom B2 (Schema 3.28).^[165]

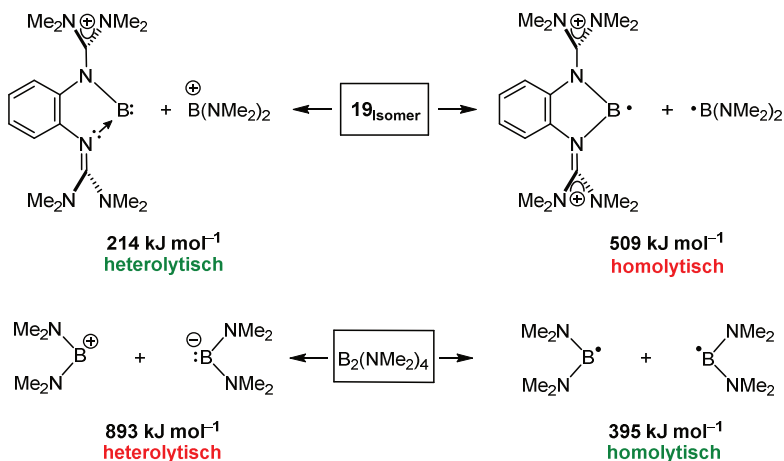


Schema 3.28: Berechnete Fluorid-Ionen-Affinitäten (PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEH-3c) mit und ohne Lösungsmittelkorrektur (COSMO-RS, BP86+D3/TZ2P).

Die ungleiche Ladungsverteilung kann auf die starken π -Donor Eigenschaften der NMe_2 Einheit im Vergleich zu den positiv geladenen Guanidino-Gruppen (Schema 3.30) zurückgeführt werden. Die NBO-Ladungsanalyse (B3LYP+D3/def2-TZVP) von $\mathbf{17}_{\text{Isomer}}$ zeigt die bessere π -Donorstärke des Liganden $\mathbf{L6}$ durch die zusätzlich an den Aromaten gebundenen Dimethylaminogruppen mit einer Verringerung der positiven Ladung am Guanidin gebundenen Boratom (+0.72) im Vergleich zu $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ (+0.84). Hingegen ist kaum eine Veränderung der Ladung des $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Boratoms (+0.60) zu erkennen. Die niedrigere Polarisation der B–B Bindung in $\mathbf{17}_{\text{Isomer}}$ spiegelt sich weiterhin in der Verringerung des Abstandes der beiden ^{11}B -NMR-Signale zueinander ($\Delta(\delta^{11}\text{B}) = 3.0 \text{ ppm}$) im Vergleich zu ($\Delta(\delta^{11}\text{B}) = 7.0 \text{ ppm}$) für $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ wider. Dies veranschaulicht die Möglichkeit einer Steuerung

der Bindungspolarität durch eine Variation der Substituenten am aromatischen Rückgrat der Guanidin-Liganden.

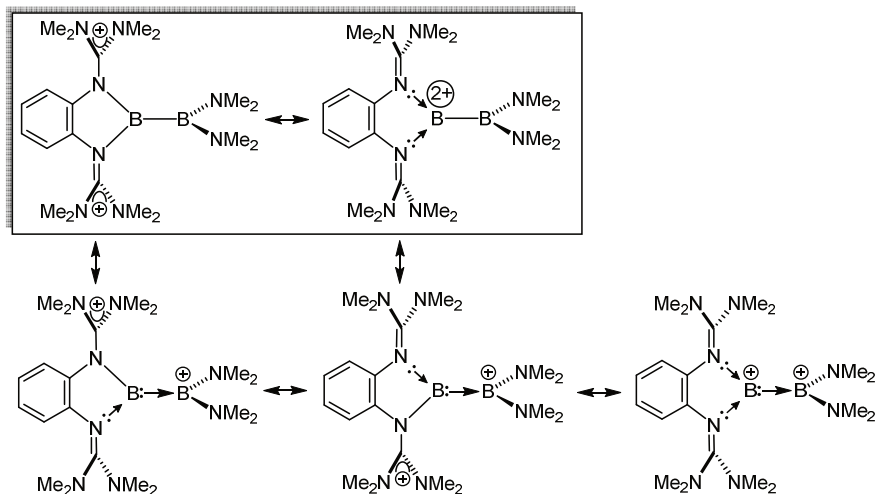
Nun wurden die Energien einer hetero- und homolytischen Bindungsspaltung der B–B Bindung für das Diboran $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ berechnet (PW6B95+D3(BJ)/def2-QZVPP) und mit der des neutralen, symmetrischen Analogons, Tetrakis(dimethylamino)diboran ($\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$) verglichen (Schema 3.29).^[165]



Schema 3.29: Vergleich zwischen der berechneten (ΔH , PW6B95-D3(BJ)/def2-QZVPP//PBEh-3c) homolytischen und heterolytischen B–B Bindungsspaltung für $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$. Die heterolytische Bindungsspaltung ist für $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ um 295 kJ mol^{-1} niedriger im Vergleich zur homolytischen Bindungsspaltung.

Es fällt auf, dass für $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ eine heterolytische Bindungsspaltung um 295 kJ mol^{-1} gegenüber einer homolytischen Bindungsspaltung bevorzugt ist. Im Gegensatz hierzu ist für $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ die homolytische Bindungsspaltung klar favorisiert. Laut IUPAC Definition impliziert die bevorzugte heterolytische Bindungsspaltung im Falle des Diborans $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ eine dative Bindung zwischen den beiden Boratomen. In Schema 3.30 sind mögliche Lewis-Strukturen von $\mathbf{19}_{\text{Isomer}}$ dargestellt. Um diese näher zu untersuchen, wurde die Elektronendichte mittels QTAIM (B3LYP+D3/def2-TZVP) näher inspiziert.^[165] Die Bindungsdeskriptoren der B–B Bindung zeigen ähnliche, hauptsächlich kovalente Bindungs-Charakteristika für beide

Verbindungen mit einer etwas höheren Polarität der B–B Bindung für das Diboran **19**_{Isomer}, im Vergleich zu $B_2(NMe_2)_4$ (siehe auch Abbildung 7.1 und Tabelle 7.2).



Schema 3.30: Einige mögliche Resonanzstrukturen für das Diboran **19**_{Isomer}. Quantenchemische Rechnungen der Bindungssituation zeigen eine höhere Relevanz der hervorgehobenen Strukturen.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine Energie-Zersetzungsanalyse (EDA, BP86+D3/TZ2P) zwischen den Fragmenten der homo- und heterolytischen B–B Bindungsspaltung durchgeführt.^[165] Mehrere EDA Studien vermuten, dass die Fragmentierung, die mit der besten Bindungsbeschreibung (dative/heterolytisch oder kovalent/homolytisch) einhergeht, diejenige mit dem kleinsten Orbital-Wechselwirkungsterm ΔE_{Orb} ist, da dies die kleinste Änderung der elektronischen Ladungsverteilung in der elektronischen Struktur des Moleküls benötigt.^[212] Die numerischen Ergebnisse der EDA (Tabelle 7.3) lassen für beide Diborane **19**_{Isomer} und $B_2(NMe_2)_4$ eine kovalente Bindung als realistischste Bindungsbeschreibung hervorgehen. Die in Schema 3.29 gezeigte deutliche Favorisierung der heterolytischen Bindungsspaltung in Diboran **19**_{Isomer} kann auf eine Coulomb-Repulsion der beiden nach der heterolytischen Bindungsspaltung entstehenden kationischen Fragmente zurückgeführt werden. Weiterhin lässt die EDA einen signifikanten Beitrag der Dispersionswechselwirkung erkennen, welcher die B–B Bindung in dem Diboran **19**_{Isomer} stabilisiert. Die mittels

quantenchemischer Rechnungen am wahrscheinlichsten erachteten Strukturen von Diboran **19**_{Isomer} sind in Schema 3.30 oben links dargestellt. Aufgrund der höheren Elektronendonorstärke von **L6** im Vergleich zu **L3** sind die Strukturen mit einer positiven Ladung auf dem Guanidin-Liganden von höherem Stellenwert für das Diboran **17**_{Isomer} als für das Diboran **19**_{Isomer}.

3.5.5 Erste Reaktivitätsuntersuchungen der neu dargestellten Diborane

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer ersten Reaktivitätsuntersuchung der neuen dikationischen Diborane vorgestellt.

Die dargestellten Diborane **16** und **17**_{Isomer} weisen einen redoxaktiven Liganden auf, weswegen zunächst das Redoxverhalten dieser Verbindungen untersucht wurde. Das Cyclovoltammogramm des tetrakationischen Bis(diborans) **16** ist in Abbildung 3.57 dargestellt. Es sind keine reversiblen Redox-Prozesse, sondern lediglich irreversible Oxidationsprozesse bei $E_{\text{ox}}(1) = 0.19$; $E_{\text{ox}}(2) = 0.46$; $E_{\text{ox}}(3) = 0.85$; $E_{\text{ox}}(4) = 1.11$ und $E_{\text{ox}}(5) = 1.35$ V vs. Fc^+/Fc zu erkennen.

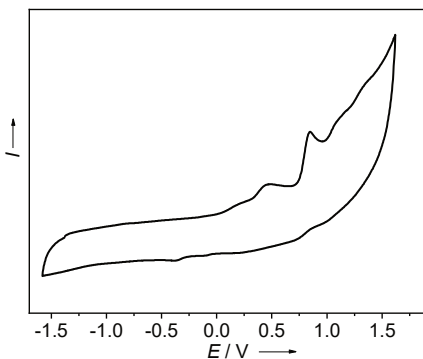


Abbildung 3.57: Cyclovoltammogramm von **16** mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 300 mV s^{-1} . Potentiale relativ zu Fc^+/Fc , aufgenommen mit ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 .

Jedoch ist keine Oxidation des Liganden **L4** zu beobachten, welche bei deutlich niedrigeren Spannungen auftreten sollte. Dies könnte auf die starke Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidin-Rückgrat, wie sie bereits in Kapitel 3.5.1 diskutiert wurde, zurückzuführen sein.

Das Cyclovoltammogramm des Diborans **17_{Isomer}**, welches den redoxaktiven Liganden **L6** aufweist, ist in Abbildung 3.58 dargestellt. Auch hierbei ist kein reversibler Redox-Prozess, sondern lediglich eine breite, irreversible Oxidationswelle zwischen -0.18 V und 1.03 V vs. Fc^+/Fc zu erkennen. Es ist also bei der Oxidation des Diborans von einer Zersetzung auszugehen.

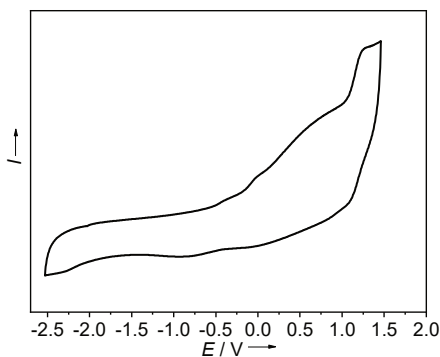
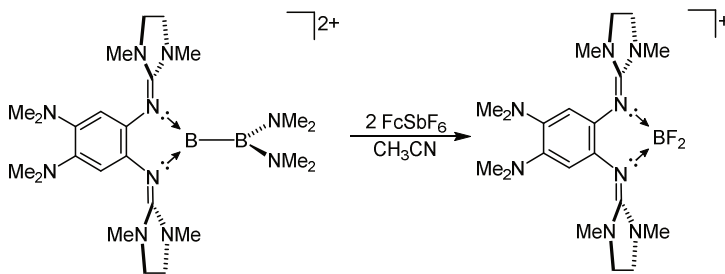


Abbildung 3.58: Cyclovoltammogramm des Diborans **17_{Isomer}** mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 300 mV s^{-1} . Potentiale relativ zu Fc^+/Fc , aufgenommen mit ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 .

Die chemische Oxidation des Diborans **17_{Isomer}** mit zwei Äquivalenten FcSbF_6 in einer CH_3CN -Lösung führt bei Raumtemperatur zu einem sofortigen Farbumschlag zu tiefgrün. Vermutlich hat eine Oxidation des Liganden **L6** zu **L6²⁺** stattgefunden. Ein weiteres Rühren der Reaktionslösung führt nach etwa zwei Stunden zu einer Entfärbung des Gemisches mit anschließendem Farbumschlag zu orange. Die ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse der orangenen Reaktionslösung lässt die erneute Reduktion des Liganden zu **L6** erkennen, während das ${}^{11}\text{B}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Triplet bei 4.07 ppm (${}^1J_{\text{B-F}} = 30 \text{ Hz}$) aufweist. Das in CH_3CN aufgenommene HR-ESI⁺ Massenspektrum des Reaktionsgemisches lässt mit $m/z = 435.2969$ die Entstehung von $[\text{L6}(\text{BF}_2)]^+$ ($m/z = 435.2968$) vermuten (Schema 3.31). Dies steht im Einklang mit dem aufgenommenem ${}^{11}\text{B}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches die B-F

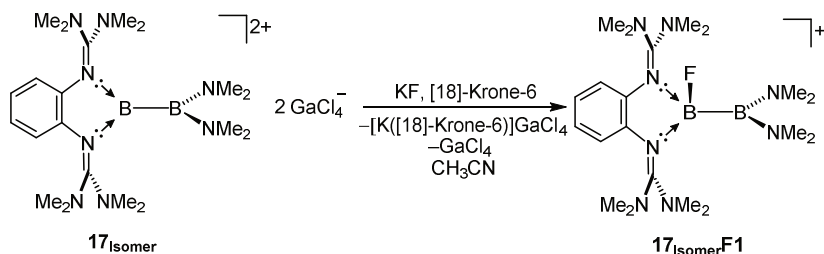
Kopplung anhand des Triplets erkennen lässt. Hingegen sind im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Signale zu beobachten. Dies könnte eventuell die Folge eines schnellen Austauschs von Fluoriden mit z.B. SbF_6 oder anderen (nicht aufgeklärten) Nebenprodukten sein. Die Umsetzung von **L6** mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sollte zur Bildung von $[\text{L6}(\text{BF}_2)]\text{BF}_4$ führen.^[213] Im aufgenommenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein, im Vergleich zu dem erhaltenen Produkt nach der Oxidation von **17**_{Isomer} mit FcSbF_6 , leicht verschobenes Triplett bei 3.86 ppm ($^1J_{\text{B-F}} = 34$ Hz) zu erkennen. Die Verschiebung des ^{11}B -NMR Signals könnte auf eine unterschiedlich starke Wechselwirkung des Gegenions mit der BF_2 -Einheit zurückzuführen sein. Es scheint also durch die Oxidation von **17**_{Isomer} mit FcSbF_6 zu einer Fluoridabstraktion von SbF_6^- gekommen zu sein. Dies lässt die Entstehung einer Bor-Lewis-Supersäure als intermediäres Produkt nach des Oxidationsprozesses vermuten.



Schema 3.31: Vermutete (Teil)-Reaktion von **17**_{Isomer} mit FcSbF_6 .

Weiterhin wurde versucht, die B–B Bindungspolarität des Diborans **17**_{Isomer} zu nutzen. Jedoch konnte keine Umsetzung des Diborans **17**_{Isomer} mit dem Alkin Phenylacetylen in CD_3CN -Lösung bei Raumtemperatur, oder nach dem Erhitzen auf 80°C über Nacht detektiert werden. Wie in Schema 3.28 gezeigt ist, wird eine stark unterschiedliche Fluorid-Ionen-Affinität für die beiden Boratome in **19**_{Isomer} als Folge einer polaren B–B Bindung angenommen. Die Umsetzung von **19**_{Isomer} mit Kaliumfluorid und [18]-Krone-6 in CH_3CN führt vermutlich zur Bildung von **19**_{Isomer}**F1** (Schema 3.32). Nach einer Reaktionszeit von achtzehn Stunden bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch analysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine vollständige, selektive Umsetzung zu einem Produkt zu erkennen. Das HR-ESI⁺ Massenspektrum bestätigt die Bildung eines Produktes mit der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_8\text{F}$ (ber. $m/z = 433.3546$; exp. $m/z = 433.3538$). Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein

breites Signal bei -150.7 ppm zu erkennen, welches im typischen Bereich eines borgebundenen Fluorids liegt.^[213] Weiterhin lässt das ^{11}B -NMR-Spektrum aufgrund von zwei unterschiedlichen ^{11}B -Signalen bei 7.42 und 36.06 ppm die Entstehung zweier deutlich unterschiedlich gebundener Boratome vermuten.



Schema 3.32: Vermutete Reaktion von **17Isomer** mit Kaliumfluorid in der Anwesenheit von $[\text{18}]\text{-Krone-6}$.

Die für das guanidingebundene Boratom deutlich höher berechnete Fluorid-Ionen-Affinität ($\Delta\text{FIA} = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$) im Vergleich zu dem durch Dimethylamino-Gruppen gebundenen Boratom (Schema 3.28), sowie die berechneten (BP86+D3/def2-SV(P)) ^{11}B -NMR Verschiebungen für **19IsomerF1** mit $\delta^{11}\text{B} = 10$ und 37 ppm, im Vergleich zu **19IsomerF2** (Schema 3.28) mit $\delta^{11}\text{B} = 10$ und 46 ppm, lassen die erfolgreiche Darstellung von **19IsomerF1** als wahrscheinlich erachten. Hierdurch gelang eine zusätzliche Polarisierung der B–B Bindung, wie anhand des experimentell erhaltenen Unterschiedes der ^{11}B -Signale ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 28.64$ ppm) ersichtlich ist.

4

ZUSAMMENFASSUNG

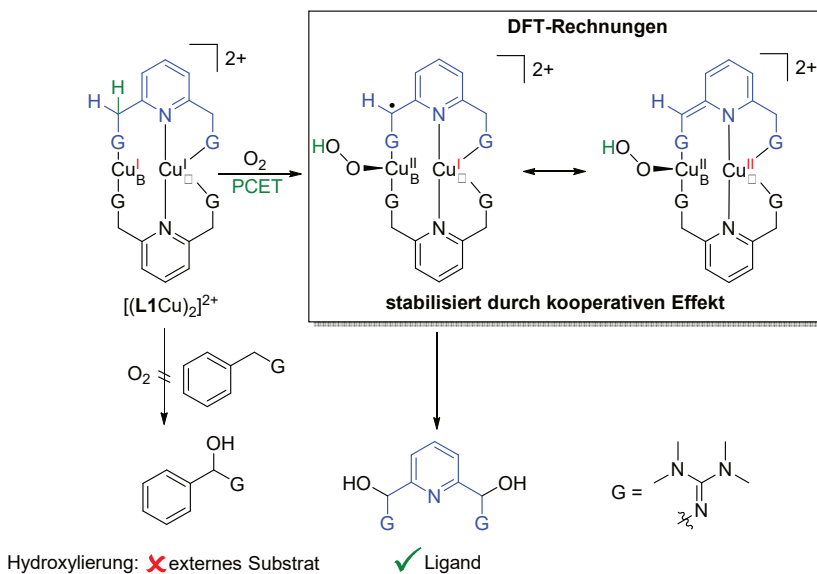
In der vorliegenden Arbeit wurden elektronenreiche Guanidin-Liganden zur Aktivierung von O–O und B–B Bindungen genutzt. Während die Darstellung und Untersuchung der Eigenschaften von Guanidin-Liganden sowie entsprechender Metallkomplexe seit vielen Jahren im Arbeitskreis Himmel Teil der Forschung ist, wurde mit der Aktivierung von molekularem Sauerstoff an Kupferkomplexen Neuland betreten.

Begonnen wurde die Arbeit mit der Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen ausgehend vom literaturbekannten Liganden 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl)pyridin (**L1**) sowie des neu synthetisierten Liganden 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridin (**L2**). Für **L1** wurde die Bildung des dinuklearen Komplexes $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ (Schema 4.1) mit zwei signifikant unterschiedlichen Kupfer(I)-Atomen und stabiler Dimer-Struktur (sowohl im Festkörper als auch in Lösung) beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigte der Kupfer(I)-Komplex mit Ligand **L2** die Bildung eines temperaturabhängigen Monomer-Dimer Gleichgewichts ($[\mathbf{L2Cu}]^+ / [(\mathbf{L2Cu})_2]^{2+}$), welches sich bei Raumtemperatur auf der Seite des Monomers befindet. DFT-Rechnungen stützen diese Beobachtungen. Während für $[\mathbf{L1Cu}]^+$ eine exotherme und exergone Dimerisierungsreaktion berechnet wurde, ergab sich eine exotherme, allerdings leicht endergone, Reaktion für $[\mathbf{L2Cu}]^+$ bei Raumtemperatur.

Anschließend wurde die Reaktivität der erhaltenen Kupfer(I)-Komplexe gegenüber Sauerstoff untersucht. Hierbei wurde bei der Umsetzung von Komplex $[(\mathbf{L1Cu})_2]^{2+}$ mit Sauerstoff eine dem Enzym *Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase* (PHM) ähnelnde aliphatische Hydroxylierung am Liganden festgestellt (Schema 4.1). Weitere quantenchemische und experimentelle Untersuchungen deuten auf eine Beteiligung des thermisch instabilen *end-on* gebundenen Kupfer(II)-Superoxids ($\mathbf{Cu}_1\mathbf{S}^{\text{E}}$) als reaktive Spezies hin. Im Falle von Komplex

$[\text{L2Cu}]^+$ gelang die UV/Vis-spektroskopische Detektion des $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexes bei -80°C . Eine weitere experimentelle Absicherung der gebildeten Kupfer-Sauerstoffspezies erfolgte mit Hilfe von Resonanz-Raman-Spektroskopie, welche sauerstoffisotopenabhängige Schwingungsmoden im typischen Bereich für $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexe erkennen ließ.

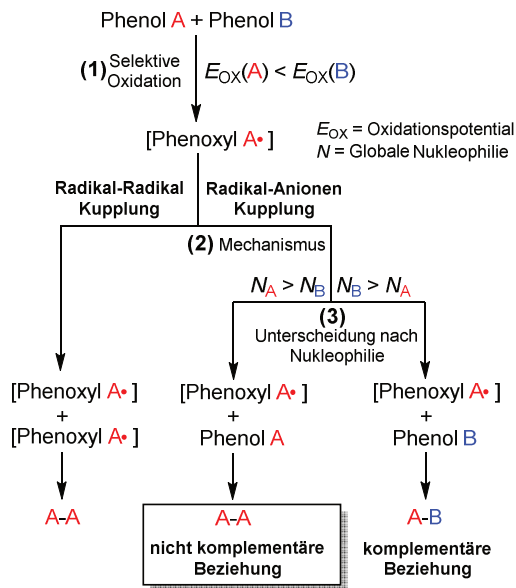
Abschließende quantenchemische Rechnungen des Hydroxylierungsmechanismus bei der Umsetzung von Komplex $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$ mit Sauerstoff lassen, ausgehend vom $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplex $[(\text{L1Cu})_2\text{O}_2]^{2+}$, eine Metallkooperativität der beiden Kupferatome als Triebkraft der Wasserstoffatomabstraktion als ersten Reaktionsschritt vermuten (Schema 4.1). Gestützt wird diese These durch das Ausbleiben einer Hydroxylierung bei der Zugabe des externen, strukturell analogen Substrats Benzyltetramethylguanidin.



Schema 4.1: Übersicht der aliphatischen Ligandhydroxylierung in $[(\text{L1Cu})_2]^{2+}$.

Weiterhin wurde die Aktivierung von Sauerstoff an Kupfer(I)-Komplexen mit dem redoxaktiven guanidinofunktionalisierten Aromaten (GFA) 1,2,4,5-Tetrakis-(tetramethylguanidino)benzol (**L4**) untersucht und mit der des elektronärmeren, nicht redoxaktiven Liganden 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol (**L3**) verglichen. Am Beispiel der oxidativen C–C Phenol-Homokupplung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol sowie 2,6-Di-*tert*-

butylphenol wurde eine bis zu 180-fach schnellere Umsetzung des Phenols unter gleichen Reaktionsbedingungen - bei der Nutzung von Kupfer(I)-Komplexen mit dem redoxaktiven Liganden **L4** im Vergleich zu **L3** - beobachtet. Es wird vermutet, dass die zusätzlich bereitgestellte Elektronendichte durch den redoxaktiven Liganden zu einer effizienten O–O Bindungsspaltung führt. Das Einsetzen eines literaturbekannten Katalysator-Systems, bestehend aus NEt_3 und Kupfer(I)-Salzen für die oxidative Homokupplung von Phenolen, bestätigte die außergewöhnlich hohe Reaktivität der GFA-Kupfer-Komplexe unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 1 bar O_2) im Vergleich mit bisher bekannten Systemen. Als besonders reaktiv stellte sich hierbei Komplex $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ heraus, welcher weiterhin zur oxidativen Kreuzkupplung von *nicht komplementären* Phenolpaaren eingesetzt wurde. In solchen Phenolpaaren kommt es in nahezu allen bekannten Kreuzkupplungsverfahren zu einer ausgeprägten Bevorzugung der Homokupplungsreaktion. Hierbei führt ein niedrigeres Oxidationspotential in Verbindung mit einer erhöhten Nucleophilie von Phenol **A** im Vergleich zu Phenol **B** sowohl mit einem Radikal-Radikal, als auch Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus zur bevorzugten Bildung des Biphenols **A-A** (Schema 4.2).



Schema 4.2: Flussdiagramm des generellen Prinzips von Phenol Kreuzkupplungen.

