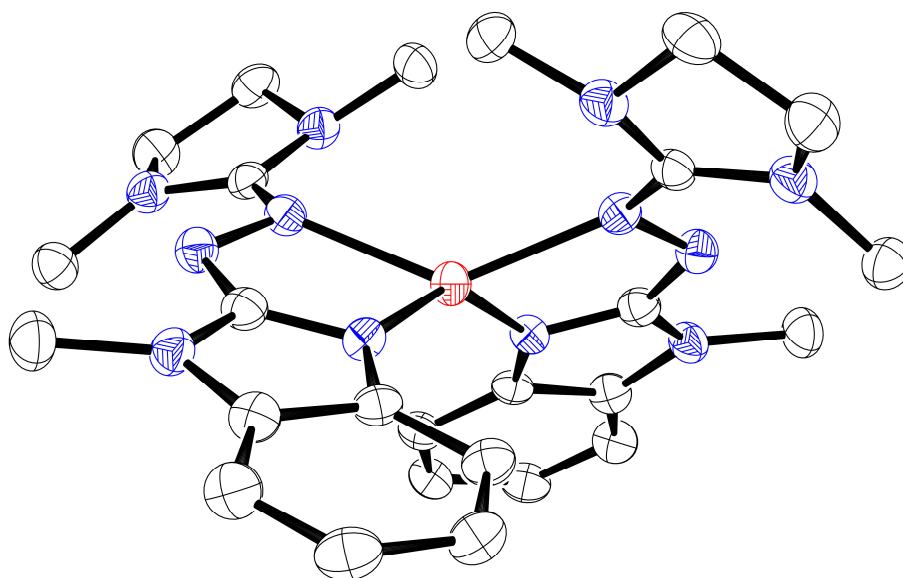


Redox- und Koordinationschemie von Harnstoffazinen:
Intramolekulare Elektronentransferprozesse und
ionische Diels-Alder-Reaktionen



INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur-
und Naturwissenschaften
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Marco Werr
aus Worms

2022

Redox- und Koordinationschemie von Harnstoffazinen:
Intramolekulare Elektronentransferprozesse und
ionische Diels-Alder-Reaktionen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur-
und Naturwissenschaften
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Marco Werr
aus Worms

Tag der Disputation: 24.06.2022

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

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2018 bis November 2021 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von *Sebastian Jaworski, Gwydion Daskalakis, Nils Gönnheimer* und *Stefan Germer* im Rahmen ihrer Forschungspraktika in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Dr. Himmel* unter meiner Anleitung erhalten. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den nachfolgend aufgeführten Formen veröffentlicht.

Konferenzen:

- I. *Stable Organic Radicals from One-Electron Oxidation of Symmetric and Asymmetric Urea azines: Exploring the Chemical Potential of an Undeveloped Compound Class* (Poster), ACS Publications Forum, Heidelberg, Deutschland **2018**.
- II. *Redoxaktive Azine (RAAs): Stabile organische Radikale & redoxaktive Liganden (Vortrag)*, 15. Koordinationschemie-Treffen, München, Deutschland, **2019**.

Publikationen:

- I. *Tuneable Redox Chemistry and Electrochromism of Persistent Symmetric and Asymmetric Azine Radical Cations.*
M. Werr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 12981.
- II. *Hetero Diels-Alder Reactions with a Dicationic Urea Azine Derived Azo Dienophile and Their Use for the Synthesis of an Electron-Rich Pentacene.*
M. Werr, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 12328.
- III. *Hot Paper: A Copper(I) Complex with Two Unpaired Electrons, Synthesised by Oxidation of a Copper(II) Complex with Two Redox-Active Ligands.*
M. Werr, E. Kaifer, M. Enders, A. Asyuda, M. Zharnikov, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 23451; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 23641.
- IV. *Interplay and Competition between two Different Redox-Active Ligands in Cobalt Complexes: How to allocate the electrons?*
L. Lohmeyer & M. Werr, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Manuskript in Bearbeitung*.

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

Meiner Familie.