Eine detaillierte Untersuchung der oxidativen Kreuzkupplung des nicht komplementären Phenolpaares, bestehend aus 2,6-Di-*tert*-butylphenol und 2,6-Dimethoxyphenol, zeigte eine außergewöhnlich hohe Kreuzkupplungsselektivität (70 %) für die eingesetzten Katalysatoren mit redoxaktiven Liganden **L4** im Vergleich zu anderen Katalysatoren wie beispielsweise dem weniger elektronenreichen Liganden **L3**. Weiterhin konnten durch eine Variation der Reaktionsbedingungen und Katalysatoren, sowie cyclovoltammetrischen Experimenten, Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Zunächst ist davon auszugehen, dass die Reaktion nach einem (nicht klassischen) Radikal-Anionen Kupplungsmechanismus abläuft, während ein Radikal-Radikal Mechanismus ausgeschlossen werden konnte. Weiterhin stellt die Absenkung des Redoxpotentials in Kombination mit einer Erhöhung der Basizität im angenommenen Dikupfer(III)-bis(μ -oxo)-Komplex (Cu_2O_2) durch den Elektronendonator-Liganden **L4** den Schlüsselschritt zur Erklärung der erhaltenen hohen Kreuzkupplungs-Chemoselektivität mit nicht komplementären Phenolpaaren dar. Dies steht ebenso im Einklang mit der Beobachtung von niedrigen Kreuzkupplungs-Chemoselektivitäten bei einem komplementären Phenolpaar, was im Gegensatz zu bisher in der Literatur eingesetzten Katalysatoren steht. Auf dieser Grundlage wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert, welcher im Einklang mit allen experimentell erhaltenen Ergebnissen steht.

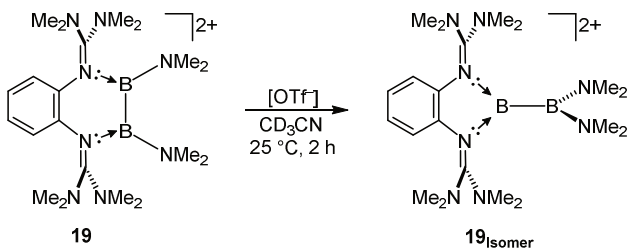
Anschließend wurde die Bandbreite des neuen Katalysators zur Kreuzkupplung von nicht komplementären Phenolpaaren untersucht. Die in dieser Arbeit eingesetzten Guanidin-Kupfer(I)-Komplexe ermöglichen nicht nur Phenolkupplungen mit außerordentlich hohen Aktivitäten und Kreuzkupplungs-Chemoselektivitäten, sondern sind darüber hinaus die ersten dieser Art welche Sauerstoff als einfach verfügbares Oxidationsmittel nutzen können. Als weitere Vorteile sind die Verwendung des Standard-Lösungsmittels CH_2Cl_2 im Vergleich zu dem häufig in der Literatur eingesetzten Lösungsmittel 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol, sowie die Möglichkeit des Einsetzens äquimolarer Mengen beider Phenole zu nennen. Die hohe Elektronendonatorstärke des Guanidinliganden **L4** führt einerseits zu einer effizienten O–O Bindungsspaltung, verbunden mit einer schnellen Phenolkupplung, andererseits damit zu einer Beschränkung der Aktivierung von elektronenreichen Phenolen. Zukünftig könnte eine Erweiterung dieses Katalysator-Systems auf redoxaktive Liganden mit etwas geringerem Redoxpotential zu einer optimalen Balance zwischen schneller Sauerstoffaktivierung und der Fähigkeit, weniger elektronenreiche Phenole zu aktivieren, führen.

Binukleare Kupfer(I)-Komplexe mit redoxaktiven GFA-Liganden eignen sich demnach ausgezeichnet für eine effiziente Sauerstoffaktivierung. Problematisch ist jedoch die spektroskopische Untersuchung der initial gebildeten Kupfer-Sauerstoffspezies, welche durch die Nutzung von binuklearen Komplexen erschwert wird. Aus diesem Grund wurden die beiden neuen redoxaktiven Liganden 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (**L5**) und 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzol (**L6**) mit jeweils einer Koordinationsstelle für Kupferatome synthetisiert. **L5** ist ein vergleichsweise schwacher Elektronendonator, besitzt allerdings die Fähigkeit zur Bildung von starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (insbesondere im oxidierten Zustand), wie cyclovoltammetrische Untersuchungen sowie die Kristallstrukturanalyse von **L5** vermuten lassen. Hingegen stellt **L6** den bislang stärksten (Zwei)-Elektronendonator in der Reihe der neutralen Bisguanidin-Liganden dar. Zunächst wurden entsprechende Kupfer(I)-Komplexe der beiden Liganden synthetisiert. Bei einer 2:1 Umsetzung von **L5** mit Kupfer(I) liegt in Lösung der mononukleare tetraedrische Komplex $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ vor, während im Festkörper der dinukleare 1:1 Komplex $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ mit linear koordinierten Kupferatomen erhalten wurde. Weiterhin erfolgte neben der gezielten Darstellung von $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ eine Analyse ihres Oxidationsverhaltens.

Anschließend wurde die Reaktivität der neu synthetisierten Komplexe $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$, $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$, $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ sowie des literaturbekannten Komplexes $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ (**IX** = 5,6-Dimethyl-ethylen-guanidino)-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol) gegenüber Sauerstoff untersucht. Im Unterschied zu den zuvor für die Phenolkupplung verwendeten dinuklearen Komplexen ist hierbei eine vielversprechende UV/Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei tiefen Temperaturen möglich. Während für $[(\mathbf{IX})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ keine Reaktion beobachtet wurde, zeigten die anderen Komplexe eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Es konnte die Bildung einer identischen Charge-Transfer Absorptionsbande für alle drei Komplexe $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$, $[(\mathbf{L5})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$, $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ beobachtet werden, was auf die Bildung der gleichen Kupfer-Sauerstoffspezies schließen lässt. Die strukturelle Analogie zu bekannten Kupfer(I)-Komplexen zur Aktivierung von Sauerstoff sowie die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen lassen die Bildung von Cu_2O_2 - oder $\text{Cu}_1\text{S}^{\text{E}}$ -Komplexen vermuten. Hierbei ist eine zukünftige strukturelle Aufklärung der gebildeten Kupfer-Sauerstoffspezies mit Hilfe von Resonanz-Raman-Spektroskopie vielversprechend. DFT-Rechnungen für den potentiell gebildeten Cu_2O_2 -Komplex mit $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ lassen einen intramolekularen

Elektronentransfer vom Liganden auf das Kupfer(III)-Atom mit einem anschließenden Protonentransfer auf die aktivierten Sauerstoffatome plausibel erscheinen.

Abschließend wurden die unterschiedlich elektronenreichen Guanidin-Liganden **L3**, **L4** und **L6** im Hinblick auf eine B–B Bindungsaktivierung in kationischen Diboranen untersucht. Hierbei wurden durch die Reaktion von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ mit dem jeweiligen Liganden in Gegenwart eines Chloridabstraktionsmittels kationische Diborane erhalten. Während **L4** zum symmetrisch substituierten, tetrakationischen Bis(diboran) $[L4\{BNMe_2\}_2]^{4+}$ (**16**) reagiert, wurde für **L6** die Reaktion zu dem ersten unsymmetrisch substituierten Diboran $[L6\{BB(NMe_2)_2\}]^{2+}$ (**17_{isomer}**) beobachtet. Im Falle von **L3** wurden sowohl das symmetrische $[L3\{BNMe_2\}_2]^{2+}$ (**19**) als auch das unsymmetrische Diboran $[L3\{BB(NMe_2)_2\}]^{2+}$ (**19_{isomer}**) erhalten. Die Isolierung des kinetischen Produktes **19** gelang bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, während das thermodynamische Reaktionsprodukt **19_{isomer}** nach einer Isomerisierungsreaktion bei Raumtemperatur erhalten werden konnte (Schema 4.3).



Schema 4.3: Triflat katalysierte Isomerisierungsreaktion von Diboran $19(OTf)_2$ zu $19_{isomer}(OTf)_2$.

Die erforderlichen Daten für eine Analyse der Reaktionskinetik wurden durch eine Verfolgung der Isomerisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen erhalten. Hierdurch konnte nicht nur eine Reaktion erster Ordnung für die Reaktion $19(OTf)_2 \rightarrow 19_{isomer}(OTf)_2$ ermittelt, sondern weiterhin die thermodynamischen Parameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger bestimmt werden. Weitere kinetische Analysen der Reaktion $19(GaCl_4)_2 \rightarrow 19_{isomer}(GaCl_4)_2$ sowie die Zugabe von Fluorid-Ionen zeigten einen Nukleophil-katalysierten Reaktionsmechanismus auf. Dies wird weiter gestützt durch die quantenchemische Berechnung des Übergangszustands der thermischen (nukleophil-freien) Reaktion, welcher für eine Isomerisierung bei Raumtemperatur energetisch zu hoch liegt, um relevant zu sein. Die gesammelten experimentellen sowie quantenchemischen Daten lassen eine Bevorzugung der Isomerisierungsreaktion mit Zunahme der Elektronendonorstärke des

Liganden erkennen. Des Weiteren wurden DFT-Rechnungen bezüglich der elektronischen Struktur der bisher einzigartigen unsymmetrischen Diborane durchgeführt. Hierbei ist eine Aktivierung der B–B Bindung zu erkennen, welche sich durch eine Polarisierung der Bindung bemerkbar macht. So ist die berechnete Fluorid-Ionen-Affinität des guanidin-gebundenen Boratoms in **19**_{Isomer} um 130 kJ mol^{-1} höher als die von den Dimethylaminogruppen koordinierten Boratom. Ein Vergleich der beiden unsymmetrischen Diborane mit verschiedenen Bisguanidin-Substituenten lässt weiterhin die Möglichkeit der Beeinflussung der Polarisierung durch die Variation der Elektronendonorstärke der Liganden erkennen.

Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit wurden erste Reaktivitätsuntersuchungen der erhaltenen Diborane durchgeführt. So kann beispielsweise die Bindungspolarisation in **19**_{Isomer} genutzt werden um mit Fluoriden ein $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -hybridisiertes Diboran zu bilden. Für zukünftige Arbeiten ist neben der weiteren Analyse der Reaktivität auch die Variation der Dimethylamino-Gruppen der Ausgangsverbindung $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ vielversprechend. So könnte neben einer weiteren Beeinflussung der Bindungspolarität, beispielsweise durch den Einsatz von Mesityl-Gruppen, auch die Darstellung des ersten tetrakationischen Diborans aus B_2Cl_4 gelingen.

5

EXPERIMENTALTEIL

5.1 Allgemeine Angaben

5.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach Standard-Schlenktechnik unter Argon-Atmosphäre oder unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (LABmaster oder LABstar, MBraun) 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^[214] 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 den oben erwähnten Gloveboxen 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, Fluorochem, TCI Deutschland GmbH oder abcr GmbH) erworben.

Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrockenanlage (MB-SPS-800, MBraun) entnommen, bereits trocken und über Molekularsieb gelagert vom Hersteller bezogen, oder im Falle von Propionitril, nach bekannter Literaturvorschrift aufgereinigt und getrocknet.^[174] 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 und Propionitril, durch Sättigung mit Argon entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) in *J. Young*- bzw. *Normag*-Kolben aufbewahrt.

Sauerstoff (Air Liquide, AlphagazTM, ≥ 99.998 %) wurde zum Trocknen über eine Säule mit Phosphorpentoxid geleitet. Isotopenmarkierungsexperimente wurden mit ¹⁸O₂ (Campro Scientific, > 97 %) durchgeführt.

Die Darstellung der benötigten Ausgangsverbindungen: Ferroceniumhexafluorophosphat^[215], **L3**^[181], **L4**^[62], [(TfO)B(hpp)]₂^[46] erfolgte unter Durchführung der publizierten Synthesvorschriften.

Aufreinigung mittels HPLC

Es wurde eine HPLC Agilent Infinity II 1260 mit einer Nucleodur PFP 5 µm Säule (250/21 mm) von Macherey-Nagel genutzt. Hierfür wurden etwa 50 mg der aufzureinigenden Substanz in Acetonitril (1 mL) gelöst und in den laufenden Fluss injiziert.

| Zeit | Lösungsmittel H ₂ O | Lösungsmittel MeCN | Fluss / mL min ⁻¹ |
|--------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|
| 0 | 60 % | 40 % | 0.1 |
| 10 sec | 60 % | 40 % | 30 |
| 15 min | 0 % | 100 % | 30 |
| 20 min | 0 % | 100 % | 30 |

5.1.2 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 Elementaranalysator (vario EL oder vario MICRO cube, Elementar Analysensysteme GmbH) durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an den Spektrometern (Avance DPX 200 oder Avance II 400 oder Avance III 600, alle Bruker) 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.^[216] 11B-

NMR Verschiebungen wurden relativ zu $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ angegeben. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Zur Signalzuordnung wurden außerdem 2D-Korrelationsexperimente (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^{13}C -HSQC) und DEPT-135-NMR-Spektren gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und die Kopplungskonstante $^nJ_{(\text{AB})}$ 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 (Multiplett) und Kombinationen daraus abgekürzt.

^1H -DOSY-NMR-Spektroskopie

^1H -NMR basierte *diffusion ordered spectroscopy* (DOSY) Experimente wurden in CD_3CN -Lösung bei 293 K an einem Bruker AVANCE II 400 NMR-Spektrometer von Dr. Lutz Greb durchgeführt. Hierfür wurde das Standard Bruker Pulsprogramm ledbp2s genutzt. Die Gradientenstärke wurde in 32 Schritten von 2 % bis maximal 95 % variiert. Die Diffusionszeiten und Gradientenpulszeiten wurden für jedes Experiment optimiert, um eine Abnahme von 95 % der Resonanzintensität für die höchste Gradientenamplitude zu erhalten. Nach der Fourier Transformation und Phasenkorrektur wurden die Diffusionsdimensionen der 2D-DOSY-Spektren mit Hilfe des Programmes Topspin von Bruker (Version 3.2) verarbeitet und mit dem Programm Dynamic Center von Bruker analysiert.

ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren (9.5 GHz) wurden an einem Spektrometer (ESP 300 E, Bruker) mit einem rechteckigen Resonator im TE_{102} Modus gemessen. Für Messungen bei Temperaturen zwischen 4 – 276 K wurde ein Kryostat (ESR 900 continuous liquid helium flow, Oxford Instruments) und ein Temperaturregler (ITC 4) verwendet.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an den Massenspektrometern (ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR, Bruker) und (LCQ quadrupole ion trap, Finnigan) durchgeführt.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren von Feststoffen wurden an einem FT-IR-Spektrometer (Merlin Excalibur FT 3000, BioRad) als KBr-Pressling oder als Feststoffe auf einem ATR-Kristall aufgetragen und mit einem Agilent Cary 630 FTIR Spektrometer in einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre

aufgenommen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird in cm^{-1} angegeben. Die Signalstärken werden in v = 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.

Raman Spektroskopie

Streulichtmessungen wurden am *Center for Free Electron Laser Science* im Arbeitskreis von Prof. Rübhausen unter Anleitung von F. Biebl mit einem UT-3 Raman spectrometer^[217] mit Frequenzverdoppeltem bzw. verdreifachten Ti:Saphir Laser (Tsunami Model 3960C-15HP, Spectra Physics Laser Inc.) mit einer Pulsbreite von 1.6–2.5 ps durchgeführt. Für Tieftemperaturmessungen wurde eine leicht veränderte Version des Kryostats^[218] mit einer 1.4 mL Schraubdeckelküvette aus Suprasil® mit Septum (Hellma Analytics, Müllheim) verwendet, ausgestattet mit einem Peltierelement (QuickCool QC-127-1.4–6.0MS) und einem vorgekühlten Kupferblock, welcher drei Seiten der Küvette einschließt.

Der Laserstrahl wurde mit einem räumlichen Filter aufgeweitet und anschließend auf die Küvette innerhalb des zuvor beschriebenen Kryostats fokussiert. Der Durchmesser des Fokusbereiches betrug hierbei in etwa $20\ \mu\text{m}$. Das Raman Streulicht wurde mit der Eingangsoptik eines UT-3 Dreifachmonochromator Spektrometers eingefangen.^[217] Eine 30 mM Lösung des Präkursors in Propionitril wurde in der Küvette auf die gewünschte Temperatur gekühlt und anschließend oxygeniert, indem durch das Septum Sauerstoff ($^{16}\text{O}_2$ oder $^{18}\text{O}_2$ mit 0.02 bar Überdruck für 30 s) mittels Kanüle eingeleitet wurde. Nach dem Oxygenieren (hierbei wurde ein Farbwechsel von orange zu blau beobachtet) wurde die Lösung schnellstmöglich bei $-100\ \text{°C}$ gefroren. Die Laserleistung an der Eingangsoptik betrug 10.7 mW. Die Daten wurden für 3×300 s kumuliert und mit der spektralen Sensitivität des Instruments korrigiert.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem UV/Vis-NIR-Spektrometer (*Varian Cary 5000*, Agilent) aufgenommen. Für Tieftemperaturmessungen wurde eine variable Temperatureinheit (Specac) verwendet, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Kinetiken wurden mit einem UV/Vis Spektrometer (Agilent 8453) mit einem Kryostaten (USP-203-A, Unisoku) aufgenommen ($\Delta t = 0.5$ s). Für schnellere Kinetiken im Zeitbereich 1.4 ms – 4 s wurde ein *stopped-flow* mixer (SFM-4000/s, Bio-Logic Science Instruments) mit

einer Hochleistungs-UV/Vis-Lichtquelle (Hamatsu), einem UV/NIR (Tidas MCS, J&M Analytik AG) in Kombination mit einem Kryostat (Phoenix II, Thermo Scientific) verwendet.

Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Messungen wurden mit einem (EG&G Princeton 273) Potentiostaten oder Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat 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 ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{PF}_6)$ oder ${}^n\text{Bu}_4\text{N}(\text{ClO}_4)$ als Leitsalz ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) im angegebenen Lösungsmittel gelöst ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$) und die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

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 (Mo- K_α Strahlung) oder Bruker D8 Venture, *dual source* (Mo- oder Cu- K_α Strahlung, Photon III Detektor) im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 100-120 K durchgeführt. Die gesammelten Daten wurden mit den Standard Nonius und Bruker (SAINT, APEX3) Software-Paketen verarbeitet.^[219] Multiscan Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.^[220] Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer und Johanna Osterbrink mit direkten Methoden gelöst.^[221] 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.^[222] Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde die graphische Auswertung der Strukturdaten mit OLEX2^[223] durchgeführt. Allen Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope Auslenkungsparameter zugewiesen. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden auf die berechneten Positionen gesetzt und mit dem *riding model* verfeinert. Sauerstoff- und stickstoffgebundene Wasserstoffatome wurden mit verschiedenen Fourier-Synthesen lokalisiert und entweder vollständig oder mit passendem Abstand und/oder Symmetrie verfeinert. Fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden mit der BYPASS Prozedur,^[224] implementiert in PLATON^[225]

(squeeze/hybrid), entfernt. Partielle Strukturfaktoren der Lösungsmittelmaskierung wurden als separate Beiträge zu F_{calc} in die Verfeinerung miteinbezogen. An den oben aufgeführten Geräten nicht messbare Kristalle ($[\mathbf{L4}](\text{Br})_2$, $[(\mathbf{L2Cu})_2\text{CO}_3](\text{BF}_4)_2$ und $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$) 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 Strahlung) Einkristalldiffraktometer gemessen und gelöst. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurde das Programm Mercury^[226] vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) eingesetzt. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim CCDC unter der angegebenen CCDC-Nr. abgerufen werden.

5.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Softwarepaket Turbomole (bis zur aktuellen Version 7.4)^[227] durchgeführt. Strukturoptimierungen fanden auf einem RI-DFT-Niveau^[228] mit multipolbeschleunigter RI-Näherung (MARI-J)^[229] statt, mit den Funktionalen B3LYP^[230] und TPSSH^[231] in Kombination mit der Dispersionskorrektur D3^[232]. Als Basissätze wurden def2-SV(P)^[233] und def2-TZVP^[234] verwendet. Die durch Strukturoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen, um das Vorliegen eines globalen Energieminimums der Potentialenergiehyperfläche zu bestätigen. Zur Einbeziehung von Lösungsmittelwechselwirkungen wurde das *conductor-like screening model* (COSMO)^[235] genutzt. Als Ausgangspunkte für die Strukturoptimierungen wurden vorhandene Kristallstrukturkoordinaten oder mit GaussView^[236] generierte Strukturen verwendet. Die Visualisierung von Orbitalgrenzflächen oder Spindichte erfolgte ebenfalls mit Hilfe des Programms GaussView^[236]. Die Abweichung zwischen experimentell erhaltener und quantenchemisch berechneter Struktur wurde mit dem Programm aRMSD^[210] ermittelt. ¹¹B-NMR-Verschiebungen wurden mit der *Gauge Including Atomic Orbital* Methode, implementiert in Turbomole^[227], auf BP86/def2-SV(P) Niveau^[237,238] berechnet. NBO-Ladungsanalysen wurden mit dem in Turbomole implementierten NBO-Programmpaket auf B3LYP+D3/def2-TZVP Niveau durchgeführt.

Folgende quantenchemische Rechnungen wurden von Dr. Lutz Greb (im Diskussionsteil gekennzeichnet), aufbauend auf den zuvor von mir erhaltenen Rechenergebnissen,

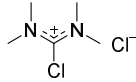
durchgeführt. Die QTAIM Analyse wurde mit B3LYP+D3/def2-TZVP Niveau^[230,234] unter der Nutzung der AIMAI^[239] Software mit Standard Integrationsparametern durchgeführt. *Energy decomposition analysis* (EDA) wurde mit dem Programmpaket ADF^[240] mit dem Funktional BP86^[237] mit Dispersionskorrektur D3^[232] und triple- ζ Slater Basissatz (TZ2P)^[241] durchgeführt. Der Übergangszustand der Isomerisierung von **19** zu **19**_{Isomer} wurde durch das *nudge elastic band / ZOOM-TS* Feature, implementiert in ORCA 4.2,^[242] auf PBEh-3c/def2-mSVP Niveau^[243] erhalten. Alle Energien wurden durch eine Singlepoint-Rechnung auf PW6B95+D3/def2-QZVPP Niveau^[238,244] mit Dispersionskorrektur D3^[232] erhalten und durch COSMO-RS, wie in ADF^[240] implementiert, korrigiert. Enthalpien bei 298 K wurden nach der Geometrieoptimierung mit PBEh-3c^[243] durch die RRHO Näherung^[245], wie in Orca^[242] implementiert ist, erhalten.

5.2 Synthesevorschriften

| | | |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.1 | 2-Chlor-tetramethylformamidinium-chlorid | 177 |
| 5.2.2 | 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazoliumchlorid..... | 178 |
| 5.2.3 | [Cu(CH ₃ CN) ₄]ClO ₄ und [Cu(CH ₃ CN) ₄]BPh ₄ | 179 |
| 5.2.4 | 2,6-Bis(α-aminoisopropyl)pyridin..... | 180 |
| 5.2.5 | Tetramethylbenzene-1,2,4,5-tetramine dihydrochlorid | 181 |
| 5.2.6 | 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl)pyridin (L1)..... | 182 |
| 5.2.7 | 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridin (L2)..... | 183 |
| 5.2.8 | 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzol (L6) | 185 |
| 5.2.9 | L6 (PF ₆) ₂ | 187 |
| 5.2.10 | 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (L5)..... | 188 |
| 5.2.11 | [(L1 Cu) ₂](BF ₄) ₂ | 189 |
| 5.2.12 | [L2 Cu]BF ₄ | 191 |
| 5.2.13 | [1]PF ₆ | 192 |
| 5.2.14 | [2]PF ₆ | 193 |
| 5.2.15 | [2](PF ₆) ₃ | 194 |
| 5.2.16 | [L4 (CuBr) ₂] | 195 |
| 5.2.17 | [L4 (CuCH ₃ CN) ₂](BPh ₄) ₂ | 196 |
| 5.2.18 | [L4 {Cu(C ₃ HF ₆ O) ₂ } ₂] und [L4 {Cu(C ₃ HF ₆ O)(C ₃ HF ₆ O ₂) ₂ }] | 198 |
| 5.2.19 | [(L6) ₂ Cu]BF ₄ | 199 |
| 5.2.20 | [(L5 Cu) ₂](BF ₄) ₂ | 200 |
| 5.2.21 | Katalytische Aceton Dimerisierung..... | 201 |

| | | |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.22 | Allgemeine Vorschrift zur oxidativen Phenol Homokupplung von 2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit Kupferkatalysatoren | 202 |
| 5.2.23 | Synthese von 7 | 206 |
| 5.2.24 | Allgemeine Vorschrift zur oxidativen Phenol Homokupplung von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit Kupferkatalysatoren | 207 |
| 5.2.25 | Test der Aktivität des oxidierten [L4(CuBr) ₂] Komplexes..... | 210 |
| 5.2.26 | Kreuzkupplung von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit 2,6-Dimethoxyphenol mit verschiedenen Katalysatoren. | 212 |
| 5.2.27 | Kreuzkupplung mit [L4(CuBr) ₂], [L4(CuCH ₃ CN) ₂](BPh ₄) ₂ und [L3CuBr] als Katalysatoren..... | 214 |
| 5.2.28 | Kreuzkupplungen mit FeCl ₃ als Katalysator | 215 |
| 5.2.29 | Kreuzkupplung mit L4(PF ₆) ₂ | 216 |
| 5.2.30 | Kreuzkupplung mit ^t BuOO ^t Bu..... | 216 |
| 5.2.31 | Test auf ein kurzlebiges Katalysatorintermediat | 216 |
| 5.2.32 | Synthese von 11 | 218 |
| 5.2.33 | Synthese von 12 und Dimerisierung zu 12 _{Dimer} | 220 |
| 5.2.34 | Synthese von 13 | 223 |
| 5.2.35 | Synthese von 14 | 225 |
| 5.2.36 | Synthese von 15 | 227 |
| 5.2.37 | [L4(GaCl ₂) ₂](GaCl ₄) ₂ | 228 |
| 5.2.38 | [L4(BNMe ₂) ₂](OTf) ₄ (16)..... | 230 |
| 5.2.39 | [L6{B(μ-hpp) ₂ }] ₂ (OTf) ₂ (18) | 232 |
| 5.2.40 | [L6{BB(NMe ₂) ₂ }](GaCl ₄) ₂ (17 _{Isomer}) | 234 |
| 5.2.41 | [L6{BB(NMe ₂) ₂ }](AlCl ₄) ₂ (17 _{Isomer}) | 236 |
| 5.2.42 | [L3{B(NMe ₂) ₂ }] ₂ (GaCl ₄) ₂ (19 (GaCl ₄) ₂)..... | 238 |

| | | |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.43 | [L3{BB(NMe ₂) ₂ }] (GaCl ₄) ₂ (19 _{Isomer} (GaCl ₄) ₂) | 239 |
| 5.2.44 | [L3{B(NMe ₂) ₂ }] (OTf) ₂ (19 (OTf) ₂) | 240 |
| 5.2.45 | [L3{BB(NMe ₂) ₂ }] (OTf) ₂ (19 _{Isomer} (OTf) ₂) | 241 |
| 5.2.46 | [L3{(BF)B(NMe ₂) ₂ }] GaCl ₄ (19 _{Isomer} F1 GaCl ₄) | 242 |
| 5.2.47 | Fluorid katalysierte Isomerisierung von 19 (OTf) ₂ | 243 |
| 5.2.48 | Isomerisierung von 19 (GaCl ₄) ₂ in CH ₂ Cl ₂ | 243 |

5.2.1 2-Chlor-tetramethylformamidinium-chlorid

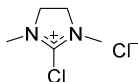
Zu einer Lösung von Tetramethylharnstoff (2.30 mL, 19.5 mmol) in CHCl_3 (15 mL) wurde Oxalylchlorid (8.40 mL, 97.5 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h refluxiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der leicht gelbe Rückstand wurde mit Et_2O (3 x 10 mL) gewaschen und das farblose Guanidiniumchlorid (3.32 g, 19.4 mmol, 99 %) wurde bei vermindertem Druck getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 2.23$ (s, 8 H) ppm.

Weitere Analytik kann der Literatur entnommen werden.^[62]

5.2.2 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazoliumchlorid

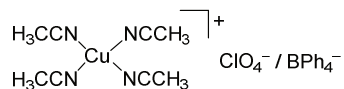


Zu einer Lösung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-on (0.86 mL, 8.00 mmol) in CHCl_3 (12 mL) wurde Oxalylchlorid (3.40 mL, 40.0 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h refluxiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der leicht gelbe Rückstand wurde mit Et_2O (3 x 5 mL) gewaschen und das farblose Guanidiniumchlorid (1.10 g, 6.52 mmol, 81 %) wurde bei vermindertem Druck getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 4.23$ (s, 4 H), 3.22 (s, 6 H) ppm.

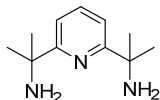
Weitere Analytik kann der Literatur entnommen werden.^[79]

5.2.3 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BPh}_4$ **Anmerkung:**

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt.^[246] Explosive Perchlorate, insbesondere Kupfer(I)-perchlorate müssen vorsichtig gehandhabt werden.

Eine Suspension aus Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat (1.50 g, 4.05 mmol, 1 Äq.) und Kupfer (1.00 g, 15.7 mmol, 3.9 Äq.) in CH_3CN (30 mL) wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Filtrat wurde für mehrere Tage im Gefrierfach ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) gelagert und die entstandenen farblosen Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet. Das quantitativ erhaltene Produkt $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ wurde ohne weitere Analytik verwendet.

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (500 mg, 1.53 mmol, 1 Äq.) und Kaliumtetrphenylborat (547 mg, 1.53 mmol, 1 Äq.) in CH_3CN (15 mL) wurde für 1 h bei RT gerührt, durch Zugabe von entgastem Wasser (50 mL) gequenched und für weitere 5 min gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und für 24 h bei vermindertem Druck getrocknet, um quantitativ einen beigen Feststoff zu erhalten, der ohne weitere Analytik weiterverwendet wurde.

5.2.4 2,6-Bis(α -aminoisopropyl)pyridin

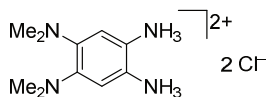
$\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (20.3 g, 54.5 mmol) wurde über Nacht bei 115 °C und zusätzlich 2 h bei ~600 °C im Feinvakuum getrocknet. Nach der Zugabe von THF (100 mL) bei 0 °C wurde die Reaktionslösung für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Methyllithium in Et_2O (30 mL, 1.6 M, 48 mmol) langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft, weitere 2 h bei 0 °C gerührt und über Nacht bei -18 °C gelagert. Das Gemisch wurde auf -50 °C gekühlt, eine Lösung von 2,6-Pyridindicarbonitril (0.85 g, 6.6 mmol) in THF (10 mL) zugetropft und für 7 h bei -40 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger NH_4OH -Lösung (30 mL, 25 %) gequenched. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel des Filtrats bei vermindertem Druck entfernt, um ein gelbbraunes Öl zu erhalten welches erneut in Toluol (40 mL) gelöst wurde. Es wurde eine wässrige H_3PO_4 -Lösung (30 mL, 3 %) zugegeben und für 15 min bei RT gerührt. Nach dem Separieren der Phasen wurde die organische Phase mit H_2O (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen durch Zugabe einer wässrigen NH_4OH -Lösung auf pH = 11 eingestellt. Die wässrige Reaktionslösung wurde mit CH_2Cl_2 (4 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel des Filtrats bei vermindertem Druck entfernt, um ein gelbes Öl (1.14g, 59.2 mmol, 90 %) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.53$ (m, 1 H), 7.20 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 1.95 (br. s, 4 H), 1.44 (s, 12 H) ppm.

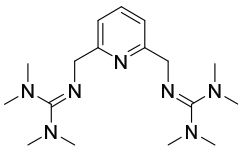
Weitere Analytik kann der Literatur entnommen werden.^[163]

5.2.5 Tetramethylbenzene-1,2,4,5-tetramine dihydrochlorid



Eine Suspension aus 4,5-Bis(-dimethylamino)-1,2-dinitrobenzene (800 mg, 3.15 mmol) und 10% Pd/C (240 mg) in MeOH (75 mL) wurde unter einer Wasserstoffatmosphäre (50 bar) in einem Autoklaven für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde unter einer Ar-Atmosphäre über Celite abfiltriert und mit MeOH (2 x 10 mL) nachgewaschen. Anschließend wurde HCl in Et₂O (8 mL, 1 M) zum Filtrat gegeben, um das äußerst luftempfindliche Amin zu stabilisieren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde ein leicht pinkfarbener Feststoff erhalten, welcher ohne weitere Analytik zur Synthese von **L6** eingesetzt wurde.

Die Analytik des nicht protoniertenamins kann der Literatur entnommen werden.^[199]

5.2.6 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl)pyridin (L1)

Eine Lösung von 2-Chlor-tetramethylformamidinium-chlorid (3.22 g, 19.4 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde tropfenweise zu einer vorgekühlten ($-5\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin (1.11 g, 8.09 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) mit Triethylamin (4.8 mL, 34.7 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde für 1 h bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und mit wässriger HCl (3 x 20 mL, 10%) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit CH_2Cl_2 (15 mL) gewaschen und der pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe von wässriger KOH (20 mL, 50%) auf pH = 14 eingestellt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Toluol (5 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten Toluol Phasen über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel des Filtrats bei vermindertem Druck entfernt um ein beiges Pulver (1.98 g, 5.95 mmol, 73%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.62$ (t, 1 H, $^3J = 7.6$ Hz), 7.48 (d, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz), 4.51 (s, 4 H), 2.77 (s, 12 H), 2.74 (s, 12 H) ppm.

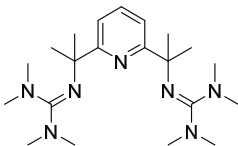
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = 7.62$ (t, 1 H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.35 (d, 2 H, $^3J = 7.7$ Hz), 4.36 (s, 4 H), 2.77 (s, 12 H), 2.67 (s, 12 H) ppm.

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN):

$D = 1.40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Weitere Analytik kann der Literatur entnommen werden.^[74]

5.2.7 2,6-Bis(tetramethylguanidino-methyl-ethyl)pyridin (**L2**)

Eine Lösung von 2-Chlor-tetramethylformamidiniumchlorid (1.20 g, 7.40 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wurde tropfenweise zu einer vorgekühlten ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von 2,6-Bis(α -aminoisopropyl)pyridin (840 mg, 2.80 mmol, 1 Äq.) in CH_2Cl_2 (20 mL) mit Triethylamin (1.7 mL, 12 mmol, 4.3 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde für 1 h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und mit wässriger HCl (3 x 10 mL, 10%) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit CH_2Cl_2 (10 mL) gewaschen und wässrige KOH (20 mL, 50%) wurde zugegeben. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Toluol (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten Toluol Phasen über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende braune Öl wurde durch Kristallisation einer gesättigten CH_3CN Lösung bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ weiter aufgereinigt. Die so erhaltenen farblosen Kristalle wurden bei vermindertem Druck getrocknet um ein farbloses Pulver (468 mg, 120 μmol , 43%) zu erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_7$, $MW = 389.59\text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 64.74 % H: 10.09 % N: 25.17 %

gef.: C: 64.38 % H: 9.90 % N: 25.25 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = 7.47$ (m, 1 H), 7.19 (d, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 2 H), 2.63 (br s, 12 H), 2.26 (br s, 12 H), 1.50 ppm (s, 12 H) ppm.

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN):

$D = 1.45 \times 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN):

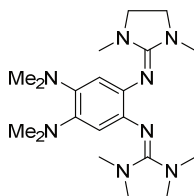
$\delta = 168.38, 157.41, 135.81, 60.94, 32.14$ ppm.

UV/Vis CH_3CN ($c = 5.7 \times 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) = 213 (29300), 263 (6190) nm.

Ir (ATR):

$\nu = 2975$ (m), 2918 (w), 2886 (w), 2837 (w), 2794 (w), 1618 (s), 1566 (m), 1492 (m), 1469 (w), 1447 (m), 1422 (w), 1407 (w), 1350 (s), 1321 (m), 1280 (w), 1234 (m), 1183 (m), 1150 (m), 1119 (s), 1080 (m), 1057 (m), 995 (w), 945 (m), 927 (w), 863 (w), 818 (m), 765 (m), 746 (m), 709 (w), 663 (w), 607 (w), 571 (m), 531 (m), 507 (w), 474 (w), 443 (w) cm^{-1} .

5.2.8 1,2-Bis(tetramethylguanidino)-4,5-bis(dimethylamino)benzol (**L6**)

Eine Lösung aus 2-Chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazoliumchlorid (1.59 g, 9.40 mmol) in CH₃CN (9.5 mL) wurde tropfenweise zu einer eisgekühlten Lösung aus Tetramethylbenzene,1,2,4,5-tetramine-dihydrochlorid (835 mg, 3.15 mmol) in CH₃CN (10 mL) mit Triethylamin (4.4 mL, 94 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur, weitere 24 h gerührt. Nach der Zugabe von NaOMe in MeOH (4.0 mL, 5.4 M) zu dem Filtrat wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde mit Wasser (2 x 10 mL) gewaschen und aus CH₃CN umkristallisiert. Die entstandenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert und bei vermindertem Druck getrocknet, um einen beigen Feststoff (770 mg, 1.99 mmol, 63% über zwei Stufen) zu erhalten.

Elementaranalyse (C₂₀H₃₄N₈, MW = 386.55 g mol⁻¹):

ber.: C: 62.14 % H: 8.87 % N: 28.99 %

gef.: C: 62.22 % H: 8.56 % N: 29.16 %

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 6.23 (s, 2 H), 3.14 (s, 8 H), 2.65 (s, 12 H), 2.55 (s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN):

δ = 153.85, 140.18, 136.91, 113.62, 49.20, 43.11, 34.93 ppm.

UV/Vis (CH₃CN, c = 5.00 · 10⁻⁵):

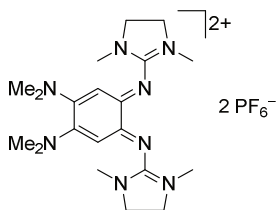
λ_{max} (ε in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 250 (22800), 290 (8430), 330 (7440) nm.

CV (CH₂Cl₂, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV s⁻¹):

E_{red} = -0.56 V, E_{ox} = -0.48 V, E_{1/2} = -0.52 V (2e⁻) vs. Fc⁺/Fc.

IR (ATR):

$\nu = 2975$ (w), 2950 (w), 2913 (w), 2894 (w), 2832 (w), 2813 (w), 2770 (w), 1663 (vs), 1655 (vs), 1590 (s), 1495 (s), 1478 (s), 1432 (s), 1407 (s), 1382 (s), 1333 (m), 1293 (m), 1276 (s), 1264 (s), 1242 (s), 1212 (m), 1192 (s), 1177 (m), 1142 (s), 1123 (m), 1096 (m), 1094 (m), 1067 (m), 1035 (s), 1020 (s), 990 (s), 949 (s), 917 (s), 868 (s), 852 (m), 770 (m), 733 (m), 716 (m), 702 (m), 690 (m), 677 (m), 641 (m), 616 (m), 582 (w), 503 (w), 493 (m) cm^{-1} .

5.2.9 L6(PF₆)₂

Eine Lösung von **L6** (50.0 mg, 129 μmol) und FcPF_6 (85.6 mg, 0.258 mmol) in CH_3CN (3 mL) wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Et_2O (4 x 3 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton (3 mL) gelöst und mit Et_2O überschichtet, um grüne Kristalle zu erhalten, welche bei vermindertem Druck getrocknet wurden. Es wurde ein grünes Pulver (65 mg, 96 μmol , 74%) erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12}$, $MW = 662.40 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 35.51 % H: 5.07 % N: 16.56 %

gef.: C: 35.92 % H: 5.17 % N: 16.53 %

¹H-NMR (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = 5.50$ (s, 2 H), 3.79 – 3.68 (m, 8 H), 3.16 (s, 12 H), 2.74 (s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CD_3CN):

$\delta = 207.52, 165.17, 158.70, 158.28, 97.74, 49.06, 43.29, 33.01, 30.90$ ppm.

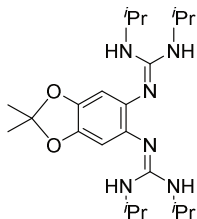
UV/Vis (CH_3CN , $c = 5.75 \cdot 10^{-5}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 227 (21400), 271 (20100), 418 (28500), 587 (1320) nm.

IR (ATR):

$\nu = 2962$ (w), 2905 (w), 2359 (w), 2342 (w), 1630 (m), 1586 (m), 1535 (s), 1483 (m), 1450 (m), 1414 (s), 1390 (m), 1359 (s), 1326 (m), 1298 (s), 1256 (m), 1238 (w), 1206 (w), 1167 (m), 1134 (m), 1086 (m), 1060 (m), 1024 (s), 973 (w), 943 (m), 909 (w), 876 (w), 825 (vs), 799 (vs), 768 (s), 747 (s), 741 (s), 730 (s), 717 (s), 670 (m), 645 (m), 631 (m), 570 (m), 557 (vs), 499 (m), 468 (m), 443 (w) cm^{-1} .

5.2.10 2,6-Bis(diisopropylguanidino)dimethylbenzodioxol (L5)



Zu einer Suspension aus 5,6-Diamino-2,2-dimethyl-[1,3]-benzodioxol-dihydrochlorid (1.69 g, 6.68 mmol) und $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (15.5 mg, 43.0 mmol) in THF (40 mL) wurde Diisopropylcarbodiimid (1.7 g, 2.1 mL, 13.5 mmol) gegeben und das Gemisch für 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der beige Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O (2 x 5 mL) gewaschen, bei vermindertem Druck getrocknet und eine Lösung aus NaOMe in MeOH (4.0 mL, 5.4 M) hinzugefügt. Das Lösungsmittel wurde erneut bei vermindertem Druck entfernt und der grau-bräunliche Feststoff mit H_2O (3 x 15 mL) und *n*-Hexan (8 mL) gewaschen. Erhalten wurde ein beiger Feststoff (1.90 g, 4.39 mmol, 66%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2$, $MW = 432.61 \text{ g mol}^{-1}$):

| | | | |
|-------|------------|-----------|------------|
| ber.: | C: 63.86 % | H: 9.32 % | N: 19.43 % |
| gef.: | C: 63.55 % | H: 9.44 % | N: 19.85 % |

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = 6.16$ (s, 2 H), 4.03 (br. s, 4 H), 3.71 (br. s, 4 H), 1.60 (s, 6 H), 1.08 (s, 12 H), 1.07 (s, 12 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN):

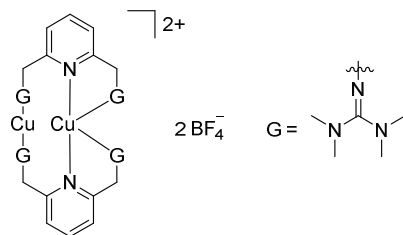
$\delta = 150.19, 143.17, 118.30, 117.56, 105.32, 43.61, 25.84, 23.62$ ppm.

CV (CH_2Cl_2 , Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1}):

$E_{\text{red}}(1) = -0.57 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(1) = 0.22 \text{ V}$; $E_{\text{ox}}(2) = 0.60 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(3) = 0.96 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc .

MS (HR-ESI⁺):

m/z berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 433.3291 m/z gefunden: 433.3289.

5.2.11 [(L1Cu)₂](BF₄)₂

Eine Lösung von [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (94.0 mg, 299 μmol) mit L1 (100 mg, 299 μmol) in CH₃CN (1 mL) oder Aceton (1 mL) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Et₂O (10 mL) überschichtet wonach orange Kristalle über Nacht erhalten wurden. Die Kristalle wurden abfiltriert und bei vermindertem Druck getrocknet, um ein oranges Pulver (110 mg, 138 μmol, 92%) zu erhalten.

Elementaranalyse (C₃₄H₆₂N₁₄B₂Cu₂F₈, MW = 967.68 g mol⁻¹):

ber.: C: 42.20 % H: 6.46 % N: 20.26 %
 gef.: C: 41.82 % H: 6.36 % N: 21.02 %

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN):

δ = 7.81 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 7.28 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H), 4.50 (s, 4 H), 2.79 (s, 12 H), 2.52 ppm (s, 12 H) ppm.

¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CD₃CN):

D = 1.01 × 10⁻⁹ m² s⁻¹.

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃CN):

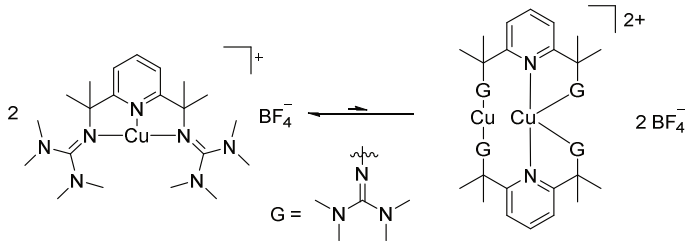
δ = 165.85, 160.56, 139.42, 122.89, 57.83, 30.44, 39.37 ppm.

UV/Vis CH₃CN (c = 7.5 × 10⁻⁵ mol l⁻¹):

λ_{max} (ε in l mol⁻¹ cm⁻¹) = 210 (27200), 272 (8640), 357 (883).

IR (KBr):

$\nu = 3074$ (w), 3003 (w), 2932 (m), 2893 (m), 2802 (w), 1559 (s), 1465 (s), 1424 (s), 1394 (s), 1359 (m), 1280 (w) 1257 (w), 1240 (m), 1160 (m), 1143 (m), 1102 (s), 1050 (s), 951 (m), 816 (m), 801 (w), 783 (m), 752 (w), 590 (w), 534 (w), 520 (m) cm^{-1} .

5.2.12 [L2Cu]BF₄

Eine Lösung von [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (18.4 mg, 58.5 μmol) mit L2 (23.4 mg, 58.5 μmol) in CH₃CN (2 mL) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Et₂O (2 x 2 mL) gewaschen und nach dem Trocknen bei vermindertem Druck ein oranger Feststoff (25.0 mg, 51.7 μmol, 88%) erhalten.

Elementaranalyse (C₂₁H₃₉N₇BCuF₄, MW = 539.94 g mol⁻¹):

ber.: C: 46.71 % H: 7.28 % N: 18.16 %

gef.: C: 46.73 % H: 7.31 % N: 19.09 %

¹H-NMR Monomer (600 MHz, CD₃CN):

δ = 7.72 (m, 1 H), 7.30 (m, 2 H), 2.72 (s, 12 H), 2.40 (s, 12 H), 1.61 ppm (s, 12 H) ppm.

¹H-DOSY-NMR (400 MHz, CD₃CN):

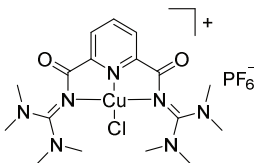
Monomer: D = 1.16 x 10⁻⁹ m² s⁻¹; Dimer: D = 1.04 x 10⁻⁹ m² s⁻¹.

¹³C-NMR Monomer (150 MHz, CD₃CN):

δ = 167.27, 160.75, 138.37, 117.19, 62.21, 40.32, 39.45, 29.67 ppm.

UV/Vis CH₃CN (c = 6.0 · 10⁻⁵ mol l⁻¹):

λ_{max} (ε in l mol⁻¹ cm⁻¹) = 212 (37600), 263 (14400), 414 (686) nm.

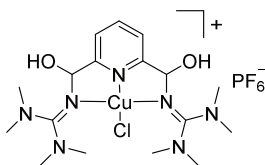
5.2.13 [1]PF₆

Eine Lösung von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (112 mg, 299 μmol) mit **L1** (100 mg, 299 μmol) in CH₃CN (1.5 mL) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur orangenen Lösung wurde Sauerstoff (1 bar Überdruck) eingeleitet, wodurch sich die Reaktionslösung grün färbte. Nach weiteren 16 h rühren bei Raumtemperatur wurde H₂O (10 mL) zugegeben und die Mixtur mit CH₂Cl₂ (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel des Filtrats bei vermindertem Druck entfernt. Grüne Kristalle von [1]PF₆ wurden aus einer gesättigten CH₃CN-Lösung erhalten.

MS (HR-ESI⁺):

m/z berechnet für C₁₇H₂₇N₇CuO₂Cl [M⁺]: 459.1211; m/z gefunden: 459.1213.

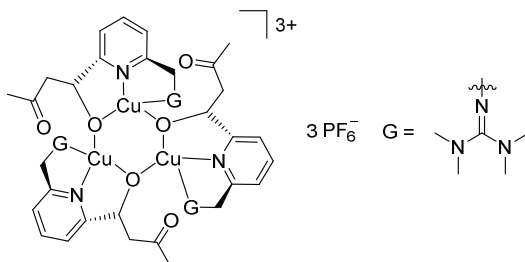
Die Struktur konnte lediglich mit einer Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

5.2.14 [2]PF₆

Eine Lösung von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (56.0 mg, 150 μmol) mit **L1** (50 mg, 150 μmol) in Propionitril (2 mL) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt, Sauerstoff wurde über eine Nadel eingeleitet (0.2 bar Überdruck) und das Reaktionsgemisch für weitere 4 h bei -78 °C gerührt. Nachdem Argon durch die inzwischen blaue Reaktionslösung geleitet wurde (~5 min), wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel der nun grünen Lösung wurde bei vermindertem Druck entfernt und CH₂Cl₂ zugegeben.

MS (HR-ESI⁺):

m/z berechnet für C₁₇H₃₁N₇CuO₂Cl [M⁺]: 463.1524; m/z gefunden: 463.1525.

5.2.15 [2](PF₆)₃

Eine Lösung von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (112 mg, 299 μmol) mit **L1** (100 mg, 299 μmol) in Aceton (3 mL) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die orangene Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt, Sauerstoff wurde über eine Nadel eingeleitet (0.2 bar Überdruck) und das Reaktionsgemisch wurde für eine Woche bei -80 °C gelagert. Nachdem Argon durch die inzwischen blaue Reaktionslösung geleitet wurde (~5 min), wurde das Gemisch auf -18 °C erwärmt. Blaue Kristalle wurden durch Diffusion von Et₂O in das Reaktionsgemisch erhalten, welche mit kaltem Aceton (2 mL) und Et₂O (5 mL) gewaschen wurden. Nach dem Trocknen der Kristalle bei vermindertem Druck wurde ein blaues Pulver (50 mg, 33.3 μmol, 33%) erhalten.

Elementaranalyse (C₄₅H₆₉N₁₂Cu₃O₆F₁₈P₃(C₃H₆O), *MW* = 1543.21 g mol⁻¹):

ber.: C: 36.78 % H: 4.80 % N: 10.89 %

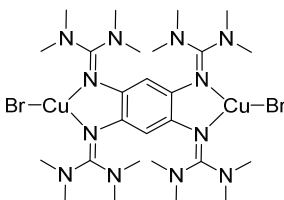
gef.: C: 37.61 % H: 5.12 % N: 10.76 %

IR (KBr):

ν = 3102 (w), 2009 (w), 2947 (m), 2900 (m), 2812 (w), 1698 (s), 1611 (m), 1588 (s), 1477 (m), 1427 (m), 1400 (m), 1358 (m), 1339 (w), 1294 (w), 1255 (w), 1236 (w), 1166 (s), 1146 (w), 1115 (w), 1070 (m), 1054 (s), 1015 (w), 972 (w), 939 (w), 912 (m), 877 (m), 841 (s), 791 (m), 764 (m), 784 (w), 691 (m), 669 (w), 648 (m), 622 (m), 558 (s), 530 (w), 496 (m), 465 (w), 450 (w), 428 (w), 421 (m) cm⁻¹.