*“The beauty of a living thing is not the atoms that go into
it, but the way those atoms are put together”*

Carl Sagan

Kurzzusammenfassung

Redoxaktive Verbindungen zeigen eine starke Änderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit ihrer Oxidationsstufen. Im Bereich der Koordinationschemie ist die Verwendung organischer Verbindungen mit leicht veränderbarem Redoxzustand als redoxaktive Liganden ein aktueller Forschungsschwerpunkt. Inspiriert von der katalytischen Aktivität der Redox-Enzyme in der Natur, welche ebenfalls eine Kombination aus redoxaktiven Einheiten und häufig vorkommenden Übergangsmetallen nutzt, entwickeln Chemikerinnen und Chemiker molekulare Komplexe zur Anwendung in der Katalyse und als Komponenten in neuartigen Materialien.

In diesem Kontext beschäftigt sich die vorliegende Dissertation mit redoxaktiven Harnstoffazinen, der Untersuchung ihrer Reaktivität in Abhängigkeit ihrer Oxidationsstufen und ihrer Verwendung als Liganden. Harnstoffazine stellen eine Klasse von redoxaktiven Guanidinen, welche sich formal aus der Kondensation von Harnstoffen und Hydrazin bilden. Typisch für die Verbindungsklasse ist ein zweistufiges Redoxverhalten. Innerhalb dieser Arbeit wird erstmals die Synthese von homoleptischen $[\text{ML}_2]$ -Komplexen mit neu konzipierten partiell-alkylierten Harnstoffazinliganden **HL** und späten Übergangsmetallen ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}} \text{ \& \ } \text{Co}^{\text{II}}$) vorgestellt. Außerdem gelang es Koordinationsverbindungen mit Harnstoffazinliganden in mehreren stabilen Redoxstufen zu isolieren. Die umfassende Untersuchung der $[\text{CuL}_2]$ -Komplexe zeigt eine niedrige Barriere für intramolekulare Ligand-Metall-Elektronentransferprozesse und daraus resultierend eine Flexibilität der elektronischen Struktur. Diese Flexibilität spiegelt sich auch in der untypisch verzerrten Struktur der Komplexe, zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch, wider. Bei der Oxidation der $[\text{CuL}_2]$ -Komplexe wird ein redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET) beobachtet, der zu einer Reduktion des Metalls bei Oxidation der Komplexe führt. Die umfassende Analyse der elektronischen Struktur der oxidierten $[\text{CuL}_2]$ -Komplexe innerhalb dieser Arbeit zeigt zudem eine starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom verwendeten Harnstoffazinliganden. Für den Komplex $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ beobachtet man das Vorliegen eines anti-ferromagnetisch gekoppelten Diradikals, während $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ einen ausgeprägten diamagnetischen Charakter besitzt. Daneben wurde die elektronische Struktur von MCl_2 -Komplexen mit **HL**-Liganden und den neutralen homoleptischen Zink- und Cobaltkomplexen untersucht. Im Hinblick auf zukünftige redoxkatalytische Anwendungen werden erste Untersuchungen der $[\text{CuL}_2]$ -Komplexe vorgestellt. Die Komplexe zeigen katalytische Aktivität in der aeroben Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden (Imitation der enzymatischen Galactose-Oxidase-Reaktivität). Der modulare Aufbau der Harnstoffazine, die daraus resultierende einfache Variation der elektrosterischen Eigenschaften in Komplexen sowie die besondere Stabilität der Harnstoffazinkomplexe in mehreren Redoxstufen und ihre erweiterte Reaktivität durch *N*-basische Funktionen im Rückgrat machen Harnstoffazine zu vielseitig einsetzbaren und für spezielle Anwendungen optimierbaren redoxaktiven Liganden.