UV/Vis: CH₃CN (*c* = 4.6 × 10⁻⁵ mol l⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in l mol⁻¹ cm⁻¹) = 218 (5460), 267 (2080), 334 (412), 336 (303) nm.

5.2.16 [L4(CuBr)₂]**Anmerkung:**

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt.^[86] Die schrittweise Zugabe des Kupfer(I)-Salzes führt zu einer Steigerung der Reinheit aufgrund von Löslichkeitsproblemen des Kupfer(I)-Salzes.

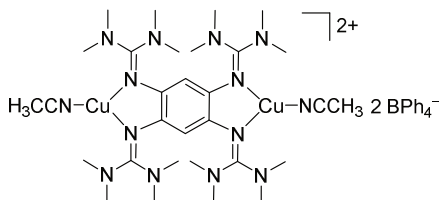
Eine Lösung von Kupfer(I)-bromid (81.1 mg, 565 μmol , 1 Äq.) in CH_3CN (10 mL) wurde zu einer Suspension von **L4** (300 mg, 565 μmol , 1 Äq.) in CH_3CN (6 mL) gegeben. Die entstehende blass gelbe Lösung wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe des zweiten Äquivalents Kupfer(I)-bromid (81.1 mg, 565 μmol , 1 Äq.) in CH_3CN (10 mL) fällt ein Feststoff aus, welcher nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur, abfiltriert, mit kaltem CH_3CN (2 x 5 mL) gewaschen und Trocknen bei vermindertem Druck als gelber Feststoff (340 mg, 418 μmol , 74 %) erhalten wird.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{Br}_2$, $MW = 817.66 \text{ g mol}^{-1}$):

| | | | |
|-------|------------|-----------|------------|
| ber.: | C: 38.19 % | H: 6.16 % | N: 20.56 % |
| gef.: | C: 38.21 % | H: 6.19 % | N: 20.55 % |

¹H-NMR (200.13 MHz, CD_3CN):

$\delta = 5.43$ (s, 2 H, CH_{arom}), 2.82 (s, 48 H, CH_3) ppm.

5.2.17 [L4(CuCH₃CN)₂](BPh₄)₂**Anmerkung:**

Der Komplex ist äußerst luftempfindlich. Die gesamte Synthese wurde in einer Glovebox mit N₂-Atmosphäre durchgeführt.

L4 (150 mg, 283 μmol, 1 Äq.) und Cu(CH₃CN)₄BPh₄ (308 mg, 566 μmol, 2 Äq.) wurden in CH₃CN (12 mL) gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die Reaktionslösung tiefgrün. Die Farbe verschwindet nach einigen Stunden Rühren wieder und ein roter Feststoff fällt aus. Das hellgelbe Filtrat wurde mit Et₂O (25 mL) übersättigt und im Gefrierschrank (-35 °C) aufbewahrt. Nach einigen Tagen wurden farblose Kristalle (125 mg, 90.6 μmol, 31 %) erhalten, welche bei vermindertem Druck getrocknet wurden.

Elementaranalyse (C₇₈H₉₆N₁₄Cu₂B₂, MW = 1378.43 g mol⁻¹):

ber.: C: 67.97 % H: 7.02 % N: 14.23 %

gef.: C: 67.94 % H: 7.06 % N: 14.73 %

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

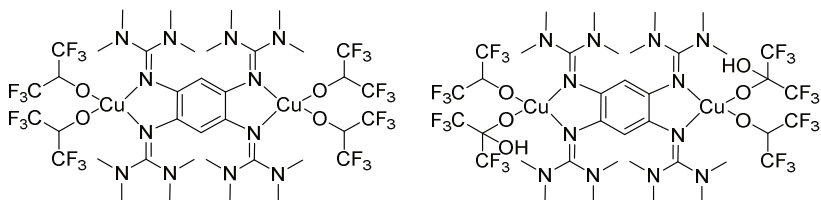
δ = 7.31 – 7.25 (m, 16 H, BPh₄), 7.03 – 6.97 (m, 16 H, BPh₄), 6.88 – 6.82 (m, 8 H, BPh₄), 5.56 – 5.41 (m, 2 H, CH_{arom}), 3.05 – 2.30 (m, 48 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 165.52 (BPh₄), 165.03 (BPh₄), 164.53 (BPh₄), 164.04 (BPh₄), 163.60 [NC(NMe₂)₂], 136.74 (BPh₄), 136.73 (BPh₄), 136.71 (BPh₄), 136.70 (BPh₄), 129.31 (C_{arom}), 126.63 (BPh₄), 126.60 (BPh₄), 126.57 (BPh₄), 126.54 (BPh₄), 122.76 (BPh₄), 109.54 (CH_{arom}), 40.19 (CH₃) ppm.

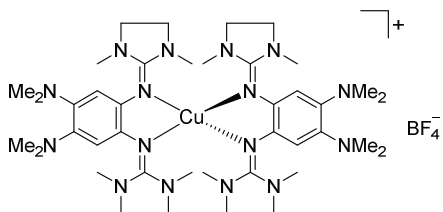
UV/Vis CH₃CH₂CN ($c = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 265 (44500), 273 (42900), 328 (33000), 383 (18300) nm.

5.2.18 $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_2\}_2]$ und $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)\}_2]$ 

In eine Lösung aus $\mathbf{L4}(\text{CuCl})_2$ in HFIP (5 mL) wurde für 10 min Sauerstoff bei Raumtemperatur eingeleitet. Das Filtrat wurde mit Et_2O überschichtet und für mehrere Tage im Gefrierfach ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) gelagert, um rote Kristalle von $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_2\}_2]$ zu erhalten. Das Lösungsmittel der überstehenden Lösung wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst, nach dem Überschichten mit Et_2O wurden grüne Kristalle von $[\mathbf{L4}\{\text{Cu}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)\}_2]$ erhalten.

Beide Strukturen konnten lediglich mit einer Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

5.2.19 [(L6)₂Cu]BF₄

Eine Suspension aus **L6** (100 mg, 259 μmol) und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (38.8 mg, 123 μmol) in Et_2O (5 mL) wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O (2 x 5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, um einen farblosen Feststoff (90 mg, 98 μmol , 80%) zu erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_{16}\text{CuBF}_4$, $MW = 923.45 \text{ g mol}^{-1}$):

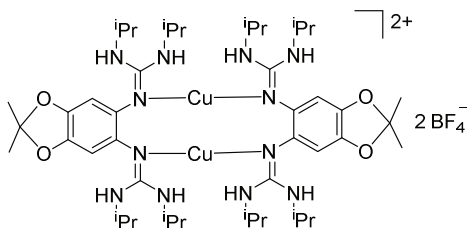
ber.: C: 52.03 % H: 7.42 % N: 24.27 %

gef.: C: 52.08 % H: 7.69 % N: 25.08 %

CV (CH_3CN , Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV s^{-1}):

$E_{\text{red}}(1) = -0.31 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(1) = -0.21 \text{ V}$, $E_{1/2}(1) = -0.26 \text{ V}$ ($1e^-$) vs. Fc^+/Fc .

$E_{\text{red}}(2) = -0.22 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(2) = -0.11 \text{ V}$, $E_{1/2}(2) = -0.17 \text{ V}$ ($1e^-$) vs. Fc^+/Fc .

5.2.20 [(L5Cu)₂](BF₄)₂

Eine Suspension aus L5 (100 mg, 231 μmol) und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (66.1 mg, 210 μmol) in Et_2O (5 mL) wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O (2 x 5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, um einen farblosen Feststoff (100 mg, 86 μmol , 82%) zu erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{O}_4$, $MW = 1165.92 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 47.39 % H: 6.92 % N: 14.42 %

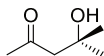
gef.: C: 47.64 % H: 7.14 % N: 15.02 %

¹H-NMR (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = 6.46$ (s, 2 H), 4.64 (br. s, 4 H), 3.96 (br. s, 4 H), 1.65 (s, 6 H), 1.09 (s, 24 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD_3CN):

$\delta = 44.86, 25.87, 23.07$ ppm.

5.2.21 Katalytische Aceton Dimerisierung**Anmerkung:**

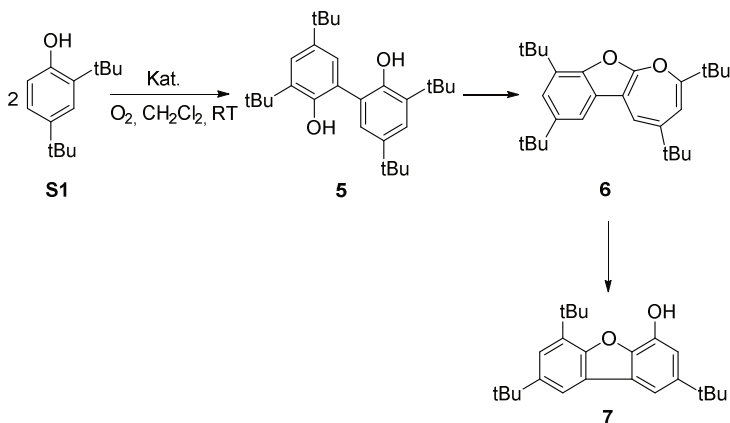
In Blindproben wurden entweder die Liganden (**L1** oder **L2**) oder $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ mit Aceton unter analogen Bedingungen getestet. Hierbei wurde keine Umsetzung von Aceton beobachtet.

Eine Lösung aus $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (112 mg, 299 μmol) und Ligand **L1** (100 mg, 299 μmol) oder **L2** (117 mg, 299 μmol) in Aceton (1.50 mL, 204 mmol) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mittels Nadel, Sauerstoff eingeleitet (1 bar Überdruck) und das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde durch eine Umkondensation aufgereinigt und eine farblose Flüssigkeit erhalten. ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren sind im Einklang mit der Literatur^[247] für 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon.^[240]

Ausbeute:

| Ligand | Ausbeute |
|-----------|------------------------------------------|
| L1 | 114 mg, 877 μmol , TON: 6.5 |
| L2 | 77.9 mg, 671 μmol , TON: 2.25 |

5.2.22 Allgemeine Vorschrift zur oxidativen Phenol Homokupplung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol mit Kupferkatalysatoren



Anmerkung:

Als Blindprobe wurden die jeweiligen Kupfersalze (ohne Base/Ligand) mit Sauerstoff umgesetzt. Hierbei wurde kein Umsatz des Edukts beobachtet. Die Produkte **5** und **6** sind literaturbekannt^[138], **7** wurde zum ersten Mal isoliert (siehe Kapitel 5.2.23).

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurde der jeweilige Katalysator (Tabelle 5.1-Tabelle 5.5) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Aus einer Stammlösung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol (435 mg, 2.11 mmol) und Hexamethylbenzol (25.8 mg, 159 μ mol) in CH₂Cl₂ (30 mL) wurden 6 mL mittels Schlenktechnik in das Vial mit Katalysator überführt. Nach der Zugabe von weiterem CH₂Cl₂ (9 mL) wurde das Vial für 10 s mit Sauerstoff gespült und unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei RT gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h, 4 h und 24 h wurden jeweils 2 mL der Reaktionslösung entnommen, mit einer wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung (10%, 10 mL) gequenched und mit CH₂Cl₂ (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl₃ (0.6 mL) aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (Tabelle 5.1-Tabelle 5.5) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens

einem charakteristischen, grundliniengetrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt (siehe Abbildung 5.1). Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurden die Experimente mindestens einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Tabelle 5.1: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt₃.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | | |
|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | S1 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 2 | 80 | 0 | 2 |
| 4 | 2 | 64 | 14 | 1 |
| 24 | 0 | 31 | 2 | 10 |

Tabelle 5.2: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 0.4 mol% [L4(CuBr)₂].

| Zeit / h | Ausbeute / % | | | |
|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | S1 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 45 | 55 | 0 | 0 |
| 4 | 28 | 72 | 0 | 0 |
| 24 | 2 | 97 | 0 | 1 |
| 48 | 2 | 94 | 0 | 4 |
| 120 | 0 | 90 | 0 | 10 |

Tabelle 5.3: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 8 mol% [L3CuCH₃CN]BPh₄.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | | |
|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | S1 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 74 | 26 | 0 | 0 |
| 4 | 56 | 44 | 0 | 0 |
| 24 | 17 | 83 | 0 | 0 |

Tabelle 5.4: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 0.8 mol% [L3CuBr].

| Zeit / h | Ausbeute / % | | | |
|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | S1 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 97 | 3 | 0 | 0 |
| 4 | 94 | 6 | 0 | 0 |
| 24 | 64 | 36 | 0 | 0 |

Tabelle 5.5: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 4 mol% [L4(CuCH₃CN)₂BPh₄]₂.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | | |
|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | S1 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 62 | 27 | 0 | 0 |
| 4 | 38 | 60 | 0 | 0 |
| 24 | 13 | 76 | 0 | 0 |

Beispiel für die Analyse des Reaktionsfortschrittes durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ Signale

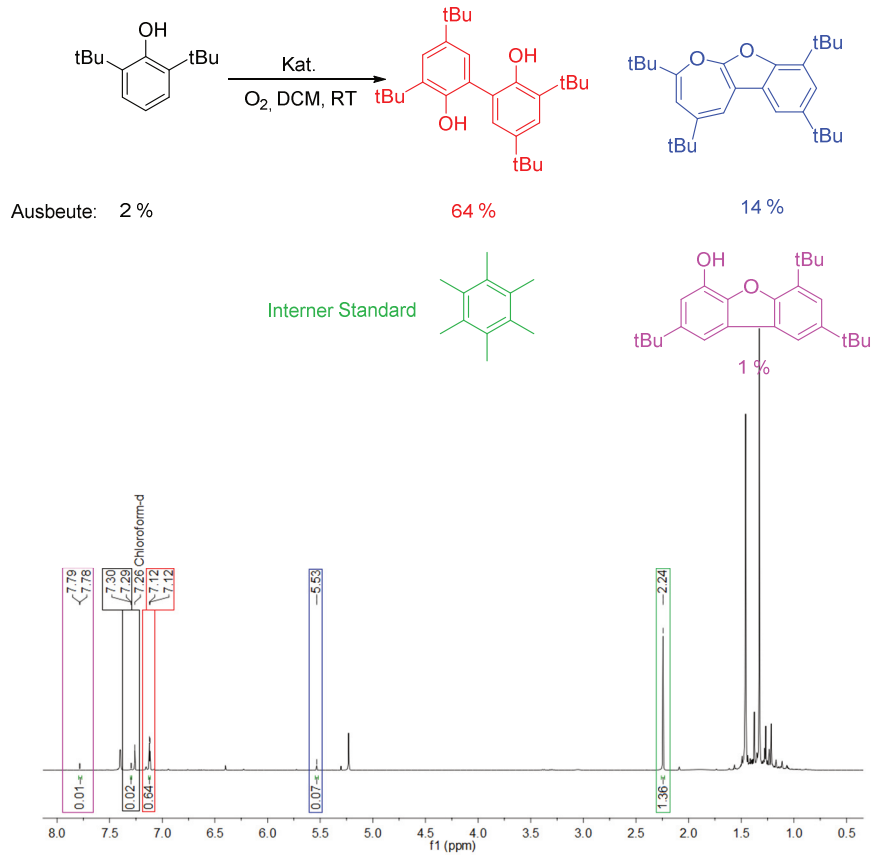
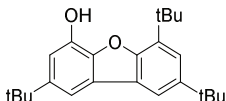


Abbildung 5.1: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (600 MHz, CDCl_3) für die Reaktion mit Kat. = 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt₃ nach 4 h Reaktionszeit.

5.2.23 Synthese von 7



Eine Lösung aus 2,4-Di-tert-butylphenol (300 mg, 1.45 mmol) und $[\mathbf{LA}(\text{CuBr})_2]$ (47.6 mg, 58.2 μmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) wurde unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) für 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung (10%, 100 mL) gequenchet und mit CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan 1:10) aufgereinigt und das Produkt als farbloses Öl (84.0 mg, 239 μmol , 33%) mit hoher Viskosität erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.79$ (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 7.52 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 7.41 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 7.09 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H, CH_{arom}), 5.35 (br. s, 1 H, OH), 1.57 (s, 9H, ^tBu), 1.44 (s, 9 H, ^tBu), 1.42 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

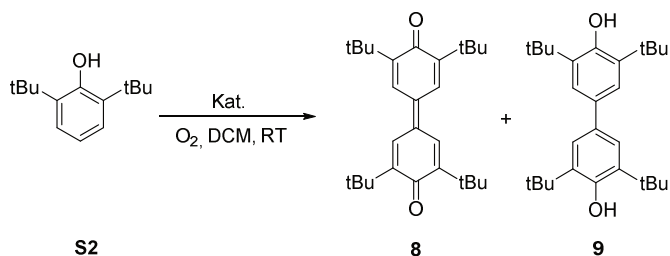
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3):

$\delta = 153.09, 147.31, 145.79, 142.12, 140.17, 134.30, 125.65, 124.87, 121.72, 114.92, 111.25, 108.85, 35.12, 35.05, 34.80, 32.09, 32.01, 30.07$ ppm.

MS (HR-EI $^+$):

m/z berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_2$ [M^+]: 352.2402; m/z gefunden: 352.2400.

5.2.24 Allgemeine Vorschrift zur oxidativen Phenol Homokupplung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit Kupferkatalysatoren



Anmerkung:

Als Blindprobe wurden die jeweiligen Kupfersalze (ohne Base/Ligand) mit Sauerstoff umgesetzt. Hierbei wurde kein Umsatz des Edukts beobachtet. Die beiden Produkte **8** und **9** sind literaturbekannt.^[248]

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurde der jeweilige Katalysator (Tabelle 5.6-Tabelle 5.14) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Aus einer Stammlösung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol (435 mg, 2.11 mmol) und Hexamethylbenzol (25.8 mg, 159 μ mol) in CH₂Cl₂ (30 mL) wurden 6 mL mittels Schlenktechnik in das Vial mit Katalysator überführt. Nach der Zugabe von CH₂Cl₂ (9 mL) wurde das Vial für 10 s mit Sauerstoff gespült und unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei RT gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h, 4 h und 24 h wurden jeweils 2 mL der Reaktionslösung entnommen, mit einer wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung (10 %, 10 mL) gequenched und mit Dichlormethan (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl₃ (0.6 mL) aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (Tabelle 5.6-Tabelle 5.14) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrenten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt (Abbildung 5.2). Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurden die Experimente mindestens einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Tabelle 5.6: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt₃,

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----------|----------|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 94 | 2 | 3 |
| 4 | 89 | 5 | 4 |
| 24 | 80 | 12 | 3 |

Tabelle 5.7: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 0.4 mol% [L4(CuBr)₂].

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----------|----------|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 86 | 14 | 0 |
| 4 | 76 | 22 | 0 |
| 24 | 64 | 33 | 1 |
| 48 | 60 | 37 | 1 |
| 120 | 44 | 53 | 1 |

Tabelle 5.8: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 0.4 mol% [L4(CuBr)₂] + 50 mol% TEMPO.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----------|----------|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 87 | 12 | 1 |
| 4 | 73 | 24 | 1 |
| 24 | 57 | 39 | 1 |

Tabelle 5.9: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 0.4 mol% [L4(CuBr)₂] + 50 mol% *cis*-stilben.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----------|----------|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 87 | 13 | 0 |
| 4 | 79 | 21 | 0 |
| 24 | 64 | 36 | 0 |

Tabelle 5.10: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 0.4 mol% [L4(CuBr)₂] + O₂, 1 h.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----|---|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 86 | 13 | 0 |
| 4 | 75 | 22 | 0 |
| 24 | 67 | 31 | 1 |

Anmerkung: In diesem Experiment wurde der Katalysator zuerst für 1 h mit Sauerstoff und anschließend mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol umgesetzt.

Tabelle 5.11: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 4 mol% [L4(CuBr)₂].

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----|---|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 0 | 97 | 0 |
| 4 | 0 | 98 | 0 |
| 24 | 0 | 98 | 0 |

Tabelle 5.12: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 4 mol% [L4(CuCH₃CN)₂BPh₄]₂].

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----|---|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 32 | 68 | 1 |
| 4 | 0 | 98 | 2 |
| 24 | 0 | 99 | 1 |

Tabelle 5.13: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 8 mol% [L3CuBr].

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----|---|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 83 | 9 | 6 |
| 4 | 81 | 13 | 5 |
| 24 | 46 | 45 | 6 |

Tabelle 5.14: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für Kat. = 8 mol% [L3CuCH3CN]BPh4.

| Zeit / h | Ausbeute / % | | |
|----------|--------------|----------|----------|
| | S2 | 8 | 9 |
| 1 | 84 | 10 | 6 |
| 24 | 0 | 100 | 0 |

5.2.25 Test der Aktivität des oxidierten [L4(CuBr)2] Komplexes

Eine Lösung von [L4(CuBr)2] (39.6 mg, 48.5 μmol , 25 mol%) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) für 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entgasen wurde eine entgaste Lösung von Hexamethylbenzol (500 μl , $c = 0.0208 \text{ mol l}^{-1}$) und 2,6-Di-*tert*-butylphenol (40.0 mg, 194 μmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) zugegeben. Die Lösung wurde bei RT gerührt. Nach jeweils 1 h und 24 h wurden 2 mL des Reaktionsgemisches entnommen, mit entgaster, wässriger Natriumhydrogencarbonat Lösung gequenched und mit CH₂Cl₂ (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15 \text{ mbar}$, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl₃ (0.6 mL) aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert (Tabelle 5.15).

Tabelle 5.15: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung für die stöchiometrische Umsetzung mit oxidiertem [L4(CuBr)2] Komplex.

| Zeit / h | Ausbeute / % | |
|----------|--------------|----------|
| | S2 | 8 |
| 1 | 50 | 50 |
| 24 | 50 | 50 |

Beispiel für die Analyse des Reaktionsfortschrittes durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ Signale

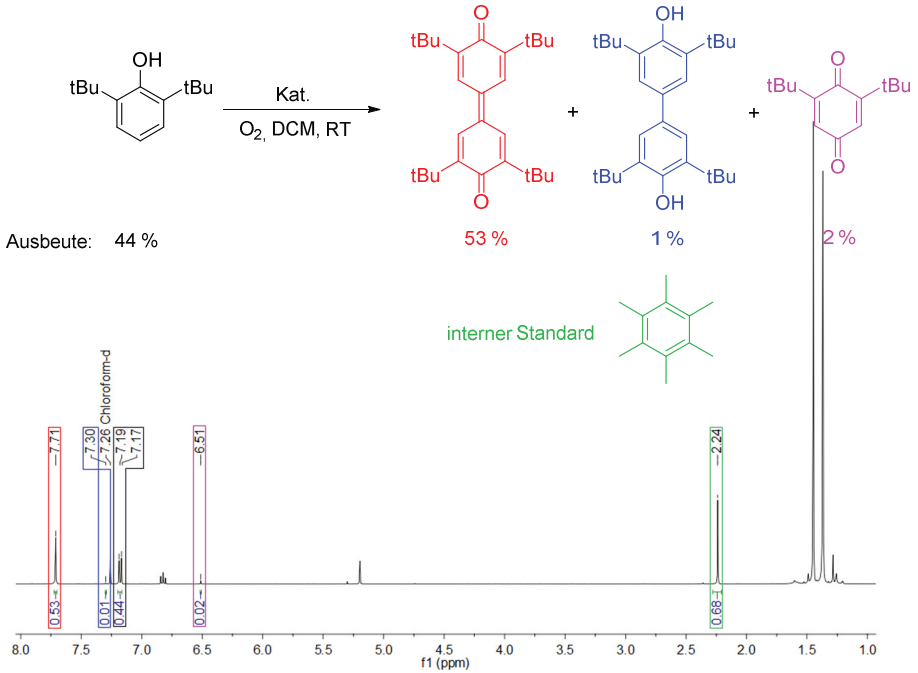
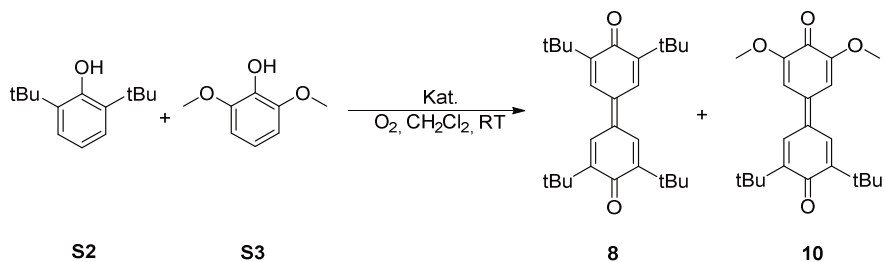


Abbildung 5.2: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (600 MHz, CDCl_3) für die Reaktion mit 0.4 mol% $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ als Katalysator nach 120 h Reaktionszeit. 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinon wurde aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS Analysen vermutet, jedoch nicht isoliert.