Daneben wurde ein interessantes Verhalten der zweifach oxidierten Form peralkylierter Harnstoffazine identifiziert. Diese zeigen Reaktivität als dikationische Azo-Dienophile in Hetero-Diels-Alder(DA)-Reaktionen mit Dienen (Butadien, Anthracen, Tetracen, Pentacen). Dabei kann das DA-Gleichgewicht durch das vorgelagerte Redoxgleichgewicht beeinflusst werden. Die Untersuchungen zeigen, dass Reduktion zur Retro-DA-Reaktion führt. Daneben wird für Anthracen ein bei Raumtemperatur reversibles dynamisches DA-Gleichgewicht beobachtet. Außerdem ergibt sich aus dem Harnstoffazinstrukturmotiv in den DA-Produkten die besondere Möglichkeit einer baseninduzierten Transformation zu bisguanidinosubstituierten Acenen. Hierbei wird unter anderem die Bildung eines stabilen 6,13-Bisguanidinopentacens gezeigt, welches eines der am stärksten donorstabilisierten Pentacene mit reversiblen Redoxverhalten darstellt.

Abstract

Redox-active compounds show a strong change in their chemical and physical properties depending on their oxidation states. In the field of coordination chemistry, the use of organic compounds with variable redox states as redox-active ligands is an ongoing research focus. Inspired by the catalytic activity of redox enzymes in nature, relying on a combination of redox-active units and abundant transition metals, chemists are developing molecular complexes for use in catalysis and as components in novel materials.

In this context, this dissertation deals with redox-active urea azines, the investigation of their reactivity depending on their redox states and their use as ligands. Urea azines represent a class of redox-active guanidines, which are formally derived from the condensation of ureas with hydrazines. A two-step redox behaviour is characteristic of this class of compounds. Within this work, the synthesis of homoleptic $[ML_2]$ complexes with newly designed partially alkylated urea azine ligands **HL** and late transition metals ($M = Zn^{II}$, Cu^{II} & Co^{II}) is presented for the first time. Moreover, coordination compounds with urea-azine ligands in several stable redox states were successfully isolated. The comprehensive investigation of the $[CuL_2]$ complexes shows a low barrier for intramolecular ligand-metal electron transfer processes and consequently a flexibility of the electronic structure. This flexibility is also reflected in the special distorted structure of the complexes, between square-planar and tetrahedral. Upon oxidation of the $[CuL_2]$ complexes, a redox-induced electron transfer (RIET) is observed to cause a metal reduction during the overall oxidation of the complexes. The comprehensive analysis of the electronic structure of the oxidised $[CuL_2]$ complexes within this work also shows a strong dependence of the magnetic properties on the type of urea azine ligand used. For the complex $[Cu(\mathbf{L1})_2]^+$, the presence of an anti-ferromagnetically coupled diradical is observed, while $[Cu(\mathbf{L2})_2]^+$ has a pronounced diamagnetic character. In addition, the electronic structure of MCl_2 complexes with **HL** ligands and the neutral homoleptic zinc and cobalt complexes was investigated. In view of future redox catalytic applications, first investigations of the $[CuL_2]$ complexes are presented. The complexes show catalytic activity in the aerobic oxidation of alcohols to aldehydes, mimicking the enzymatic galactose oxidase reactivity. The modular structure of urea azines, the resulting tuneable electrosteric properties in complexes as well as the special stability of urea zinc complexes in several redox states and their multifaceted reactivity due to *N*-basic functions in the backbone make urea azines to versatile redox-active ligands that can be optimised for special applications.

In addition, an intriguing behaviour of the doubly oxidised form of peralkylated urea azines was revealed. They react as dicationic azo dienophiles in hetero-Diels-Alder (DA) reactions with dienes (butadiene, anthracene, tetracene, pentacene). Thereby, the DA equilibrium can be influenced by the preceding redox equilibrium. The investigations show that reduction leads to the retro-DA reaction. In addition, a room temperature reversible dynamic DA equilibrium is observed for anthracene. Furthermore, the urea azine structural motif in the DA products allows the special base-induced transformation to bisguanidino-substituted acenes. The formation of a stable 6,13-bisguanidinopentacene is shown, representing one of the strongest donor-substituted pentacenes with reversible redox behaviour.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1	Etablierte redoxaktive Ligandsysteme und Komplexreaktivitäten	1
1.2	Diradikale in Metallkomplexen – Cu-Verdazylsysteme	6
1.3	Guanidine und redoxaktive Ligandsysteme auf Guanidinbasis	7
1.4	Azine und redoxaktive Azine - <i>Harnstoffazine</i>	10
1.5	Koordinationschemie von Harnstoffazinen	14
1.6	Azo-Hetero-Diels-Alder-Reaktionen	20
1.7	Diamino- und Bisguanidinosubstituierte Benzole und Erweiterung des Acensystems	23
2	Forschungsfrage und Zielsetzung	25
3	Diskussion der Ergebnisse.....	27
3.1	Harnstoffazinderivate mit aromatischem Rückgrat	27
3.1.1	Peralkylierte Harnstoffazinderivate	28
3.1.1.1	Synthese und Struktur der reduzierten Formen	28
3.1.1.2	Reaktivität und Eigenschaften der Oxidationsstufen	34
3.1.2	Partiell alkylierte Harnstoffazinderivate	52
3.2	Koordinationschemie der partiell alkylierten Harnstoffazinderivate.....	57
3.2.1	Komplexe mit MCl_2 -Salzen ($M = Zn, Cu, Co$)	57
3.2.2	Homoleptische Harnstoffazinkomplexe.....	67
3.2.2.1	Zink	68
3.2.2.2	Kupfer - neutrale reduzierte Komplexe	72
3.2.2.3	Kupfer - einfach oxidierte Komplexe ($L1/L2$)	85
3.2.2.4	Kupfer - zweifache Oxidation von $[Cu(L1)_2]$	106
3.2.2.5	Cobalt.....	113
3.2.3	Katalytische aerobe Oxidation von Alkoholen mit $[Cu(L1/L2)_2]$	126
3.3	Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit ionischen Azo-Dienophilen	129
3.3.1	Darstellung und Analyse der Diels-Alder-Produkte	129
3.3.2	Reaktivität der ionischen DA-Addukte und Spaltung der NN-Bindung	145
3.3.2.1	6,13-Bisguanidinopentacen	145
3.3.2.2	5,12-Bisguanidinotetracen.....	159
3.3.2.3	NN-Bindungsspaltung in den Dimethylbutadienaddukten	162
4	Zusammenfassung	165

5 Weiterführende Information zu den Reaktivitäten	175
5.1 Besonderheiten bei der Komplexbildung von $[Zn(L1)_2]$	175
5.2 Theoretische Betrachtung der Redoxstufen von $[Zn(L1)_2]$	178
5.3 Reaktionsverhalten von HL1 mit dem Tetrachlorosemichinolat-Co(II)-Komplex ..	181
5.4 Variation des dikationischen Azo-Dienophils – theoretische Betrachtung.....	189
5.5 Variation des dikationischen Azo-Dienophils – präparative Umsetzung	191
6 Experimenteller Teil	201
6.1 Allgemeine Angaben.....	201
6.2 Analytische Methoden.....	201
6.3 Quantenchemische Rechnungen	204
6.4 Synthesevorschriften.....	206
6.4.1 Peralkylierte Harnstoffazinderivate.....	206
6.4.2 Partiiell alkylierte Harnstoffazinderivate	223
6.4.3 Koordinationsverbindungen der partiiell alkylierten Harnstoffazinderivate	226
6.4.4 Details zu den katalytischen Experimenten der Harnstoffazinkomplexe	239
6.4.5 Diels-Alder-Addukte	240
6.4.6 NN-Bindungsspaltung der Diels-Alder-Produkte und Folgeprodukte	251
7 Literaturverzeichnis	257
8 Anhang	267
A Abkürzungsverzeichnis.....	267
B Symbolverzeichnis.....	269
C Kristallstrukturdaten	270
9 Danksagung	283
Eidesstattliche Erklärung	286

Einleitung und Kenntnisstand

Die Verwendung molekularer Metallkomplexe für homogene katalytische Reaktionen ist ein gängiges Werkzeug im Repertoire der Chemiker. In solchen Prozessen sind reversible Elektronen-Übertragungsreaktionen oft die entscheidenden Schritte. Klassischerweise geht die dafür benötigte Redoxfähigkeit vom Metall aus.^[1] Dabei war die Benutzung von seltenen Edelmetallen für fast alle Zwei-Elektronen-Transformationen der letzten 200 Jahren unabdingbar.^[2] Die Steuerung der Reaktivität dieser Komplexe erfolgt über die elektrosterischen Eigenschaften der Liganden. Diesen kommt somit in der Regel nur eine Zuschauerrolle zu, der Elektronenübergang im katalytischen Schritt erfolgt metallzentriert.