5.2.26 Kreuzkupplung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit 2,6-Dimethoxyphenol mit verschiedenen Katalysatoren.**Anmerkung:**

Die Reaktionsprodukte sind literaturbekannt^[249] und wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie und GC-MS (Dichinone werden in der Massenspektrometrie als Biphenole detektiert, siehe Referenz ^[250]) analysiert. Zusätzlich wurde das Kreuzkupplungsprodukt (**10**) isoliert (siehe Kapitel 5.2.27). Die Homokupplungsreaktion von **S3** resultiert in einem roten, vollständig unlöslichen Pulver (vermutlich eine polymere Spezies), welche nicht weiter analysiert werden konnte. Bei der Kreuzkupplungsreaktion fiel ebenfalls ein roter Feststoff aus der Reaktionsmischung aus, was auf das Homokupplungsprodukt von **S3** hindeutet, aufgrund der schlechten Löslichkeit allerdings nicht mittels ¹H-NMR Spektroskopie detektiert werden konnte. Die Ausbeuten (**Tabelle 5.16**) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetretenen Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurden die Experimente mindestens einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Tabelle 5.16: Ergebnis der Ausbeutenbestimmung der Kreuzkupplung von **S2** und **S3** mit verschiedenen Katalysatoren.

| Reaktionsbedingungen | Ausbeute 8 / % | Ausbeute 10 / % |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 10 Äq. 7 BuOO ^t Bu, CH ₃ CN, <i>h</i> _v , 36 h | 29 | 4 ^{d)} |
| 10 mol% FeCl ₃ , 1.5 Äq. 7 BuOO ^t Bu, 24 h, CH ₂ Cl ₂ | 13 ^{a)} | 14 + 6 ^{e)} |
| 10 mol% FeCl ₃ , 1.5 Äq. 7 BuOO ^t Bu, 24 h, HFIP, 55 °C | 27 ^{a)} | 44 + 13 ^{e)} |
| 8 mol% CuBr + 50 mol% NEt ₃ , 24 h, CH ₂ Cl ₂ , O ₂ | 27 | 38 ^{b)} |
| 1 Äq. 1A (PF ₆) ₂ , 3 Wochen, CH ₂ Cl ₂ | 47 | 53 |
| 8 mol% [L3 CuBr], 24 h, CH ₂ Cl ₂ | 46 | 54 |
| 1 mol% [L4 (CuBr) ₂], 2 h, CH ₂ Cl ₂ | 30 | 70 |
| 1 mol% [L4 (CuMeCN) ₂](BPh ₄) ₂ , 24 h, CH ₂ Cl ₂ | 30 | 70 |
| 1 mol% [L4 (CuBr) ₂], 24 h, HFIP | 15 | 46 ^{c)} |
| 1 mol% [L4 (CuBr) ₂], 2 h, 2 Äq. NEt ₃ , O ₂ | 44 | 56 |
| 1 mol% [L4 (CuBr) ₂], 2 h, 2 Äq. Tetramethylguanidin, O ₂ | 53 | 57 |
| 1) 0.5 Äq. [L4 (CuBr) ₂], O ₂ , DCM, 1 h; 2) Ar, Phenole, 1 h | 45 | 55 |

a) GC-MS: Vollständiger Umsatz von 2,6-Dimethoxyphenol, keine weiteren Kreuzkupplungen möglich. b) Bildung von Nebenprodukten, vollständiger Umsatz der Reaktanden. c) Keine Nebenprodukte, kein vollständiger Umsatz der Reaktanden. d) Bildung von Nebenprodukten, kein vollständiger Umsatz der Reaktanden. e) Biphenol Produkt.

5.2.27 Kreuzkupplung mit $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$, $[\mathbf{L4}(\text{CuCH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$ und $[\mathbf{L3CuBr}]$ als Katalysatoren

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurde der jeweilige Katalysator (Tabelle 5.17), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (63.1 mg, 305 μmol) und 2,6-Dimethoxyphenol (47.1 mg, 305 μmol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Eine StammLösung von Hexamethylbenzol (1.0 mL, $c = 0.0208 \text{ mol l}^{-1}$) in CH_2Cl_2 oder HFIP und trockenes Lösungsmittel (CH_2Cl_2 oder HFIP, 4 mL) wurden zu dem Vial gegeben und für 10 s mit Sauerstoff gespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei RT gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h und 24 h wurden jeweils 2 mL der Reaktionslösung entnommen, mit Wasser (10 mL) gequenched und mit CH_2Cl_2 (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15 \text{ mbar}$, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl_3 (0.6 mL) aufgenommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (**Tabelle 5.16**) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurden die Experimente mindestens einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Die Isolation des Kreuzkupplungsproduktes **10** wurde nach der oben beschriebenen Reaktion mit dem Katalysator $[\mathbf{L4}(\text{CuBr})_2]$ wie folgt durchgeführt:

Der verbleibende Rückstand wurde in CH_3CN (10 mL) suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit Et_2O (5 x 8 mL) gewaschen, um ein rotbraunes Pulver (67.3 mg, 62%) zu erhalten.

Tabelle 5.17: Einwaage der Katalysatoren.

| Katalysator | [L4(CuBr) ₂] | [L4(CuMeCN) ₂](BPh ₄) ₂ | [L3CuBr] ^{a)} | CuBr/NEt ₃ ^{b)} |
|---------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| <i>m / n</i> | 5.0 mg, 6.1 μmol | 8.8 mg, 6.1 μmol | 49 μmol | 49 μmol |
| Katalysatorbeladung | 1 mol% | 1 mol% | 8 mol % | 8 mol% |
| Reaktionszeit | 2 h | 2 h | 24 h | 24 h |

In situ hergestellt aus CuBr (7.0 mg, 49 μmol) und ^{a)}L3 (14.9 mg, 49 μmol), ^{b)}NEt₃ (42 μl, 50 mol%).

5.2.28 Kreuzkupplungen mit FeCl₃ als Katalysator

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurde wasserfreies FeCl₃ (9.9 mg, 60 μmol, 10 mol%), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (63.1 mg, 305 μmol) und 2,6-Dimethoxyphenol (47.1 mg, 305 μmol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Eine Stammlösung von Hexamethylbenzol (1.0 mL, *c* = 0.0208 mol L⁻¹) in CH₂Cl₂ oder HFIP und trockenes Lösungsmittel (CH₂Cl₂ oder HFIP, 4 mL) wurden zu dem Vial gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt und auf die Reaktionstemperatur (CH₂Cl₂: RT, HFIP: 55 °C) gebracht. Di-*tert*-butylperoxid (170 μl, 916 μmol) wurde zugetropft und die Reaktion mittels GC-MS verfolgt bis 2,6-Dimethoxyphenol vollständig umgesetzt wurde (ca. 24 h). Es wurden 2 mL der Reaktionslösung entnommen, mit Wasser (10 mL) gequenched und mit CH₂Cl₂ (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (*p* > 15 mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl₃ (0.6 mL) aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (**Tabelle 5.16**) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetretenen Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurden die Experimente einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

5.2.29 Kreuzkupplung mit $\mathbf{L4(PF_6)_2}$

Hexamethylbenzol (0.5140 mg, 3.167 μmol), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (2.078 mg, 10.07 μmol , 0.5 $\text{\AA}\text{q.}$), 2,6-Dimethoxyphenol (1.564 mg, 10.15 μmol , 0.5 $\text{\AA}\text{q.}$) und $\mathbf{1(PF_6)_2}$ (17.30 mg, 21.08 μmol , 1 $\text{\AA}\text{q.}$) wurden in ein Vial mit crimp Verschluss und Septum vorgelegt, mit Ar gespült (5 min) und anschließend CD_2Cl_2 (0.5 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mittels Schlenktechnik in ein NMR-Röhrchen überführt und für 3 Wochen bei RT gelagert.

5.2.30 Kreuzkupplung mit 'BuOO'Bu

Hexamethylbenzol (2.02 mg, 12.5 μmol), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (37.9 mg, 184 μmol), 2,6-Dimethoxyphenol (28.3 mg, 184 μmol), Di-*tert*-butyl-peroxide (269 mg, 1.84 mmol, 338 μl) und MeCN (3 mL) wurden in eine Quarzglas Küvette gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 36 h mit einer Xenon Lampe (250 nm – 385 nm; 300 W) bestrahlt, mit Wasser (15 mL) gequenched und mit Dichlormethan (5 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl_3 (0.6 mL) aufgenommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (**Tabelle 5.16**) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurden die Experimente einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

5.2.31 Test auf ein kurzlebige Katalysatorintermediat

Eine Lösung aus $[\mathbf{L4(CuBr)_2}$ (49.9 mg, 61.0 μmol) in Dichlormethan (2 mL) wurde unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) für 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entgasen der Reaktionslösung wurde eine entgaste Lösung von Hexamethylbenzol (250 μl , $c = 0.0208 \text{ mol l}^{-1}$) sowie eine entgaste Lösung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol (12.6 mg, 61.0 μmol) und 2,6-Dimethoxyphenol (9.4 mg, 61.0 μmol) in Dichlormethan (2 mL) zugegeben. Nach dem Rühren der Reaktionsmischung für 1 h bei RT wurde 1 mL entnommen, mit entgaster, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gequenched und mit Dichlormethan (6 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und

anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl_3 (0.6 mL) aufgenommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (**Tabelle 5.16**) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurden die Experimente einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Beispiel für die Analyse des Reaktionsfortschrittes durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ Signale

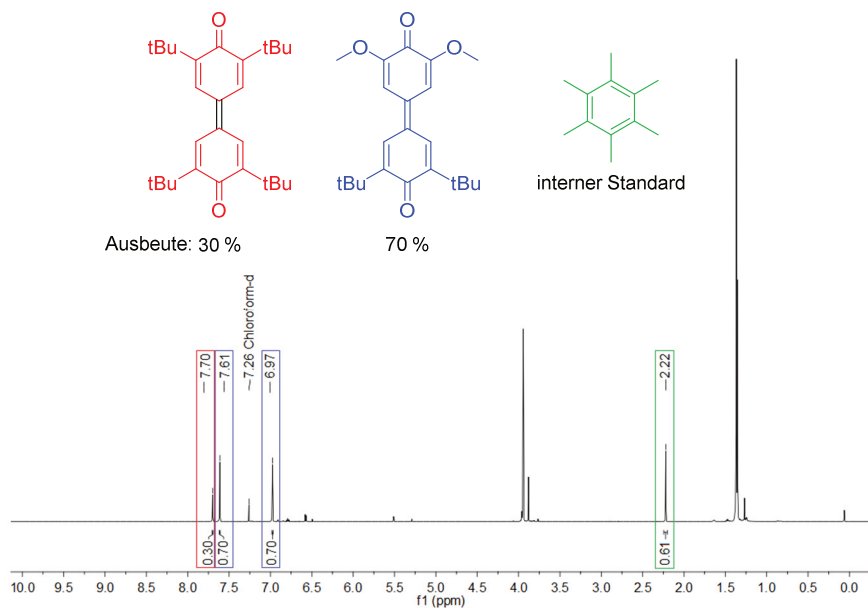
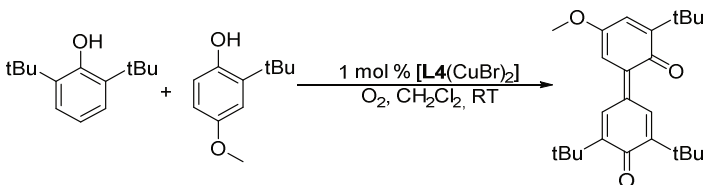


Abbildung 5.3: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (600 MHz, CDCl_3) für die Reaktion mit 1 mol% $[\text{L4}(\text{CuCH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$ als Katalysator nach 24 h Reaktionszeit.

5.2.32 Synthese von 11



In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurden [L4(CuBr)₂] (5.0 mg, 6.1 μ mol, 1 mol%), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (61.1 mg, 305 μ mol) und 2-*tert*-Butyl-4-methoxyphenol (55.1 mg, 305 μ mol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Es wurde Dichlormethan (5 mL) zugegeben und das Vial für 10 s mit Sauerstoff gespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) für 2 h bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurden 500 μ l entnommen, mit Wasser (10 mL) gequenched und mit Dichlormethan (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in einer StammLösung von Hexamethylbenzol (500 μ l, $c = 6.20 \mu\text{mol L}^{-1}$) in CDCl₃ aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (80 %) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurde das Experiment einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Für die Isolation des Kreuzkupplungsproduktes wurden 2 mL des Reaktionsgemisches entnommen, über Alox neutral filtriert und mit CH₃CN (20 mL) eluiert. Die Aufreinigung erfolgte mittels HPLC nach der allgemeinen Vorschrift (siehe Kapitel 5.1.1) um ein lila Pulver (31.0 mg, 81.0 μ mol, 66%) zu erhalten. Es erfolgt eine langsame Zersetzung des Produktes in CDCl₃.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

$\delta = 7.96$ (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 7.56 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 6.79 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 6.59 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H), 3.88 (s, 3H), 1.33 (s, 9 H), 1.28 (s, 9H), 1.27 (s, 9 H) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

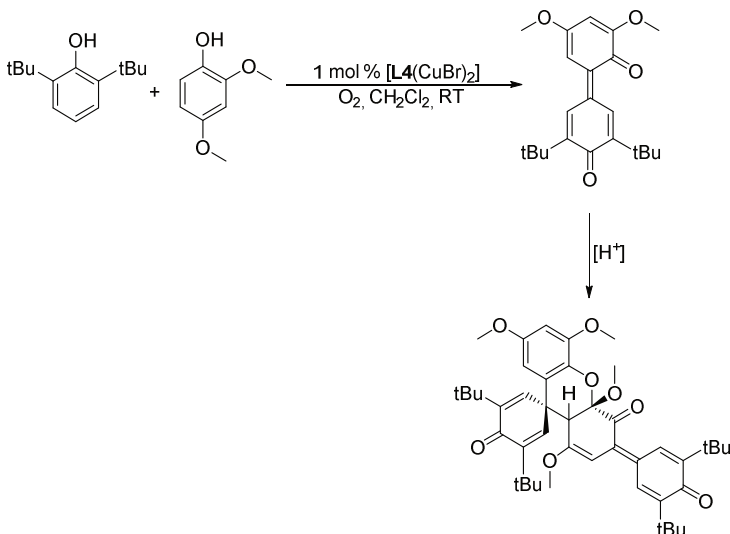
δ = 7.99 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 7.60 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 6.81 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 6.61 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 1.36 (s, 9 H), 1.31 (s, 9 H), 1.30 (s, 9 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 191.19, 187.37, 158.79, 151.92, 150.50, 149.86, 140.92, 137.42, 132.28, 131.22, 128.21, 56.73, 36.64, 36.16, 35.83, 29.90, 29.89, 29.67 ppm.

MS (HR-EI⁺):

m/z berechnet für C₂₅H₃₄O₃ [M⁺]: 382.2508; m/z gefunden: 382.2510.

5.2.33 Synthese von **12** und Dimerisierung zu **12**_{Dimer}

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurden [L4(CuBr)₂] (5.0 mg, 6.1 μmol, 1 mol%), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (61.1 mg, 305 μmol) und 2,4-Dimethoxyphenol (47.1 mg, 305 μmol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Es wurde CH₂Cl₂ (5 mL) zugegeben und das Vial für 10 s mit Sauerstoff gespült. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) für 2 h bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurden 500 μl entnommen, mit Wasser (10 mL) gequenchet und mit CH₂Cl₂ (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in einer Stammlösung von Hexamethylbenzol (500 μl, $c = 6.32 \mu\text{mol l}^{-1}$) in CD₃CN aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (68 %) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengenrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurde das Experiment einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Für die Isolation von **12** wurden 2 mL des Reaktionsgemisches entnommen, über Alox neutral filtriert und mit Acetonitril (20 mL) eluiert. Die Aufreinigung erfolgte mittels HPLC nach der allgemeinen Vorschrift (siehe Kapitel 5.1.1) um ein blaues Pulver (19.0 mg, 53.3 μ mol, 43%) zu erhalten. In leicht sauren Lösungsmitteln wie z. B. CDCl_3 wird die Dimerisierung zu **12**_{Dimer} beschleunigt. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangene Kristalle des Dimers wurden aus einer CDCl_3 Lösung erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CD_3CN) Monomer:

δ = 8.29 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.36 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 6.11 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.28 (s, 9H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CD_3CN) Monomer:

δ = 187.47, 184.00, 160.20, 155.71, 150.65, 150.59, 137.31, 137.21, 132.09, 128.46, 107.14, 95.57, 56.79, 56.78, 30.02, 29.96 ppm.

MS (Monomer) (HR-ESI⁻) Monomer:

m/z berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4$ [M^+]: 355.1915; m/z gefunden: 355.1916.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) Dimer:

δ = 8.04 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 6.57 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 6.50 (d, J = 2.8 Hz, 1 H), 6.22 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 6.17 (s, 1 H), 5.96 (d, J = 2.8 Hz, 1 H), 3.93 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 3.52 (s, 3 H), 3.34 (s, 1 H), 1.30 (s, 9 H), 1.29 (s, 9 H), 1.28 (s, 9 H), 0.99 (s, 9 H) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CD_3CN) Dimer:

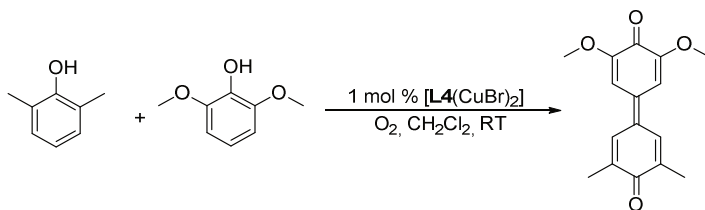
δ = 7.89 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 7.37 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 6.70 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 6.57 (d, J = 2.7 Hz, 1 H), 6.33 (s, 1H), 6.10 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 5.93 (d, J = 2.8 Hz, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.44 (s, 3 H), 1.30 (s, 9 H), 1.27 (s, 9 H), 1.26 (s, 9 H), 0.97 (s, 9 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3) Dimer:

δ = 194.54, 186.66, 186.44, 160.69, 154.68, 150.27, 150.13, 149.43, 147.97, 147.93, 142.90, 138.26, 135.43, 134.75, 130.99, 129.24, 126.07, 123.90, 101.62, 100.14, 99.26, 68.91, 56.43, 55.76, 55.67, 53.41, 51.79, 45.07, 35.99, 35.79, 35.20, 35.15, 29.90, 29.73, 29.61, 29.11 ppm.

MS (HR-ESI⁺) Dimer:

m/z berechnet für C₄₄H₅₆O₈K [M+K]⁺: 751.3612; m/z gefunden: 751.3607.

5.2.34 Synthese von **13**

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurden $[\text{L4}(\text{CuBr})_2]$ (5.0 mg, 6.1 μmol , 1 mol%), 2,6-Dimethylphenol (37.4 mg, 305 μmol) und 2,6-Dimethoxyphenol (47.1 mg, 305 μmol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Eine StammLösung von Hexamethylbenzol (1.0 mL, $c = 0.0208 \text{ mol L}^{-1}$) in Dichlormethan und trockenes DCM (4.0 mL) wurden zu dem Vial gegeben und für 10 s mit Sauerstoff gespült. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei RT gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurden 2 mL der Reaktionslösung entnommen, mit Wasser (10 mL) gequenched und mit Dichlormethan (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15 \text{ mbar}$, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl_3 aufgenommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (45 %) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrenten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurde das Experiment einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Für die Isolation von **13** wurde die Reaktion ohne Hexamethylbenzol als interner Standard durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit CH_3CN (4 x 10 mL) gewaschen. Durch eine Umkristallisation aus CH_2Cl_2 wurden braune Kristalle (27.3 mg, 100 μmol , 33%) erhalten, welche im Vakuum getrocknet wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

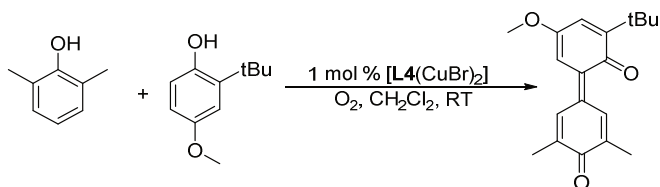
$\delta = 7.66$ (s, 2 H), 6.98 (s, 2 H), 3.97 (s, 6 H), 2.18 (s, 6H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 187.43, 175.49, 153.57, 138.18, 135.88, 134.73, 129.53, 104.18, 56.22, 17.34$ ppm.

MS (HR-EI⁺):

m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ [M^+]: 272.1049; m/z gefunden: 272.1032.

5.2.35 Synthese von **14**

In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurden [L4(CuBr)₂] (5.0 mg, 6.1 μmol , 1 mol%), 2,6-Dimethylphenol (37.4 mg, 305 μmol) und 2-*tert*-Butyl-4-methoxyphenol (55.1 mg, 305 μmol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Es wurde Dichlormethan (5 mL) zugegeben und das Vial für 10 s mit Sauerstoff gespült. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) für 2 h bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wurden 500 μl entnommen, über Alox neutral abfiltriert und mit MeCN eluiert. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck ($p > 15$ mbar, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt, der Rückstand in einer Stammlösung von Hexamethylbenzol (500 μl , $c = 6.20 \mu\text{mol l}^{-1}$) in CDCl₃ aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (41 %) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetreunnten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurde das Experiment einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

Für die Isolation von **14** wurden 2 mL des Reaktionsgemisches entnommen, über Alox neutral filtriert und mit Acetonitril (20 mL) eluiert. Die Aufreinigung erfolgte mittels HPLC nach der allgemeinen Vorschrift (siehe Kapitel 5.1.1) um ein lila Pulver (12.0 mg, 40.2 μmol , 35%) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.97$ (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 6.75 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 6.44 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3 H), 2.12 (s, 3 H), 2.08 (s, 3 H), 1.31 (s, 9 H) ppm.

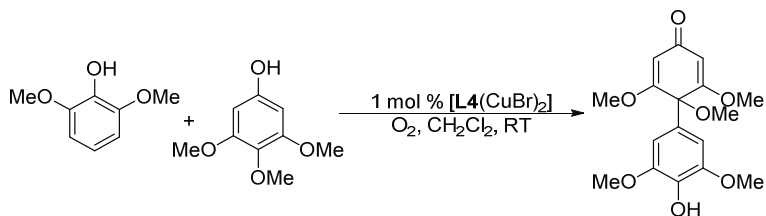
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 189.73, 187.39, 158.16, 151.45, 138.72, 138.51, 138.32, 137.05, 134.57, 130.52, 130.34, 99.06, 55.89, 35.47, 29.66, 17.37, 17.05$ ppm.

MS (HR-EI⁺):

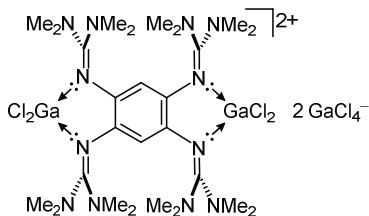
m/z berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ [M^+]: 298.1569; m/z gefunden: 298.1560.

5.2.36 Synthese von 15



In ein Vial mit crimp Verschluss und Septum wurden [L4(CuBr)₂] (5.0 mg, 6.1 μmol, 1 mol%), 3,4,5-Trimethoxyphenol (56.3 mg, 305 μmol) und 2,6-Dimethoxyphenol (47.1 mg, 305 μmol) in der Glovebox vorgelegt und verschlossen. Eine StammLösung von Hexamethylbenzol (1.0 mL, $c = 0.0208 \text{ mol l}^{-1}$) in Dichlormethan und trockenes DCM (4.0 mL) wurden zu dem Vial gegeben und für 10 s mit Sauerstoff gespült. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei RT gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurden 2 mL der Reaktionslösung entnommen, mit Wasser (10 mL) gequenched und mit Dichlormethan (4 x 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($p > 15 \text{ mbar}$, um eine Sublimation der Phenole zu verhindern) entfernt. Der Rückstand wurde in CDCl₃ aufgenommen und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Die Ausbeuten (47 %) wurden über die Integration des internen Standards (Hexamethylbenzol) und mindestens einem charakteristischen, grundliniengetrennten Signal der Reaktanten und Reaktionsprodukte bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit zu testen wurde das Experiment einmal mit gleichem Ergebnis wiederholt.

¹H-NMR und ¹³C-NMR Verschiebungen sind im Einklang mit der Literatur.^[29]

5.2.37 [L4(GaCl₂)₂](GaCl₄)₂

Eine Lösung aus GaCl₃ (53.1 mg, 304 μmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) wurde zu einer Lösung aus B₂Cl₂(NMe₂) (27.3 mg, 25.0 μl, 152 μmol) und L1 (30.0 mg, 75.5 μmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit CH₂Cl₂ (3 x 1 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in CH₃CN (0.6 mL) gelöst, mit Et₂O überschichtet und bei -40 °C gelagert, um nach einigen Tagen farblose Kristalle zu erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die erhaltenen Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet um ein farbloses Pulver (83.0 mg, 67.2 μmol, 89%) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 6.14 (s, 2 H), 3.05 (s, 24 H), 2.91 (s, 24 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 163.27, 132.37, 108.88, 44.63, 41.52 ppm.

⁷¹Ga-NMR (122 MHz, CD₃CN):

δ = 251.40 (s) ppm.

Elementaranalyse (C₂₆H₅₀N₁₂Ga₄Cl₁₂ · CH₃CN, MW = 1276.12 g mol⁻¹):

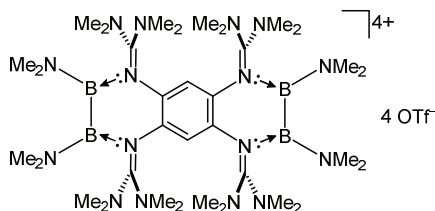
ber.: C: 26.35 % H: 4.19 % N: 14.27 %

gef.: C: 26.32 % H: 4.23 % N: 14.49 %

UV/Vis (CH₃CN, c = 5.00 · 10⁻⁵):

λ_{max} (ε in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 240 (3.69 · 10⁴), 280 (sh, 2.18 · 10⁴), 320 (2.36 · 10⁴), 360 (sh, 1.51 · 10⁴) nm.

IR (ATR): $\nu = 3020$ (vw), 2963 (w), 2940 (w), 2905 (w), 2873 (w), 2800 (vw), 1635 (m), 1592 (s), 1588 (m), 1522 (s), 1483 (s), 1468 (s), 1448 (m), 1403 (vs), 1319 (s), 1279 (s), 1232 (s), 1178 (s), 1168 (s), 1141 (s), 1106 (m), 1062 (m), 1040 (m), 974 (m), 921 (m), 886 (s), 870 (s), 844 (m), 831 (m), 813 (s), 726 (s), 715 (m), 681 (w) cm^{-1} .

5.2.38 [L4(BNMe₂)₂](OTf)₄ (**16**)

Eine Lösung aus Me₃SiOTf (67.5 mg, 55.0 µl, 304 µmol) in *o*-Difluorbenzol (1 mL) wurde auf –30 °C gekühlt und zu einer vorgekühlten Lösung aus B₂Cl₂(NMe₂) (21.8 mg, 20.0 µl, 121 µmol) und **L4** (32.0 mg, 60.4 µmol) bei –30 °C in *o*-Difluorbenzol (1 mL) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel der entstandenen Suspension wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (2 x 1 mL) gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde bei vermindertem Druck getrocknet, erneut in CH₃CN (0.6 mL) gelöst, mit Et₂O überschichtet und bei –40 °C gelagert, um nach mehreren Tagen farblose Kristalle zu erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die erhaltenen Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet. Es wurde ein farbloses Pulver (65.0 mg, 48.3 µmol, 80%) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 6.63 (s, 2 H), 3.38 (s, 24 H), 3.01 (s, 24 H), 2.80 – 2.60 (br. s, 24 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 158.14, 131.32, 101.10, 42.81, 42.78 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 30.52 ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 30.73 ppm.

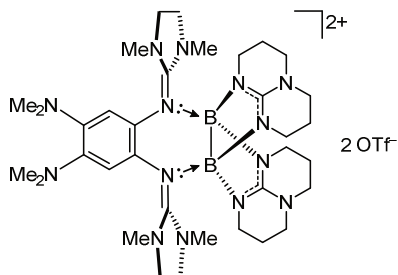
¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN):

δ = –79.25 ppm.

Elementaranalyse ($C_{38}H_{74}B_4F_{12}N_{16}O_{12}S_4 \cdot CH_3CN$, $MW = 1346.47 \text{ g mol}^{-1}$):

ber.: C: 34.62 % H: 5.59 % N: 17.16 %

gef.: C: 34.85 % H: 5.49 % N: 17.19 %

5.2.39 [L6{B(μ -hpp)}₂](OTf)₂ (**18**)

Eine Lösung von **L6** (40.2 mg, 104 μ mol) und [(TfO)B(hpp)]₂ (62.0 mg, 104 μ mol) in CH₂Cl₂ (1 mL) wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde mit einem Spritzenfilter gefiltert, mit Et₂O überschichtet und bei -40 °C gelagert, um farblose Kristalle zu erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die erhaltenen Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet, um ein farbloses Pulver (91.0 mg, 93.6 μ mol, 90%) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 5.76 (s, 2 H), 3.92 – 3.84 (m, 8 H), 3.21 – 3.11 (m, 16 H), 2.91 (s, 12 H), 2.66 (s, 12 H), 1.84 – 1.82 (m, 8 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 167.76, 159.97, 141.02, 129.43, 109.39, 48.21, 47.97, 42.59, 42.14, 35.01, 22.96 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 1.62 (2 B) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN):

δ = -79.32 ppm.

Elementaranalyse (C₃₆H₅₈N₁₄B₂F₆O₆S₂, MW = 982.42 g mol⁻¹):

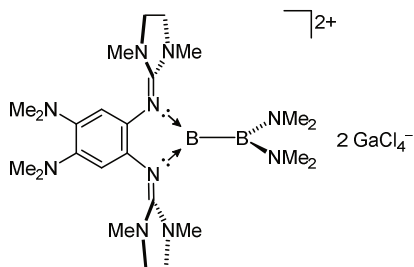
ber.: C: 44.00 % H: 5.95 % N: 19.96 %

gef.: C: 44.11 % H: 6.03 % N: 20.24 %

UV/Vis (CH₃CN, c = 5.00 · 10⁻⁵):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 236 (2.69 · 10⁴), 280 (sh, 7.04 · 10³) 332 (8.82 · 10³) nm.

IR (ATR): $\nu = 2938$ (m), 2861 (m), 2780 (w), 1580 (s), 1452 (vs), 1520 (s), 1481 (m), 1448 (m), 1410 (m), 1395 (m), 1364 (m), 1321 (m), 1260 (vs), 1220 (s), 1179 (m), 1141 (s), 1098 (s), 1047 (m), 1029 (vs), 1004 (s), 957 (w), 914 (m), 900 (m), 815 (w), 745 (m), 730 (m), 690 (w) cm^{-1} .

5.2.40 [L6{BB(NMe₂)₂}] (GaCl₄)₂ (**17**_{Isomer})

B₂Cl₂(NMe₂) (14.1 mg, 13.0 μl, 78.0 μmol) wurde zu einer Lösung aus **L6** (30.0 mg, 77.6 μmol) und GaCl₃ (27.3 mg, 155 μmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit CH₂Cl₂ (3 x 1.5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in CH₃CN (0.3 mL) gelöst, mit Et₂O überschichtet und bei -40 °C gelagert, um nach einigen Tagen farblose Kristalle zu erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die erhaltenen Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet um ein farbloses Pulver (60.0 mg, 65.3 μmol, 84%) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 6.78 (s, 2 H), 4.14 – 4.01 (m, 8 H), 2.95 (s, 12 H), 2.80 (s, 12 H), 2.68 (s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 158.57, 143.74, 127.72, 104.70, 49.90, 42.06, 35.66 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 34.20 (sh, 1 B), 30.85 (1 B) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 34.08 (sh, 1 B), 31.03 (1 B) ppm.

Elementaranalyse (C₂₄H₄₆N₁₀B₂Ga₂Cl₈, MW = 919.37 g mol⁻¹):

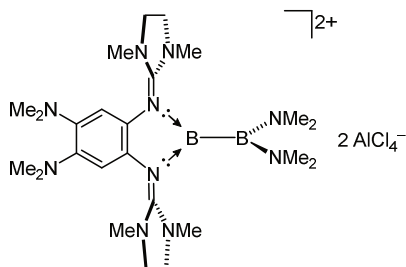
ber.: C: 31.35 % H: 5.04 % N: 15.24 %

gef.: C: 31.44 % H: 5.47 % N: 15.49 %

UV/Vis (CH_3CN , $c = 5.00 \cdot 10^{-5}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 248 ($2.68 \cdot 10^4$), 290 (sh, $9.97 \cdot 10^3$), 320 ($1.16 \cdot 10^4$) nm.

IR (ATR): $\nu = 3005$ (w), 2980 (w), 2939 (w), 2877 (w), 2852(w), 2588 (w), 2758 (w), 1624 (s), 1574 (s), 1511 (m), 1497 (s), 1451 (m), 1422 (m), 1413 (m), 1382 (s), 1302 (s), 1219 (m), 1196 (m), 1139 (s), 1126 (s), 1091 (m), 1062 (m), 1009 (m), 960 (m), 919 (m), 893 (m), 859 (m), 840 (w), 770 (w), 746 (w), 706 (w) cm^{-1} .

5.2.41 [L6{BB(NMe₂)₂}] (AlCl₄)₂ (**17**_{Isomer})

B₂Cl₂(NMe₂) (28.2 mg, 26.0 µl, 156 µmol) wurde zu einer Suspension aus **L6** (60.0 mg, 155.2 µmol) und AlCl₃ (41.4 mg, 310 µmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit CH₂Cl₂ (3 x 1.5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wurde erneut in CH₃CN (0.5 mL) gelöst, mit Et₂O überschichtet und bei -40 °C gelagert, um nach einigen Tagen farblose Kristalle zu erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die erhaltenen Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet um ein farbloses Pulver (75.0 mg, 89.9 µmol, 58%) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 6.78 (s, 2 H), 4.14 – 4.01 (m, 8 H), 2.95 (s, 12 H), 2.80 (s, 12 H), 2.68 (s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 158.56, 143.74, 127.71, 104.70, 49.90, 42.05, 35.66 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 34.04 (sh, 1 B), 30.62 (1 B) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 34.23 (sh, 1 B), 31.16 (1 B) ppm.

Elementaranalyse (C₂₄H₄₆N₁₀B₂Al₂Cl₈, MW = 833.90 g mol⁻¹):

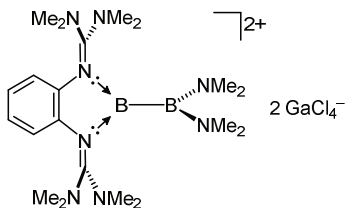
ber.: C: 34.57 % H: 5.56 % N: 16.80 %

gef.: C: 33.85 % H: 5.56 % N: 16.93 %

UV/Vis (CH_3CN , $c = 5.00 \cdot 10^{-5}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 236 ($2.53 \cdot 10^4$), 290 ($9.97 \cdot 10^3$), 323 ($6.36 \cdot 10^3$) nm.

IR (ATR): $\nu = 3005$ (w), 2980 (w), 2939 (w), 2877 (w), 2852(w), 2588 (w), 2758 (w), 1739 (m), 1624 (s), 1574 (s), 1511 (m), 1497 (s), 1451 (m), 1422 (m), 1413 (m), 1382 (s), 1302 (s), 1219 (m), 1196 (m), 1139 (s), 1126 (s), 1091 (m), 1062 (m), 1009 (m), 960 (m), 919 (m), 893 (m), 859 (m), 840 (w), 770 (w), 746 (w), 706 (w) cm^{-1} .

5.2.43 [L3{BB(NMe₂)₂}] (GaCl₄)₂ (**19**_{isomer}(GaCl₄)₂)

Die isomerenreine Darstellung von **19**_{isomer}(GaCl₄)₂ gelang quantitativ durch das Rühren einer CH₃CN-Lösung von **19**(GaCl₄)₂ für 24 h bei Raumtemperatur.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 7.41 – 7.39 (m, 2 H), 7.21 – 7.18 (m, 2 H), 3.32 (s, 12 H), 2.96 (s, 12 H), 2.75 – 2.50 (br. s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 158.79, 133.65, 125.78, 115.57, 43.00, 42.62 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 37.69 (1 B), 30.69 (1 B) ppm.

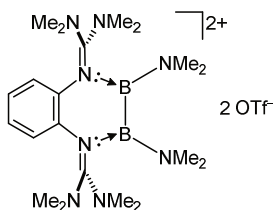
¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 38.34 (1 B), 31.01 (1 B) ppm.

Elementaranalyse (C₂₀H₄₀N₈B₂Ga₂Cl₈, MW = 837.26 g mol⁻¹):

ber.: C: 28.69 % H: 4.82 % N: 13.38 %

gef.: C: 29.17 % H: 4.36 % N: 12.97 %

5.2.44 [L3{B(NMe₂)₂}]₂(OTf)₂ (**19**(OTf)₂)

Eine Lösung aus Me₃SiOTf (73.0 mg, 59.0 µl, 328 µmol) in *o*-Difluorbenzol (1 mL) wurde auf –30 °C und zu einer vorgekühlten Lösung aus B₂Cl₂(NMe₂) (29.7 mg, 27.0 µl, 165 µmol) und **L3** (50.0 mg, 164 µmol) bei –30 °C in *o*-Difluorbenzol (1 mL) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel der entstandenen Suspension wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit Et₂O (3 x 1.5 mL) gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde bei vermindertem Druck getrocknet um das isomerenreine Produkt (65.0 mg, 48.3 µmol, 80%) zu erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 7.15 – 7.13 (m, 2 H), 6.77 – 6.74 (m, 2 H), 3.07 (s, 24 H), 2.85 – 2.75 (br. s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 163.03, 131.34, 125.08, 119.56, 41.98 ppm.

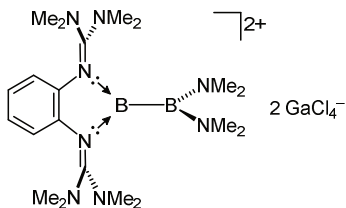
¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 33.01 ppm.

Elementaranalyse (C₂₂H₄₀N₈B₂F₆O₆S₂, MW = 712.26 g mol⁻¹):

ber.: C: 37.09 % H: 5.66 % N: 15.73 %

gef.: C: 37.11 % H: 5.85 % N: 15.65 %

5.2.45 [L3{BB(NMe₂)₂}] (OTf)₂ (**19**_{isomer}(OTf)₂)

Die isomerenreine Darstellung von **19**_{isomer}(OTf)₂ gelang quantitativ durch das Rühren einer CH₃CN-Lösung von **19**(OTf)₂ für 2 h bei Raumtemperatur.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN):

δ = 7.41 – 7.39 (m, 2 H), 7.21 – 7.18 (m, 2 H), 3.32 (s, 12 H), 2.96 (s, 12 H), 2.75 – 2.50 (br. s, 12 H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN):

δ = 158.79, 133.70, 125.76, 115.59, 42.94, 42.59 ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN):

δ = –79.30 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 37.72 (1 B), 30.51 (1 B) ppm.

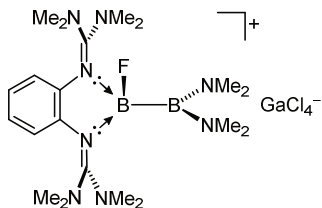
¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₃CN):

δ = 37.87 (1 B), 31.06 (1 B) ppm.

Elementaranalyse (C₂₂H₄₀N₈B₂F₆O₆S₂, MW = 712.26g mol⁻¹):

ber.: C: 37.09 % H: 5.66 % N: 15.73 %

gef.: C: 37.11 % H: 5.85 % N: 15.65 %

5.2.46 $[\mathbf{L3}\{\text{BF}\}\text{B}(\text{NMe}_2)_2]\text{GaCl}_4$ ($\mathbf{19}_{\text{isomerF1GaCl}_4}$)

Kaliumfluorid (1.0 mg, 18 μmol) und [18]-Krone-6 (4.7 mg, 18 μmol) wurden zu einer Lösung aus $\mathbf{19}_{\text{isomer}}(\text{GaCl}_4)_2$ (15.0 mg, 17.9 μmol) in CD_3CN (0.5 mL) gegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN):

$\delta = 7.07 - 7.05$ (m, 2 H), 6.80 – 6.77 (m, 2 H), 3.09 (s, 6 H), 2.95 (s, 6 H), 2.86 (s, 6 H), 2.85 – 2.80 (br. s, 6 H) ppm, 2.54 (s, 6 H) ppm, 2.47 (s, 6 H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3CN):

$\delta = -150.73$ ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = 36.06$ (1 B), 7.42 (1 B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128 MHz, CD_3CN):

$\delta = 35.96$ (1 B), 7.43(1 B) ppm.

MS (HR-ESI $^+$):

m/z berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_8\text{F}$ [M^+]: 433.3546; m/z gefunden: 433.3538.

5.2.47 Fluorid katalysierte Isomerisierung von **19**(OTf)₂

[18]-Krone-6 (22.6 mg, 85.5 μmol) und Kaliumfluorid (0.81 mg, 86 μmol) wurden in CD_3CN (3 mL) suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Rückstand (nicht gelöstes KF) wurde abfiltriert und 500 μl der verbleibenden Lösung wurden zu **19**(OTf)₂ (10.0 mg, 14.3 μmol) gegeben. Die Reaktion wurde nun ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

5.2.48 Isomerisierung von **19**(GaCl₄)₂ in CH_2Cl_2

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **19**(GaCl₄)₂ in CH_2Cl_2 war es nicht möglich den Isomerisierungsprozess *in situ* zu verfolgen. Daher wurde der Anteil des Isomers **19**_{Isomer}(GaCl₄)₂ direkt nach dem Lösen von **P4**(GaCl₄)₂ in CD_3CN mit ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt (< 2%). Anschließend wurde eine Lösung von **19**(GaCl₄)₂ (15.0 mg, 17.9 μmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck und dem erneuten Lösen in CD_3CN wurde nun der Anteil von **19**_{Isomer}(GaCl₄)₂ erneut mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt (> 98%).

6

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659–3853.
- [2] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059–2107.
- [3] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Cell. Mol. Life Sci.* **2000**, *57*, 1236–1259.
- [4] W. A. Francisco, G. Wille, A. J. Smith, D. J. Merkler, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13168–13169.
- [5] P. Chen, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4991–5000.
- [6] J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 3013–3016.
- [7] S. T. Prigge, A. S. Kolhekar, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 976–983.
- [8] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864–867.
- [9] M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2344–2347.
- [10] B. N. Sánchez-Eguía, M. Flores-Alamo, M. Orio, I. Castillo, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11134–11137.
- [11] A. Crespo, M. A. Martí, A. E. Roitberg, L. M. Amzel, D. A. Estrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12817–12828.
- [12] J. Schottenheim, N. Fateeva, W. Thimm, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 1491–1497.
- [13] J. Schottenheim, C. Gernert, B. Herzigkeit, J. Krahmer, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 3501–3511.

- [14] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4077–4098.
- [15] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6438–6442.
- [16] J. N. Hamann, F. Tuczek, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2298–2300.
- [17] P. Zerón, M. Westphal, P. Comba, M. Flores-Álamo, A. C. Stueckl, C. Leal-Cervantes, V. M. Ugalde-Saldívar, L. Gasque, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 56–62.
- [18] K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs, H. Wadepohl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36–48.
- [19] Ed. K. D. Karlin, S. Itoh, *Copper-oxygen chemistry*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2011**.
- [20] T. Osako, K. Ohkubo, M. Taki, Y. Tachi, S. Fukuzumi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 11027–11033.
- [21] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, 1397–1400.
- [22] A. Arnold, R. Metzinger, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1198–1207.
- [23] a) A. De Nejere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Aufl., Wiley-VCH, **2008**; b) Á. Molnár, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2251–2320; c) E.-i. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764.
- [24] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737.
- [25] H. Musso, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 965–977.
- [26] K. Okamoto, J. Zhang, J. B. Housekeeper, S. R. Marder, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059–8078.
- [27] F. von Nussbaum, M. Brands, B. Hinzen, S. Weigand, D. Häbich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5072–5129.
- [28] J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857–897.
- [29] A. Libman, H. Shalit, Y. Vainer, S. Narute, S. Kozuch, D. Pappo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11453–11460.
- [30] H. Shalit, A. Libman, D. Pappo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13404–13413.
- [31] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1470.
- [32] L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Commun.* **2006**, 1253–1264.

- [33] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9594–9607.
- [34] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2593–2596.
- [35] Y. Katsuma, H. Asakawa, M. Yamashita, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 1301–1310.
- [36] Y. Katsuma, L. Wu, Z. Lin, S. Akiyama, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 317–321.
- [37] A.-F. Pécharman, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16363–16366.
- [38] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5016–5036.
- [39] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.* **2009**, 57, 20–23.
- [40] F. Berkovitch, Y. Nicolet, J. T. Wan, J. T. Jarrett, C. L. Drennan, *Science* **2004**, 303, 76–79.
- [41] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 118, 151–177.
- [42] K. Kaupmees, A. Trummal, I. Leito, *Croat. Chem. Acta* **2014**, 87, 385–395.
- [43] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, 29, 1957–1977.
- [44] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214.
- [45] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 11456–11459.
- [46] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2009–2017.
- [47] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634, 2511–2517.
- [48] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–35339.
- [49] S. Pohl, M. Harmjan, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479.
- [50] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 1583–1590.
- [51] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.
- [52] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel **2005**, 2005, 4879–4890.

- [53] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824.
- [54] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [55] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964–6971.
- [56] B. B. V. Lyaskovskyy, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [57] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [58] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 164–178.
- [59] V. J. Klema, C. M. Wilmot, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 5375–5405.
- [60] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228–10234.
- [61] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*.
- [62] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [63] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16410–16413.
- [64] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 115–126.
- [65] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4833–4845.
- [66] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1620–1631.
- [67] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1302–1314.
- [68] A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876–9896.
- [69] U. Wild, C. Neuhäuser, S. Wiesner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5914–5925.
- [70] B. Eberle, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3360–3363.
- [71] C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3781–3785.
- [72] H.-J. Himmel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940–1952.
- [73] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, 1336–1350.
- [74] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4770–4782.

- [75] B. Eberle, M. Damjanovic, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Kramer, O. Hubner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683–1696.
- [76] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4220–4233.
- [77] U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4848–4860.
- [78] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3791–3800.
- [79] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4783–4789.
- [80] B. Eberle, H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3671–3679.
- [81] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163–171.
- [82] 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.
- [83] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438–10445.
- [84] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828–15839.
- [85] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494–16503.
- [86] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [87] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3102–3108.
- [88] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 299–304.
- [89] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430–9441.

- [90] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187–16199.
- [91] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607–13611.
- [92] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11636–11648.
- [93] T. Punniyamurthy, L. Rout, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 134–154.
- [94] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047–1076.
- [95] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013–1045.
- [96] E. I. Solomon, J. W. Ginsbach, D. E. Heppner, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, P. J. Smeets, L. Tian, J. S. Woertink, *Faraday Discuss* **2011**, *148*, 11–39.
- [97] S. Itoh, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 115–122.
- [98] N. W. Aboeella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10660–10661.
- [99] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82–85.
- [100] a) T. Fujii, S. Yamaguchi, Y. Funahashi, T. Ozawa, T. Tosha, T. Kitagawa, H. Masuda, *Chem. Commun.* **2006**, 4428–4430; b) T. Fujii, S. Yamaguchi, S. Hirota, H. Masuda, *Dalton Trans.* **2008**, 164–170; c) Kenneth D. Karlin, Phalguni Ghosh, Richard W. Cruse, Amjad. Farooq, Yilma. Gultneh, Richard R. Jacobson, Ninian J. Blackburn, Richard W. Strange, and Jon. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6769–6780.
- [101] a) T. Osako, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4325–4328; b) T. Osako, S. Nagatomo, T. Kitagawa, C. J. Cramer, S. Itoh, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 581–590.
- [102] Phalguni Ghosh, Zoltan Tyeklar, Kenneth D. Karlin, Richard R. Jacobson, and Jon Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6889–6891.
- [103] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14407–14416.

- [104] a) P. Comba, C. Haaf, S. Helmle, K. D. Karlin, S. Pandian, A. Waleska, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2841–2851; b) H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440–5452.
- [105] M. Taki, S. Teramae, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6367–6377.
- [106] A. de La Lande, H. Gérard, V. Moliner, G. Izzet, O. Reinaud, O. Parisel, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 593–608.
- [107] P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 466–474.
- [108] C. J. Kramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, A. L. Rheingold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3635–3640.
- [109] K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506–9514.
- [110] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869.
- [111] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360–4363.
- [112] A. Poater, L. Cavallo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4062–4066.
- [113] A. Kunishita, M. Z. Ertem, Y. Okubo, T. Tano, H. Sugimoto, K. Ohkubo, N. Fujieda, S. Fukuzumi, C. J. Cramer, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9465–9480.
- [114] A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, T. Ogura, K. Sato, T. Takui, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2788–2789.
- [115] T. Abe, Y. Hori, Y. Shiota, T. Ohta, Y. Morimoto, H. Sugimoto, T. Ogura, K. Yoshizawa, S. Itoh, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 12.
- [116] L. Que Jr., W.B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1114–1137.
- [117] J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161–2168.
- [118] G. J. Karahalios, A. Thangavel, B. Chica, J. Bacsá, R. B. Dyer, C. C. Scarborough, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1102–1107.
- [119] a) M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 334–337; b) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*,

- 11006–11007; c) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Morooka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976.
- [120] B. F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, *Chem. Commun.* **2000**, 1611–1612.
- [121] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095.
- [122] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678–8682.
- [123] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059–2107.
- [124] H. Börzel, P. Comba, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 97–98.
- [126] B. Herzigkeit, B. M. Flöser, T. A. Engesser, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3058–3069.
- [127] L. M. Mirica, D. J. Rudd, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. O. Hodgson, B. Hedman, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2654–2665.
- [128] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, *308*, 1890–1892.
- [129] B. T. Op't Holt, M. A. Vance, L. M. Mirica, D. E. Heppner, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6421–6438.
- [130] M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6203–6204.
- [131] J. B. F. Ullmann, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2174–2185.
- [132] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 4374–4376.
- [133] E.-I. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1825.
- [134] M. Kuroboshi, K. Mizuno, K. Kanie, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*.
- [135] A. S. N. Miyaura, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 866–867.
- [136] Y. E. Lee, T. Cao, C. Torruellas, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6782–6785.
- [137] K. Saito, N. Kuwashiro, H. Nishide, *Polymer* **2006**, *47*, 6581–6584.
- [138] K. V. N. Esguerra, Y. Fall, L. Petitjean, J.-P. Lumb, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7662–7668.
- [139] E. Gaster, Y. Vainer, A. Regev, S. Narute, K. Sudheendran, A. Werbeloff, H. Shalit, D. Pappo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4198–4202.