Im Gegensatz dazu nutzt die Natur eine Kombination aus bestimmten redoxaktiven Einheiten und 3d-Übergangsmetallen als Strategie für katalytische Prozesse,^[2] wie es in Metalloenzymen der Fall ist. Diese sind in der Lage katalytische Mehr-Elektronen-Prozesse mit erstaunlicher Effizienz durchzuführen und durch die Redoxeinheiten im Enzym hochenergetische Intermediate zu vermeiden.^[2] Davon inspiriert versuchen Chemiker in den letzten Jahren immer stärker, die Reaktivität von Enzymen in kleinen Modellkomplexen nachzuahmen. Hierfür werden Liganden entwickelt, die leicht reversibel reduzierbar bzw. oxidierbar sind und somit aktiv an katalytischen Prozessen teilnehmen können.^[1] Neben dem Austausch später Übergangsmetalle durch kostengünstigere 3d-Metalle führt dies auch zu neuen Reaktivitäten (z.B. Reaktionen an Radikalliganden).^[1,3]

1.1 Etablierte redoxaktive Ligandsysteme und Komplexreaktivitäten

Um einen Transfer der Redoxfähigkeit in Komplexen auf die Liganden zu ermöglichen, ist es notwendig, Liganden zu realisieren, die neben Lewis-basischen Funktionen leicht veränderbare Redoxzustände aufweisen. Die Energie der Grenzorbitale kann vergleichbar sein mit der des jeweiligen Metallatoms, was dazu führen kann, dass entweder nur der Ligand oxidiert bzw. reduziert wird oder Ligand und Metall in mehreren Ein-Elektronen-Prozessen ihre elektronische Struktur ändern.^[1]

Ein besonderes Interesse an solchen redoxaktiven Liganden wurde bei der Synthese und Untersuchung von planaren Dithiolen-Komplexen mit Nickel, Palladium und Platin vor 60 Jahren geweckt (siehe Abbildung 1-1).^[4-5] Für die Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Komplexe ergeben sich mehrere mögliche Grenzstrukturen (Abbildung 1-1a-c).

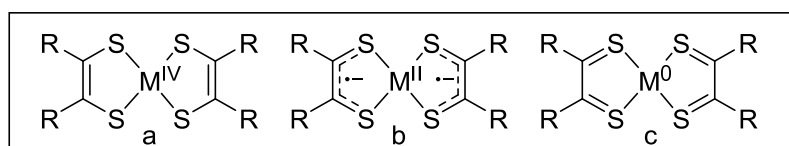
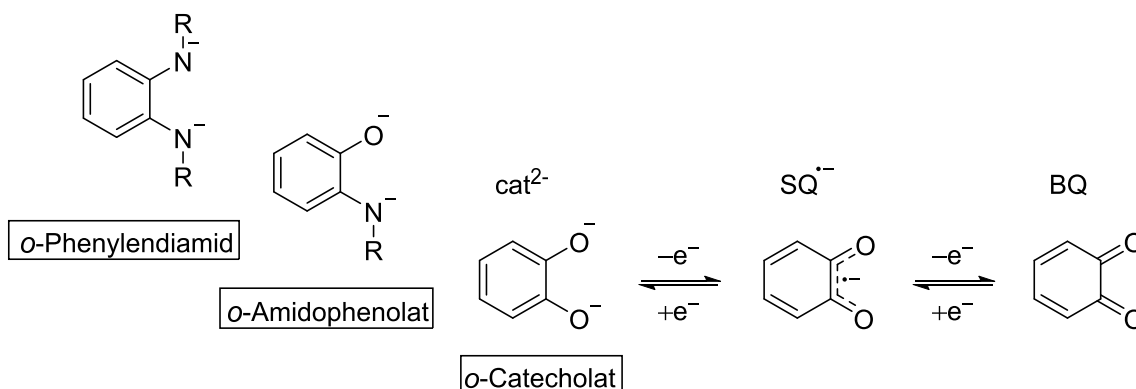