- [140] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, F. Radner, *Chem. Commun.* **1996**, 2105–2112.
- [141] T. Dohi, N. Yamaoka, Y. Kita, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5775–5785.
- [142] B. Elsler, A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12321–12325.
- [143] S. R. Waldvogel, S. Lips, M. Selt, B. Riehl, C. J. Kampf, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6706–6765.
- [144] B. Riehl, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Synthesis* **2017**, *49*, 252–259.
- [145] a) S. Lips, B. A. Frontana-Uribe, M. Dörr, D. Schollmeyer, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6057–6061; b) B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5210–5213; c) A. Wiebe, S. Lips, D. Schollmeyer, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14727–14731.
- [146] T. Quell, N. Beiser, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4307–4310.
- [147] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.
- [148] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [149] A. B. Cuenca, R. Shishido, H. Ito, E. Fernández, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 415–430.
- [150] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [151] Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109–6114.
- [152] C. Kojima, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662–6669.
- [153] a) H. Asakawa, K.-H. Lee, K. Furukawa, Z. Lin, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267–4271; b) H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245.
- [154] a) A.-F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15022; b) A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7300–7305; c) A.-F. Pécharman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10688–10691; d) W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, Marder, Todd, B. Marder, P. Nguyen, C. N. Norman, L. N. Pickett, P. W.

- Power, J. A. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1997**, 839–846; e) M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997–4007; f) M. Gao, S. B. Thorpe, W. L. Santos, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3478–3481.
- [155] a) H. A. Hoveyda, H. Wu, S. Radomkit, J. M. Garcia, F. Haeffner, K.-s. Lee, *Activation of B-B and B-Si Bonds and Synthesis of Organoboron and Organosilicon Compounds through Lewis Base-Catalyzed Transformations ($n \rightarrow n^*$)* in “*Lewis Base Catalysis in Organic Chemistry*”, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2016**; b) S. Radomkit, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3387–3391.
- [156] a) R. A. Bowie, O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 2228–2229; b) C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350–5354; c) S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, Di Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7098.
- [157] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [158] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [159] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271.
- [160] a) R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110–9113; b) L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8623–8629; c) O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4774–4778; d) N. Schulenberg, M. Jäkel, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4809–4819.
- [161] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13927–13934.
- [162] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, F. Deiser, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4283–4288.
- [163] L. Dahlenburg, H. Treffert, J. Dannhäuser, F. W. Heinemann, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1474–1481.
- [164] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83–108.
- [165] Von Dr. Lutz Greb durchgeführt.

- [166] a) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 1682–1693; b) U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447; c) M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795–4808; d) M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 83–90; e) P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, 1942–1955.
- [167] P. J. Donoghue, A. K. Gupta, D. W. Boyce, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15869–15871.
- [168] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91.
- [169] Am Center for Free-Electron Laser Science unter Anleitung von F. Biebl, B. Grimm-Lebsanft, M. Teubner, Prof. M. A. Rübhausen durchgeführt.
- [170] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hormann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800–1806.
- [171] H. R. Lucas, L. Li, A. A. N. Sarjeant, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3230–3245.
- [172] C. Würtele, O. Sander, V. Lutz, T. Waitz, F. Tucek, S. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7544–7545.
- [173] T.-D. J. Stumpf, M. Steinbach, C. Würtele, J. Becker, S. Becker, R. Fröhlich, R. Göttlich, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4246–4258.
- [174] A. Hoffmann, M. Wern, T. Hoppe, M. Witte, R. Haase, P. Liebhäuser, J. Glatthaar, S. Herres-Pawlis, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4744–4751.
- [175] A. Hoffmann, M. Rohrmüller, A. Jesser, I. dos Santos Vieira, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 2146–2161.
- [176] A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1–17.
- [177] M. Rohrmüller, A. Hoffmann, C. Thierfelder, S. Herres-Pawlis, W. G. Schmidt, *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 1672–1685.
- [178] Ed. E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **2007**.

- [179] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [180] C. Meliá, S. Ferrer, J. Řezáč, O. Parisel, O. Reinaud, V. Moliner, A. de La Lande, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17328–17337.
- [181] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2006**, *62*, o3301–o3302.
- [182] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578–8590.
- [183] J. N. Hamann, M. Rolff, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3251–3258.
- [184] M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6632–6640.
- [185] A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11801–11805.
- [186] a) A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111–19125; b) V. Calvo, P. Cortes, Y. Moreno, A. Vega, E. Spodine, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2000**, *45*, 259.
- [187] U. Wild, F. Schön, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16630–16633.
- [188] M. Ragnar, C. T. Lindgren, N.-O. Nilvebrant, *J. Wood. Chem. Technol.* **2000**, *20*, 277–305.
- [189] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3660–3667.
- [190] K. Omura, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10031–10034.
- [191] C. Boldron, G. Aromí, G. Challa, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2005**, 5808–5810.
- [192] H.-J. Himmel, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 56–68.
- [193] J. E. Sundeen, P. H. Ermann, ER SQUIB & SONS, **1998**.
- [194] C. Neuhäuser, *Dissertation*, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, Heidelberg, **2012**.
- [195] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, University Press, Oxford, **1997**.
- [196] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2017**, *95*, 197–206.
- [197] J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7045–7052.
- [198] G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1170–1176.

- [199] D. de Bellefeuille, M. S. Askari, B. Lassalle-Kaiser, Y. Journaux, A. Aukauloo, M. Orio, F. Thomas, X. Ottenwaelder, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12796–12804.
- [200] D. F. Schrempp, *Dissertation*, Ruprecht-Karls Universität-Heidelberg, Heideberg, **2017**.
- [201] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, 1024–1026.
- [202] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16966–16983.
- [203] K. Rajabimoghadam, Y. Darwish, U. Bashir, D. Pitman, S. Eichelberger, M. A. Siegler, M. Swart, I. Garcia-Bosch, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16625–16634.
- [204] M. Bhadra, J. Y. C. Lee, R. E. Cowley, S. Kim, M. A. Siegler, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9042–9045.
- [205] K. Itoh, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Matsumoto, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Terada, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5212–5223.
- [206] H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chemphyschem* **2014**, *15*, 351–365.
- [207] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [208] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. "Fehlerfortpflanzung" nach Gauß*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **1997**.
- [209] B. Hu, J. K. Baird, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 355–359.
- [210] A. Wagner, H.-J. Himmel, *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, 428–438.
- [211] a) H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499; b) L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663.
- [212] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; b) C. Mohapatra, S. Kundu, A. N. Paesch, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10429–10432; c) A. Krapp, K. K. Pandey, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7596–7610.
- [213] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14108–14116.
- [214] M. Schütz, *Angew. Chem.* **1958**, 697–699.
- [215] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 877–910.

- [216] 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.
- [217] B. Schulz, J. Bäckström, D. Budelmann, R. Maeser, M. Rübhausen, M. V. Klein, E. Schoeffel, A. Mihill, S. Yoon, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, 76, 0703107-1-073107-12.
- [218] B. Grimm-Lebsanft, C. Brett, F. Strassl, D. Rukser, M. Biednov, F. Biebl, M. Naumova, A. Hoffmann, L. Akinsinde, D. Brückner, S. Herres-Pawlis, M. Rübhausen, *Inorg. Chim. Acta.* **2018**, 481, 176–180.
- [219] a) Z. Otwinowski, W. Minor, Eds C. W. Carter, R. M. Sweet, *DENZO-SMN; Methods Enzymol. Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, Academic Press, **1997**; b) *SAINTE*, Bruker ACS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [220] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, 48, 3.
- [221] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3.
- [222] a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx*, University of Göttingen and Bruker ACS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2012-2018**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112; c) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3; d) W. Robinson, G. M. Sheldrick, Eds. N. W. Isaacs, M. R. Taylor, *Crystallographic Computing 4*, IUCr and Oxford University Press, Oxford, UK, **1988**.
- [223] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Glidea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.
- [224] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2015**, C71, 9.
- [225] *PLATON*, A. L. Spek, Utrecht University, The Netherlands.
- [226] C. F. Macrae, P. R. Edington, P. McCabe, E. Pidcock, C. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek **2006**, 39, 453–457.
- [227] Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, *TURBOMOLE V7.3*, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, **2018**.
- [228] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 42, 652–660.
- [229] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
- [230] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [231] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401-1-146401-4.

- [232] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-1-154104-19.
- [233] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [234] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [235] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.
- [236] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc., Shawnee Mission, **2016**.
- [237] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [238] R. A. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [239] T. A. K. AIMAll, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2017**.
- [240] E. J. Baerends, T. Ziegler, A. J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, O. Baseggio, A. Brces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerritger, L. Cavallo, C. Daul, D. P. Chong, D. V. Chulhai, L. Deng, R. M. Dickson, J. M. Dieterich, D. E. Ellis, M. van Faassen, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. Goetz, A. W. Gtz, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, Z. Hu, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, L. Joubert, J. W. Kaminski, G. van Kessel, C. Knig, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C. A. Peeples, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, H. Ramanantoanina, P. Ramos, W. Ravenek, J. I. Rodriguez, P. Ros, R. Rger, P. R. T. Schipper, D. Schlus, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, Sol, *ADF, SCM*, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- [241] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [242] F. Neese, *Interdisc. Rev. Comp. Mol. Sci.* **2017**, e1327.
- [243] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hanse, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 54107.
- [244] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656–5667.
- [245] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [246] H.-C. Liang, E. Kim, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2209–2212.

- [247] A. E. Sheshenev, M. S. Baird, A. K. Croft, I. G. Bolesov, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10036–10046.
- [248] H. Türk, Y. Çimen, *J. Mol. Cat., A: Chem.* **2005**, *234*, 19–24.
- [249] P. Bold, W. Michaelis, H. Lackner, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1971**, 220–227.
- [250] K. Morimoto, K. Sakamoto, T. Ohshika, T. Dohi, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3652–3656.

7

ANHANG

7.1 Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung | Abkürzung | Bedeutung |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| abs. | absolut | HSQC | <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> |
| ADF | <i>Amsterdam Density Functional</i> | IR | Infrarot (~780 nm bis 1 mm) |
| Äq. | Äquivalent(e) | Kat. | Katalysator |
| arom. | aromatisch | LUMO | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) |
| B3LYP | Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr | <i>m-</i> | <i>meta-</i> |
| ber. | berechnet | m | Multiplett |
| BP86 | Becke88-Perdew86 | Me | Methyl-Gruppe |
| br | breit | Mes | Mesityl-Gruppe |
| bzw. | beziehungsweise | MeCN | Acetonitril |
| CCDC | <i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i> | MW | <i>molecular weight</i> (Molekulargewicht) |
| CV | Cyclovoltammetrie | NHC | N-Heterozyklische Carbene |
| Cu ₁ S ^E | <i>end-on</i> Kupfer(II)-Superoxo Komplex | | |
| Cu ₁ S ^S | <i>side-on</i> Kupfer(II)-Superoxo Komplex | | |

| | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Cu ₁ P ^H | Kupfer(II)-Hydroperoxo-Komplex | NMR | <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanz) |
| Cu ₁ O | Kupfer(II)-Oxyl Radikal | | |
| Cu ₂ P ^E | <i>end-on</i> Kupfer(II)- μ -Peroxo-Komplex | NPA | <i>Natural population analysis</i> |
| Cu ₂ P ^S | <i>side-on</i> Kupfer(II)- μ -Peroxo-Komplex | <i>o-</i> | <i>ortho-</i> |
| Cu ₂ O ₂ | Kupfer(III)-bis- μ -oxo-Komplex | <i>p-</i> | <i>para-</i> |
| <i>DβM</i> | <i>Dopamin-β-Monooxygenase</i> | PCET | Protonen gekoppelter Elektronentransfer |
| d | Dublett | <i>PHM</i> | <i>Peptidylglycin-α-hydroxylierende Monooxygenase</i> |
| D3 | Dispersionskorrektur DFT-D3 | <i>pin</i> | Pinakolat |
| DCM | Dichlormethan | Ph | Phenyl-Gruppe |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie | ppm | <i>parts per million</i> (10 ⁻⁶ , Anteile pro Million) |
| DOSY | <i>diffusion ordered spectroscopy</i> | q | Quartett |
| EI | <i>Electron Ionisation</i> | rel. | relativ |
| ESI | <i>Electrospray Ionisation</i> | rev. | reversibel |
| <i>et al.</i> | <i>et alii</i> (und andere) | s | Singulett |
| Et ₂ O | Diethylether | SCE | Saturated Calomel Electrode |
| EPR | <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> (Elektronenspinresonanz) | SV(P) | <i>Split Valence Polarization</i> |
| exp. | <i>experimental</i> (experimentell) | <i>TβM</i> | <i>Tyramin-β-Monooxygenase</i> |
| Fc | Ferrocen | <i>t-</i> | <i>tertiär-</i> |
| Fc ⁺ | Ferrocenium | t | Triplett |
| GFA | Guanidinofunktionalisierte Aromaten | THF | Tetrahydrofuran |

| | | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------|
| GC-MS | Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung | Tf | Trifluormethansulfonyl-Gruppe |
| HFIP | 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol | TMS | Tetramethylsilan |
| hpp | 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidinat | TZVPP | <i>Triple-Zeta Valence double-polarization</i> |
| HMBC | <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> | ^t Bu | <i>tertiär-Butyl-Gruppe</i> |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital) | <i>o</i> -DFB | <i>ortho</i> -Difluorbenzol |
| HSAB | <i>Hard and Soft Acids and Bases</i> (Pearson Konzept) | UV-Vis | <i>Ultraviolet-Visible</i> |
| | | VT | <i>Variable temperature</i> |

7.2 Symbolverzeichnis

| Symbol | Bezeichnung |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| ϕ | Winkel zwischen zwei Ebenen in $^\circ$ |
| ΔG | Differenz der freien Reaktionsenthalpie in kJ mol^{-1} |
| ΔH | Differenz der Bildungsenthalpie kJ mol^{-1} |
| ΔS | Differenz der Entropie $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ |
| \ddagger | Aktivierungs- |
| D | Diffusionskonstante in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
| $E_{1/2}$ | Halbwertspotential eines Redoxprozesses in V |
| E_{ox} | Potential eines Oxidationsprozesses in V |
| E_{red} | Potential eines Reduktionsprozesses in V |
| E | Extinktion |
| h | Plancksches Wirkungsquantum ($6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) |
| I | Intensität |
| k | Geschwindigkeitskonstante in s^{-1} |
| k_B | Boltzmannkonstante ($1.38064 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) |
| m/z | Masse-zu-Ladungsverhältnis |
| N_x | Globale Nukleophilie von x – quantenchemisch berechnet |
| ${}^nJ_{A,B}$ | Kopplungskonstante (NMR) in Hz zwischen den Kernen A und B |
| ppm | Teile von einer Millionen, Millionstel (engl.: <i>parts per million</i>) |
| T | Temperatur in $^\circ\text{C}$ oder Kelvin |
| T_O | Turnover – Umsatz an einem Katalysatormolekül innerhalb einer Stunde, in h^{-1} |
| 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 |

| | |
|-----------------------|--------------------------------|
| λ_{ex} | Anregungswellenlänge in nm |
| ν | Frequenz |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl in cm^{-1} |
| χ | Molenbruch |

7.3 Kristallstrukturdaten

| Verbindung | L2 | [(L1Cu) ₂](BF ₄) ₂ aus CH ₃ CN |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1867620 | 1867616 |
| Summenformel | C ₂₁ H ₃₉ N ₇ | C ₃₄ H ₆₂ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₁₄ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.139 | 1.462 |
| μ / mm^{-1} | 0.071 | 1.045 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 389.59 | 967.67 |
| Farbe | farblos | gelb |
| Form | Platten | Platten |
| Größe / mm ³ | 0.60×0.40×0.30 | 0.40×0.25×0.15 |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | C2/c | P1 |
| a / Å | 24.238(5) | 9.906(2) |
| b / Å | 7.4070(15) | 11.162(2) |
| c / Å | 13.794(3) | 11.236(2) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 65.19(3) |
| $\beta / ^\circ$ | 113.44(3) | 77.25(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 86.38(3) |
| V / Å ³ | 2272.1(9) | 1099.3(5) |
| Z | 4 | 1 |
| Z' | 0.5 | 1 |
| $\lambda / \text{Å}$ | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.831 | 2.011 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.127 | 31.000 |
| Gemessene Reflexe | 18726 | 23288 |
| Unabhängige Reflexe | 3326 | 13069 |
| Reflexe mit I > 2(I) | 2224 | 10373 |
| R _{int} | 0.0583 | 0.0416 |
| Parameter Beschränkungen | 134 0 | 557 3 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.250 und -0.204 | 1.822 und -0.645 |
| Goof | 0.1319 | 1.085 |
| wR ₂ (alle Daten) | 0.1146 | 0.1364 |
| wR ₂ | 0.0860 | 0.1224 |
| R _I (alle Daten) | 0.0481 | 0.0737 |
| R _I | 0.1319 | 0.0505 |

| Verbindung | $[(\mathbf{LI}Cu)_2](BF_4)_2$ aus Aceton | $[\mathbf{I}]PF_6$ |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1867618 | 1867619 |
| Summenformel | $C_{34}H_{62}B_2Cu_2F_8N_{14}$ | $C_{17}H_{27}ClCuF_6N_7O_2P$ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.442 | 1.593 |
| μ / mm^{-1} | 1.031 | 1.108 |
| Molmasse / g mol^{-1} | 967.67 | 605.41 |
| Farbe | orange | farblos |
| Form | Block | Block |
| Größe / mm^3 | $0.60 \times 0.50 \times 0.40$ | $0.50 \times 0.50 \times 0.30$ |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbca</i> | <i>Pnma</i> |
| $a / \text{\AA}$ | 16.350(3) | 11.674(2) |
| $b / \text{\AA}$ | 20.870(4) | 14.092(3) |
| $c / \text{\AA}$ | 26.131(5) | 15.341(3) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $V / \text{\AA}^3$ | 8917(3) | 2523.7(9) |
| Z | 8 | 4 |
| Z' | 1 | 0.5 |
| $\lambda / \text{\AA}$ | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK_α | MoK_α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.764 | 2.192 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.063 | 30.078 |
| Gemessene Reflexe | 170056 | 41917 |
| Unabhängige Reflexe | 13050 | 3836 |
| Reflexe mit $I > 2(I)$ | 8428 | 2754 |
| R_{int} | 0.0747 | 0.0611 |
| Parameter Beschränkungen | 557 0 | 176 0 |
| Max. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 1.570 und -0.578 | 1.251 und -0.902 |
| Goof | 1.021 | 1.093 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.1792 | 0.1595 |
| wR_2 | 0.1497 | 0.1432 |
| R_1 (alle Daten) | 0.0947 | 0.0838 |
| R_1 | 0.0541 | 0.0547 |

| Verbindung | [3](PF ₆) ₃ | [(L2Cu-4'-Bu-Pyridin)(BF ₄) ₂] |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1867617 | - |
| Summenformel | C _{47.25} H _{73.5} Cu ₃ F ₁₈ N ₁₂ O _{6.75} P ₃ | C _{35.4} H _{62.8} B ₂ CuF ₈ N ₈ O _{1.35} |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.514 | 1.265 |
| μ / mm^{-1} | 1.107 | 0.554 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 1543.21 | 859.29 |
| Farbe | blau | orange |
| Form | Platten | Nadeln |
| Größe / mm ³ | 0.40×0.30×0.15 | 0.40×0.10×0.10 |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | C2/c | C2/c |
| <i>a</i> / Å | 23.840(5) | 14.726(3) |
| <i>b</i> / Å | 15.796(3) | 19.738(4) |
| <i>c</i> / Å | 37.282(8) | 31.356(6) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 105.29(3) | 97.98(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 13543(5) | 9026(3) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 2.475 | 1.736 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 29.182 | 30.125 |
| Gemessene Reflexe | 130326 | 85795 |
| Unabhängige Reflexe | 18224 | 13246 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 14550 | 6821 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0440 | 0.1221 |
| Parameter Beschränkungen | 837 0 | 561 30 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 1.024 und -0.973 | 0.796 und -0.467 |
| Goof | 1.023 | 1.009 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.1718 | 0.1841 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.1602 | 0.1499 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0717 | 0.1497 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0567 | 0.0639 |

| Verbindung | $[(\mathbf{L2Cu})_2\text{CO}_3](\text{BF}_4)_2$ | $[\mathbf{L4}(\text{CuCH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$ |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | - | 1895840 |
| Summenformel | $\text{C}_{43}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_{14}\text{O}_3$ | $\text{C}_{90}\text{H}_{114}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_{20}$ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.286 | 1.188 |
| μ / mm^{-1} | 1.513 | 0.523 |
| Molmasse / g mol^{-1} | 1139.89 | 1624.71 |
| Farbe | blau | farblos |
| Form | Block | Nadeln |
| Größe / mm^3 | $0.10 \times 0.08 \times 0.07$ | $0.45 \times 0.20 \times 0.15$ |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe | $P-1$ | $P-1$ |
| $a / \text{Å}$ | 10.8174(4) | 10.068(2) |
| $b / \text{Å}$ | 13.3569(4) | 20.957(4) |
| $c / \text{Å}$ | 21.4244(7) | 22.888(5) |
| $\alpha / ^\circ$ | 72.111(3) | 106.07(3) |
| $\beta / ^\circ$ | 87.856(3) | 97.94(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 88.160(3) | 96.19(3) |
| $V / \text{Å}^3$ | 2943.15(17) | 4541.6(18) |
| Z | 2 | 2 |
| Z' | 1 | 1 |
| $\lambda / \text{Å}$ | 1.54184 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | CuK_α | MoK_α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 3.478 | 1.167 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 70.870 | 27.499 |
| Gemessene Reflexe | 77152 | 76547 |
| Unabhängige Reflexe | 13161 | 20775 |
| Reflexe mit $I > 2(I)$ | 8358 | 11017 |
| R_{int} | 0.0547 | 0.0985 |
| Parameter Beschränkungen | 674 109 | 1051 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å^{-3} | 1.529 und -0.752 | 0.486 und -0.455 |
| Goof | 0.941 | 0.980 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.1822 | 0.1404 |
| wR_2 | 0.1692 | 0.1143 |
| R_1 (alle Daten) | 0.0912 | 0.1454 |
| R_1 | 0.0616 | 0.0591 |

| Verbindung | [L4{Cu(C ₃ HF ₆ O) ₂ }] ₂ | [L4{Cu(C ₃ HF ₆ O)(C ₃ HF ₆ O ₂) ₂ } |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1895842 | - |
| Summenformel | C ₃₈ H ₅₄ Cu ₂ F ₂₄ N ₁₂ O ₄ | C _{19,5} H ₂₈ ClCuF ₁₂ N ₆ O ₃ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.148 | 1.547 |
| μ / mm^{-1} | 0.648 | 0.895 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 1326.01 | 721.47 |
| Farbe | rot | grün |
| Form | Block | kubisch |
| Größe / mm ³ | 0.20×0.15×0.10 | 0.20×0.15×0.10 |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> / Å | 16.032(3) | 20.327(4) |
| <i>b</i> / Å | 16.540(3) | 14.844(3) |
| <i>c</i> / Å | 15.323(3) | 20.545(4) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 109.28(3) | 91.79(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 3835.2(15) | 6196(2) |
| <i>Z</i> | 2 | 8 |
| <i>Z'</i> | 0.5 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.824 | 1.951 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 28.500 | 28.999 |
| Gemessene Reflexe | 59706 | 48181 |
| Unabhängige Reflexe | 9720 | 8243 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 5164 | 4501 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0899 | 0.0997 |
| Parameter Beschränkungen | 369 0 | 407 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.552 und -0.373 | 1.251 und -0.832 |
| Goof | 1.054 | 1.059 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.2091 | 0.2547 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.1807 | 0.2175 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.1280 | 0.1508 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0646 | 0.0786 |

| Verbindung | [L4](Br) ₂ | 8 |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | - | - |
| Summenformel | C ₃₀ H ₅₈ Br ₂ Cl ₈ N ₁₂ | C ₂₈ H ₄₀ O ₂ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.289 | 1.101 |
| μ / mm^{-1} | 5.900 | 0.067 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 1030.30 | 408.60 |
| Farbe | gold | gelb |
| Form | Block | Platten |
| Größe / mm ³ | 0.09×0.05×0.04 | 0.40×0.20×0.15 |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> / Å | 10.1310(3) | 6.0310(12) |
| <i>b</i> / Å | 10.8089(3) | 10.307(2) |
| <i>c</i> / Å | 14.6425(3) | 10.390(2) |
| $\alpha / ^\circ$ | 95.398(2) | 81.40(3) |
| $\beta / ^\circ$ | 106.743(2) | 76.71(3) |
| $\gamma / ^\circ$ | 116.450(3) | 80.85(3) |
| <i>V</i> / Å ³ | 1327.66(7) | 616.3(2) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 |
| <i>Z'</i> | 1 | 0.5 |
| λ / Å | 1.54184 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | CuK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 3.264 | 2.015 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 70.808 | 30.132 |
| Gemessene Reflexe | 40413 | 10502 |
| Unabhängige Reflexe | 5079 | 3622 |
| Reflexe mit $I > 2(I)$ | 4495 | 2110 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0454 | 0.0532 |
| Parameter Beschränkungen | 243 0 | 142 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.571 und -0.771 | 0.295 und -0.199 |
| Goof | 1.033 | 1.025 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0911 | 0.1589 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.0878 | 0.1354 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0464 | 0.1139 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0396 | 0.0582 |

| Verbindung | I2 _{Dimer} | L5 |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1895841 | - |
| Summenformel | C ₄₄ H ₅₆ O ₈ | C ₂₃ H ₄₀ N ₆ O ₂ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.186 | 1.1096 |
| μ / mm^{-1} | 0.080 | 0.073 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 712.88 | 432.61 |
| Farbe | orange | farblos |
| Form | Platten | Block |
| Größe / mm ³ | 0.40×0.30×0.20 | 0.60×0.35×0.35 |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> -1 | <i>Pbca</i> |
| <i>a</i> / Å | 9.3440(19) | 10.457(2) |
| <i>b</i> / Å | 15.773(3) | 18.792(4) |
| <i>c</i> / Å | 15.835(3) | 26.356(5) |
| $\alpha / ^\circ$ | 115.57(3) | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 105.50(3) | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 92.36(3) | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1995.4(9) | 5179.2(18) |
| <i>Z</i> | 2 | 8 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.503 | 2.17 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.000 | 30.11 |
| Gemessene Reflexe | 34270 | 101309 |
| Unabhängige Reflexe | 11629 | 7611 |
| Reflexe mit $I > 2(I)$ | 6858 | 4549 |
| R_{int} | 0.0543 | 0.0942 |
| Parameter Beschränkungen | 485 0 | 294 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.294 und -0.258 | 0.6205 und -0.5015 |
| GooF | 1.030 | 1.0330 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.1420 | 0.1452 |
| wR_2 | 0.1189 | 0.1189 |
| R_1 (alle Daten) | 0.1143 | 0.1111 |
| R_1 | 0.0535 | 0.0554 |