Abbildung 1-1: Mögliche Grenzstrukturen zur Beschreibung von planaren Bis-Dithiolenkomplexen (M = Ni, Pd, Pt).^[4-5]

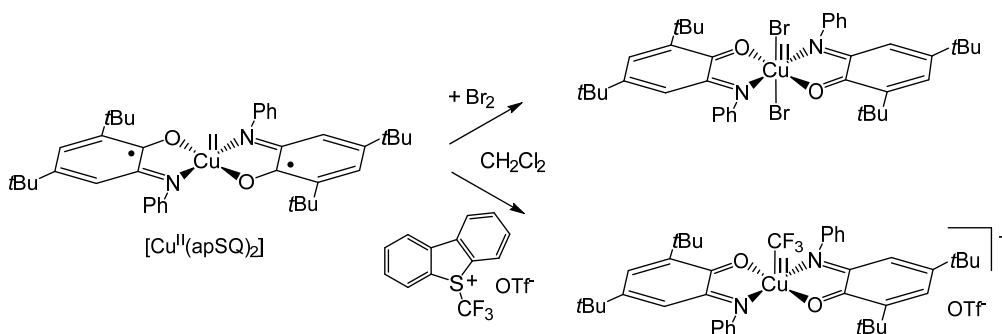
Die Unklarheit bei der Zuordnung der Oxidationsstufen von Metall und Ligand und die daraus resultierende Schwierigkeiten bei der Interpretation der spektroskopischen Eigenschaften führte zu einer langen Debatte über die genaue Natur.^[4-5]

Seit den Dithiolen-Komplexen wurden weitere Systeme untersucht, die ein solches Verhalten aufweisen. Relativ etablierte Ligandsysteme sind das *o*-Catechol sowie davon abgeleitet Strukturen des *o*-Amidophenolats und *o*-Phenylendiamids (siehe Schema 1-1).^[6] Diese weisen ein zweistufiges Redoxverhalten auf. Sie lassen sich schrittweise in Ein-Elektronen-Prozessen zu den entsprechenden Semichinolaten (SQ^{•-}-Form) und folgend zu den Chinonen (BQ-Form) oxidieren.



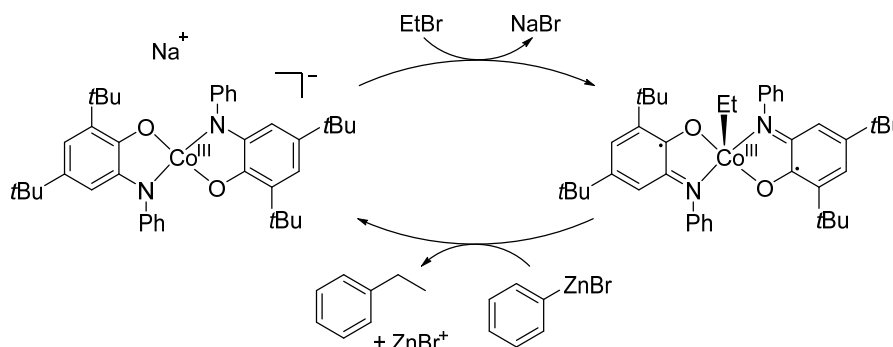
Schema 1-1: Oxidationsstufen von etablierten redoxaktiven Ligandsystemen auf *o*-Catechol, *o*-Amidophenolat- und *o*-Phenylendiamidbasis.^[6]

In der Regel ist die Redoxchemie der Metalle der ersten Übergangsreihe von Ein-Elektronen-Übertragungsreaktionen geprägt. Die Verwendung des zuvor gezeigten Ligandentyps in Kombination mit noch vorhandenen d-Elektronen am Metall bewirkt eine Veränderung der Redox-Reaktivität.^[6] Beispielsweise konnten Chauduri *et al.* eine Ligand-unterstützte oxidative Additionsreaktion von molekularem Brom an einen Kupfer(II)-Komplex mit Aminophenolat(ap)-Liganden zeigen (siehe Schema 1-2).^[7] Hierbei liegen beide Liganden zunächst in ihrer oxidierten Radikalform (SQ^{•-}) vor, die Addition von Brom führt zur Bildung des hexakoordinierten Kupferkomplexes mit den Liganden in ihrer vollständig oxidierten Form (BQ) und einem Cu^{II}-Atom. Für den gleichen Kupfer(II)-Komplex wurde von Fensterbank *et al.* die formale oxidative Addition von CF₃⁺ gezeigt, welche zu einer fünffach koordinierten Cu^{II}-Spezies führt (siehe Schema 1-2).^[8] Der instabile Cu(CF₃)-Komplex kann als Quelle für CF₃-Radikale beispielsweise zur Hydrofluormethylierung von Alkinen verwendet werden.^[9]