| Verbindung | $[(\mathbf{L5Cu})_2](\text{BF}_4)_2$ | $[(\mathbf{L6})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$ |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | - | - |
| Summenformel | $\text{C}_{46}\text{H}_{83}\text{Cu}_2\text{N}_{13}\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_8$ | $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{BCuF}_4\text{N}_{16}\text{O}$ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.725 | 1.315 |
| μ / mm^{-1} | 0.746 | 1.160 |
| Molmasse / g mol^{-1} | 1206.97 | 955.55 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Form | Block | Nadeln |
| Größe / mm^3 | $0.55 \times 0.50 \times 0.50$ | $0.24 \times 0.04 \times 0.02$ |
| T/K | 120 | 120 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P-1$ | $I 2/a$ |
| $a / \text{Å}$ | 15.584(3) | 30.0595(6) |
| $b / \text{Å}$ | 16.279(3) | 15.0641(3) |
| $c / \text{Å}$ | 26.103(5) | 46.4478(7) |
| $\alpha / ^\circ$ | 79.24(3) | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 77.05(3) | 106.957(2) |
| $\gamma / ^\circ$ | 82.28(3) | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 6311(2) | 20118.1(7) |
| Z | 4 | 16 |
| Z' | 2 | 1 |
| $\lambda / \text{Å}$ | 0.71073 | 1.54184 |
| Strahlungsquelle | MoK_α | CuK_α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 0.811 | 3.074 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 24.999 | 72.195 |
| Gemessene Reflexe | 88870 | 217941 |
| Unabhängige Reflexe | 22217 | 19326 |
| Reflexe mit $I > 2(I)$ | 16737 | 14346 |
| R_{int} | 0.0219 | 0.0685 |
| Parameter Beschränkungen | 1528 20 | 1410 1156 |
| Max. Restelextronendichte / e Å^{-3} | 1.701 und -1.320 | 0.805 und -0.585 |
| Goof | 1.074 | 1.034 |
| wR_2 (alle Daten) | 0.2641 | 0.1452 |
| wR_2 | 0.2865 | 0.1289 |
| R_1 (alle Daten) | 0.1222 | 0.0720 |
| R_1 | 0.1015 | 0.0506 |

| Verbindung | L6 | L6(PF ₆) ₂ |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1979384 | - |
| Summenformel | C ₂₀ H ₃₄ N ₈ | C ₂₃ H ₄₀ F ₁₂ N ₈ OP ₂ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.242 | 1.524 |
| μ / mm^{-1} | 0.079 | 0.239 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 386.55 | 734.57 |
| Farbe | farblos | dunkelgrün |
| Form | Block | Block |
| Größe / mm ³ | 0.90×0.70×0.40 | 0.31×0.28×0.22 |
| T/K | 120 | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P2</i> / <i>n</i> | <i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ |
| <i>a</i> / Å | 13.133(3) | 11.6220(9) |
| <i>b</i> / Å | 12.028(2) | 12.1966(9) |
| <i>c</i> / Å | 13.881(3) | 22.5920(16) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 109.47(3) | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2067.3(8) | 3202.4(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.693 | 2.421 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.054 | 36.323 |
| Gemessene Reflexe | 34048 | 82852 |
| Unabhängige Reflexe | 6041 | 15519 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 4043 | 12001 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0582 | 0.0534 |
| Parameter Beschränkungen | 261 0 | 425 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.295 und -0.243 | 1.058 und -0.529 |
| Goof | 1.023 | 1.061 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.1364 | 0.1374 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.1173 | 0.1305 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0887 | 0.0695 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0489 | 0.0491 |

| Verbindung | [L4(GaCl ₂) ₂](GaCl ₄) ₂ | 16 |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1979389 | 1979390 |
| Summenformel | C ₂₈ H ₅₃ Cl ₁₂ Ga ₄ N ₁₃ | C ₄₀ H ₇₇ B ₄ F ₁₂ N ₁₇ O ₁₂ S ₄ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.624 | 1.308 |
| μ / mm^{-1} | 2.694 | 0.227 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 1276.11 | 1387.66 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Form | Block | Platte |
| Größe / mm ³ | 0.45×0.31×0.24 | 0.25×0.23×0.16 |
| T/K | 100 | 100 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> / Å | 23.7371(13) | 10.4576(7) |
| <i>b</i> / Å | 16.9012(8) | 26.719(2) |
| <i>c</i> / Å | 13.0469(5) | 25.7325(18) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 94.324(2) | 101.353(2) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 5219.3(4) | 7049.3(9) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.975 | 1.991 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.538 | 25.998 |
| Gemessene Reflexe | 225023 | 496206 |
| Unabhängige Reflexe | 15968 | 13838 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 14348 | 11390 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0572 | 0.0850 |
| Parameter Beschränkungen | 532 0 | 920 210 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.759 und -0.558 | 1.530 und -1.006 |
| GooF | 1.026 | 1.064 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0544 | 0.2736 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.0522 | 0.2613 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0271 | 0.1084 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0224 | 0.0954 |

| Verbindung | 17 _{Isomer} (GaCl ₄) ₂ | 17 _{Isomer} (AlCl ₄) ₂ |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1979386 | 1979394 |
| Summenformel | C ₂₄ H ₄₆ B ₂ Cl ₈ Ga ₂ N ₁₀ | C ₂₄ H ₄₆ B ₂ Cl ₈ Al ₂ N ₁₀ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.506 | 1.363 |
| μ / mm^{-1} | 1.887 | 5.747 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 919.37 | 833.89 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Form | Block | Block |
| Größe / mm ³ | 0.44×0.34×0.28 | 0.47×0.34×0.20 |
| T/K | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> / Å | 11.0650(3) | 11.0819(3) |
| <i>b</i> / Å | 14.1530(5) | 14.2094(4) |
| <i>c</i> / Å | 25.9003(9) | 25.7991(7) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90.7010(10) | 90.649(2) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 4055.8(2) | 4062.25(19) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 1.54178 |
| Strahlungsquelle | MoK α | CuK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 2.010 | 3.43 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.516 | 78.56 |
| Gemessene Reflexe | 197578 | 154814 |
| Unabhängige Reflexe | 12376 | 7320 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 10275 | 6778 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0595 | 0.0952 |
| Parameter Beschränkungen | 436 0 | 454 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 1.069 und -1.002 | 1.194 und -0.992 |
| Goof | 1.026 | 1.009 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0679 | 0.2262 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.0630 | 0.2242 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0412 | 0.1104 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0292 | 0.1059 |

| Verbindung | 18 (OTf) ₂ | 19 (GaCl ₄) ₂ |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1979385 | 1979388 |
| Summenformel | C ₃₈ H ₆₂ B ₂ Cl ₄ F ₆ N ₁₄ O ₆ S ₂ | C ₂₀ H ₄₀ B ₂ Cl ₈ Ga ₂ N ₈ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.412 | 1.548 |
| μ / mm^{-1} | 0.372 | 2.122 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 1152.55 | 837.26 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Form | Block | Block |
| Größe / mm ³ | 0.47×0.37×0.31 | 0.81×0.41×0.34 |
| T/K | 100 | 100 |
| Kristallsystem | triklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> -1 | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> / Å | 12.9899(6) | 8.3951(4) |
| <i>b</i> / Å | 13.3562(6) | 12.0972(6) |
| <i>c</i> / Å | 17.7091(8) | 19.3347(9) |
| $\alpha / ^\circ$ | 107.063(2) | 102.012(2) |
| $\beta / ^\circ$ | 102.893(2) | 91.465(2) |
| $\gamma / ^\circ$ | 103.524(2) | 109.920(2) |
| <i>V</i> / Å ³ | 2711.4(2) | 1795.71(15) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.971 | 1.908 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 27.498 | 28.745 |
| Gemessene Reflexe | 64544 | 91229 |
| Unabhängige Reflexe | 12408 | 9254 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 10822 | 8858 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0307 | 0.0485 |
| Parameter Beschränkungen | 675 3 | 374 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.849 und -0.924 | 0.802 und -0.954 |
| Goof | 1.029 | 1.029 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.1336 | 0.0530 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.1268 | 0.0523 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0546 | 0.0224 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0474 | 0.0212 |

| Verbindung | 19 _{isomer} (GaCl ₄) ₂ | 19 _{isomer} (OTf) ₂ |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCDC-Nr. | 1979387 | 1979391 |
| Summenformel | C ₂₂ H ₄₃ B ₂ Cl ₈ Ga ₂ N ₉ | C ₂₄ H ₄₃ B ₂ F ₆ N ₉ O ₆ S ₂ |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1.496 | 1.422 |
| μ / mm^{-1} | 1.959 | 0.234 |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 878.31 | 753.41 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Form | Platte | Block |
| Größe / mm ³ | 0.31×0.14×0.11 | 0.21×0.16×0.12 |
| T/K | 100(2) | 106(2) |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> / Å | 21.8640(6) | 12.3737(8) |
| <i>b</i> / Å | 12.9944(3) | 14.5285(8) |
| <i>c</i> / Å | 14.2561(3) | 19.5802(12) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 105.6940(10) | 90 |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 3899.30(16) | 3520.0(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>Z'</i> | 1 | 1 |
| λ / Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Strahlungsquelle | MoK α | MoK α |
| $\theta_{\text{min}} / ^\circ$ | 1.935 | 1.947 |
| $\theta_{\text{max}} / ^\circ$ | 30.515 | 28.322 |
| Gemessene Reflexe | 133894 | 89666 |
| Unabhängige Reflexe | 11921 | 8752 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2(<i>I</i>) | 9964 | 7556 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0520 | 0.1039 |
| Parameter Beschränkungen | 401 0 | 455 0 |
| Max. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0.761 und -0.682 | 0.251 und -0.359 |
| Goof | 1.040 | 1.092 |
| <i>wR</i> ₂ (alle Daten) | 0.0612 | 0.0886 |
| <i>wR</i> ₂ | 0.0566 | 0.0795 |
| <i>R</i> ₁ (alle Daten) | 0.0390 | 0.0536 |
| <i>R</i> ₁ | 0.0276 | 0.0409 |

7.4 Weitere Daten

Tabelle 7.1: Erhaltene Werte der linearen Fit-Funktion mit der Gleichung $y = \text{Achsenabschnitt} + \text{Steigung} \cdot x$ für verschiedene Plots.

| Plot | Achsenabschnitt | Steigung | R ² |
|-----------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|
| Abbildung 3.51a | $-8.59 \times 10^{-3} \pm 1.28 \times 10^{-2}$ | $-2.62 \times 10^{-4} \pm 6.11 \times 10^{-6}$ | 0.993 |
| Abbildung 3.51b | $-3.07 \times 10^{-1} \pm 1.11 \times 10^{-2}$ | $-5.07 \times 10^{-4} \pm 1.21 \times 10^{-5}$ | 0.996 |
| Abbildung 3.51c | $-1.68 \times 10^{-1} \pm 1.04 \times 10^{-2}$ | $-1.01 \times 10^{-3} \pm 1.84 \times 10^{-5}$ | 0.996 |
| Abbildung 3.51d | $-6.15 \pm 8.08 \times 10^{-1}$ | -5993 ± 254.2 | 0.998 |
| Abbildung 3.52 | 59.1 ± 1.42 | $1.44 \times 10^{-1} \pm 7.08 \times 10^{-3}$ | 0.998 |
| Abbildung 3.54a | $1.70 \times 10^{-1} \pm 1.10 \times 10^{-2}$ | $2.81 \times 10^{-5} \pm 6.91 \times 10^{-7}$ | 0.996 |
| Abbildung 3.54b | $2.35 \times 10^{-2} \pm 6.76 \times 10^{-3}$ | $1.64 \times 10^{-4} \pm 2.58 \times 10^{-6}$ | 0.997 |
| Abbildung 3.54c | $3.44 \times 10^{-2} \pm 1.16 \times 10^{-2}$ | $4.60 \times 10^{-4} \pm 1.11 \times 10^{-5}$ | 0.995 |
| Abbildung 3.54d | $2.46 \times 10^{-1} \pm 1.21 \times 10^{-2}$ | $5.12 \times 10^{-4} \pm 1.93 \times 10^{-5}$ | 0.992 |
| Abbildung 3.54e | $1.29 \times 10^{-2} \pm 8.29 \times 10^{-3}$ | $3.51 \times 10^{-4} \pm 6.38 \times 10^{-5}$ | 0.996 |
| Abbildung 3.54f | 11.3 ± 1.69 | -8065.6 ± 524.44 | 0.996 |
| Abbildung 3.55 | 67.7 ± 3.38 | $1.01 \times 10^{-1} \pm 1.09 \times 10^{-2}$ | 0.989 |

Tabelle 7.2: Ergebnisse der QTAIM Analyse von **19**_{Isomer} und B₂(NMe₂)₄.

| 19 _{Isomer} | $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ | H(\mathbf{r}_{BCP}) | G(\mathbf{r}_{BCP}) | $G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ | $\varepsilon=\lambda_1/\lambda_2-1$ | DI |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| B-B | 0.159 | -0.410 | -0.121 | 0.018 | 0.113 | 0.040 | 0.659 |
| B-NMe ₂ | 0.204 | +0.524 | -0.191 | 0.322 | 1.578 | 0.108 | 0.576 |
| B-N-C(NR) ₂ Ar | 0.188 | +0.453 | -0.173 | 0.286 | 1.521 | 0.066 | 0.545 |
| Me ₂ N-C | 0.390 | -1.235 | +0.560 | 0.255 | 0.654 | 0.294 | 1.113 |
| (Me ₂ N) ₂ C-N-B | 0.328 | -1.089 | +0.431 | 0.159 | 0.485 | 0.130 | 0.973 |
| <hr/> | | | | | | | |
| B ₂ (NMe ₂) ₄ | | | | | | | |
| B-B | 0.160 | -0.387 | -0.109 | 0.012 | 0.075 | 0.038 | 0.693 |
| B-NMe ₂ | 0.198 | +0.519 | -0.182 | 0.312 | 1.576 | 0.083 | 0.577 |

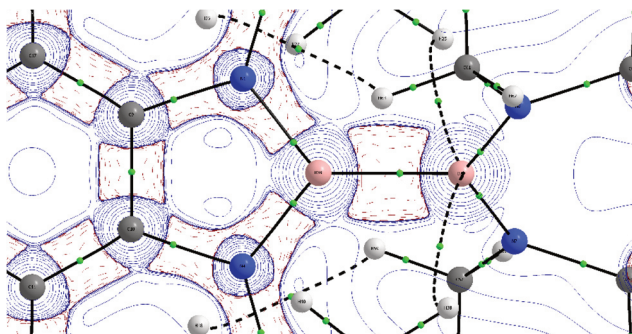


Abbildung 7.1: Kontur-Diagramm der Laplace-Operatoren der Elektronendichte in der N-B-B Ebene.

Tabelle 7.3: Erhaltene Energien (kJ mol^{-1}) der EDA (BP86+D3/TZ2P). Prozentzahlen in Klammern geben die Verteilung zur Gesamtenergie an.

| | $\mathbf{19_{Isomer}}$ | $\mathbf{19_{Isomer}}$ | $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ | $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|
| | homo | hetero | homo | hetero |
| ΔE_{int} | -540 | -429 | -427 | -1103 |
| ΔE_{Pauli} | 724 | 1041 | 844 | 1186 |
| ΔE_{elstat} | -677 (53%) | -573 (39%) | -737 (58%) | -1299 |
| ΔE_{orb} | -502 (40%) | -812 (55%) | -493 (39%) | -949 (42%) |
| ΔE_{disp} | -85 (7%) | -85 (6%) | -41 (3%) | -41 (2%) |
| $\Sigma \Delta E_{\text{prep}}$ | $[\text{Ph}(\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{B}\bullet]^{2+}$ | $[\text{Ph}(\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{B}]^+$ | $2 \times (\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}\bullet$ | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}^+$ |
| | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}\bullet$ | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}^+$ | | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}^+$ |
| | 129 | 198 | 119 | 200 |
| D_e | -411 | -231 | -308 | -903 |

8

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während meiner Promotion begleitet haben. Auch wenn ich hier sicherlich nicht alle namentlich erwähnen kann, gilt dieser Dank allen, welche mich seit (und bei) meinem Umzug nach Heidelberg unterstützt haben.

Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die stetige Unterstützung in den letzten dreieinhalb Jahren. Auch wenn wir als „*Greenhorns*“ in die Forschung der Sauerstoffaktivierung gestartet sind und von Problemen überhäuft wurden, haben Sie einen kühlen Kopf bewahrt. Vielen Dank für die Möglichkeit zahlreiche nationale und internationale Konferenzen (insbesondere CuBICS) besuchen zu können. Der hierbei entstandene wissenschaftliche Austausch hat zu einer enormen Steigerung meiner fachlichen Qualifikation und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Zudem möchte ich mich bei Ihnen für das entgegengebrachte Vertrauen und die freie Hand während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Herrn *Prof. Dr. Peter Comba* möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken. Weiterhin bedanken möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis *Comba* für die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit. Insbesondere gilt der Dank *Saskia Krieg*, du gabst mir stets das Gefühl willkommen zu sein. Vielen Dank für die Unterstützung bei den *stopped-flow* UV/Vis-Messungen! Auch *Dr. Marion Kerscher* möchte ich für die Einweisung und die stets freundliche Hilfe am ESR-Spektroskop danken.

Zudem gilt mein Dank allen Werkstätten und analytischen Einrichtungen des OCI und ACI, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bedanken möchte ich mich

bei dem Feinmechanik-Team *Dustin Merk* und *Jan Kammer* für die Anfertigung komplexer Spezialbauteile (Zeit ist relativ).

Jan Wenz danke ich, neben der Einweisung an der HPLC (welche freundlicherweise von Herrn *Prof. Dr. Lutz Gade* zur Verfügung gestellt wurde), für seine herausragenden Grillkünste und die lustigen Spieleabende mit fragwürdiger Auslegung der Spielregeln.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitskreise *Himmel* und *Greb* (aka *Grimmel*). Ihr habt mich liebenswürdig mit offenen Armen empfangen und durch die private, anfangs nicht ganz einfache, Zeit geleitet. Das „Arbeitsklima“ kann ich so nicht beschreiben, da es für mich der falsche Begriff ist. Ich würde es eher ein „Experimentieren gemeinsam mit Freunden“ nennen. Die zahlreichen Aktivitäten, die wir zusammen unternommen haben, egal ob Bowling-, Grill-, Spiele- oder Kinoabende haben den Arbeitsalltag zur Freude werden lassen. Besonders wichtig an dieser Stelle ist auch das, gegen Ende etwas einrostende, *FAB*. Neben dem lustigen Beisammensitzen wurde doch tatsächlich das ein oder andere schier unüberwindbar scheinende Problem gelöst.

Markus Frick möchte ich für seine lustige Art sowie der Hilfe bei meinem Umzug danken. Auch wenn du all mein Geschirr hast fallen lassen, es hätte sowieso nicht in die Wohnung gepasst.

Vielen Dank an meinen, mich von Anfang an begleitenden, Laborkollegen und Praktikumsbuddy *Conrad Wagner*. Deine entschleunigende Art und Fürsorge haben mich in stressigen Phasen zur Ruhe kommen lassen. Ohne deine Kompetenz hätte die Praktikumsbetreuung sicherlich nicht auf diesem Niveau stattfinden können. Meinen weiteren Laborkollegen *Christoph Krämer*, *Sven Wiesner*, *Lena Steuer* und *Marco Werr* (Wer?) danke ich für die schöne Laborzeit und die zahlreichen anfallenden Korrekturarbeiten. Vielen Dank für die unzähligen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen, die mich stets weitergebracht haben. Meiner Laborkollegin *Simone Leingang* möchte ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere bei zahlreichen Laborarbeiten, wie Ligandsynthesen danken.

Benjamin Eberle und *Roxana Lorenz* danke ich nicht nur für die Unterstützung bei quantenchemischen Rechnungen, sondern weiterhin für die schönen gemeinsam unternommenen Aktivitäten. Ohne die Unterstützung von euch, *Olaf Hübner*, *Jean Thusek* und *Dr. Lutz Greb* wäre ich nicht auf dem heutigen Niveau der Computerchemie. Auch wenn

wir manchmal etwas aneinander vorbeigeredet haben, kamen wir stets zu einer Problemlösung. Vielen Dank für die mitgebrachte Geduld!

Oft kopiert, nie erreicht - vielen Dank auch an dich, *David Schrempp (Schrempp)*, dass du die Messlatte für den „Schrempp des Todes“ so hochgelegt hast.

Nachdem ich in die Borchemie vorgestoßen bin und zahlreiche Fragen hatte, habt ihr, *Erik Filbeck, Daniel Vogler* und *Anna Widera* mir beim Ordnen meiner Gedanken geholfen.

Meinen Forschungspraktikanten *Lukas Lohmeyer, Martin Dietl* und *Justin Kahle* sowie meiner besten (und einzigen) Bachelorandin *Franziska Walterspiel* danke ich für die Unterstützung bei zahlreichen Laborarbeiten.

Vielen Dank an das Kristallteam *Ute Wild, Deborah Hartmann, Johanna Osterbrink, Anna Widera* und *Dr. Elisabeth Kaifer*. Ihr habt oft versucht das Unmögliche möglich zu machen und dabei Stunden eurer Zeit auf der Suche nach kristallinem Material investiert. Vielen Dank auch für das Lösen der, teils stark fehlgeordneten, Kristallstrukturen durch *Dr. Elisabeth Kaifer* und *Johanna Osterbrink*.

Thomas Jannack möchte ich für die Ausdauer bei der Unterstützung mit (mehr oder weniger tieftemperatur) Raman Messungen danken. Auch wenn wir nie wirklich ein verwertbares Signal detektieren konnten, du hast nie das Handtuch geschmissen.

Für die akkurate Korrektur dieser Arbeit danke ich *Johanna Osterbrink, Deborah Hartmann, Lena Steuer, Marco Werr, Anna Widera* und *Lukas Lohmeyer*. Ihr habt zu einer signifikanten Verbesserung der Arbeit beigetragen.

Der guten Seele des AK Himmel, *Karin Gissmann*, möchte ich für das Fernhalten jeglicher Bürokratie danken. Ohne dich hätte ich sicherlich die ein oder andere Frist versäumt und wäre wohl nie in den Genuss der Erdbeerbowle gekommen.

Alexandra Ziesak, dir möchte ich für die lustigen gemeinsamen Abende in der „Unteren“ danken. Auch unsere gemeinsamen (Tages-) Ausflüge sollten wir in Zukunft fortführen.

Deborah Hartmann, ich bin so froh, dass du meine (indirekte) Nachbarin bist! Neben all den wissenschaftlichen Sachen, für die ich dir danken müsste, möchte ich mich für deine herzliche

und gutmütige Art bedanken. Vielen Dank, dass wir Freunde sind und unsere Freizeit gemeinsam verbringen können.

Lena Hahn, ich bin froh dich kennengelernt zu haben und möchte dir für alles danken was wir gemeinsam erlebt haben. Egal ob wir zusammen Nintendo-Wii, Tennis, Brettspiele gespielt oder einfach nur zusammen am Neckar gelegen haben. Nicht zu vergessen sind natürlich unsere 90er Partys! Ich habe die Zeit mit dir stets genossen und bin froh, dass du nicht zu schnell erwachsen wirst.

Meinen langjährigen Freunden *Benedikt Siebecker* und *Janice Darenberg* möchte ich für das stetige Kontakt halten und die Gastfreundschaft in Berlin danken. Vielen Dank auch an *Janice Darenberg* für die Hilfe bei der Gestaltung des Cover Picture's. Ohne dich wäre dies um Welten schlechter geworden.

Meinen ehemaligen Kommilitonen *Marko Leist*, *Florian Nährig* und *Alexandra Girod* möchte ich trotz des Universitätswechsels für die zahlreichen gemeinsamen Aktivitäten danken. Das gemeinsame Besuchen zahlreicher Tagungen (auch mit Dir, *Prof. Dr. Werner R. Thiel*) hat mir stets Freude bereitet.

Yannick Krück, ohne dich wäre unser Thailand Urlaub nicht so verrückt geworden. Danach hätte ich nur erstmal Urlaub gebrauchen können.

Unserem [GFA]-Squad danke ich für die stimmungsaufheiternden Stunden, insbesondere während der Corona-Zeit.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie. Ihr habt mich in jeder Lebenssituation mit allem was ich brauche unterstützt. Vielen Dank auch an meinen Vater, *Stephan Schön*, für das zweifache Korrekturlesen meiner Arbeit, nachdem das erste Mal nicht gespeichert wurde!

Vielen Dank auch an alle hier nicht namentlich erwähnten Freunde aus der Heimat und den Tischtennisvereinen VfR Hettenleidelheim und TTG EK Oftersheim. Ihr habt mir den nötigen Ausgleich zum wissenschaftlichen Alltag gegeben.

VIELEN, VIELEN DANK!

9

EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Bindungsaktivierung mit elektronenreichen Guanidin-Liganden“ 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 (Florian Schön)