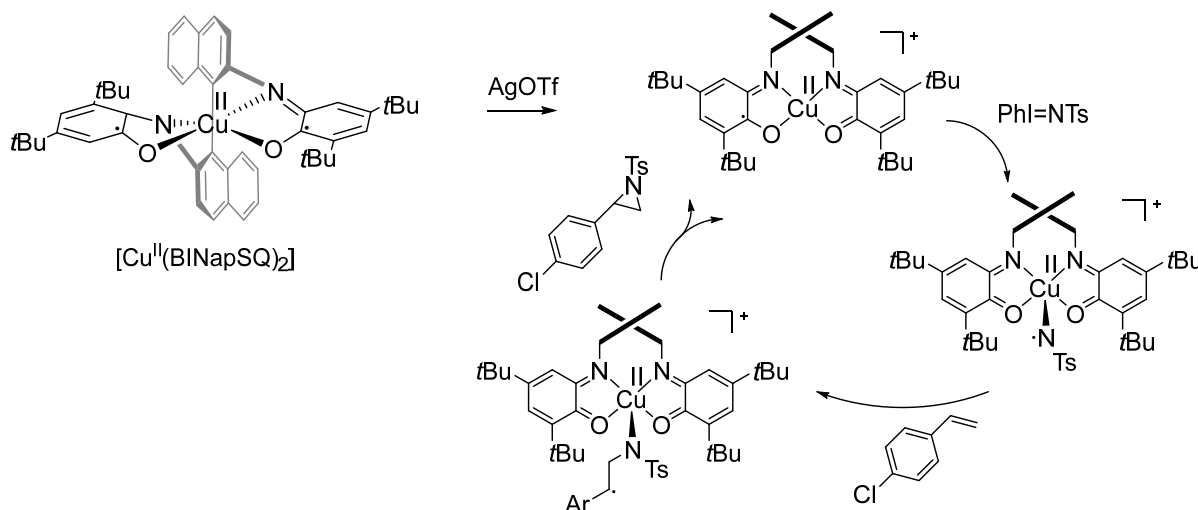
Schema 1-2: Beispiel für einen mononuklearen Cu^{II}-Komplex mit zwei radikalischen Aminophenolatliganden, der für oxidative Additionsreaktionen und katalytische Reaktionen genutzt werden kann.^[7-8]

Für ähnliche Cobalt(III)-Komplexe mit Amidophenolatliganden konnte die Reaktivität in einer Negishi-ähnlichen Kreuzkupplung von Alkylhalogeniden mit Organozinkverbindungen nachgewiesen werden (Schema 1-3).^[10] Der Komplex reagiert nukleophil gegenüber Alkylhalogeniden wie Ethylbromid. Es kommt zur oxidativen Addition unter Oxidation beider Liganden in die $SQ^{\bullet-}$ -Form und Bildung eines quadratisch-pyramidalen Ethylkomplexes. Dessen Umsetzung mit Organozinkverbindungen, wie dem Phenylzinkbromid, führt wieder zu dem Ausgangskomplex unter Bildung des Kreuzkupplungsproduktes Ethylbenzol. Für einen ähnlichen vierfachkoordinierten *o*-Phenylendiamin-Cobalt(II)-Komplex wurde außerdem die elektrokatalytische C-C-Bindungsknüpfung gezeigt.^[11]



Schema 1-3: Negishi-ähnliche Kreuzkupplung von Ethylbromid mit Phenylzinkbromid durch den homoleptischen Aminophenolat-Cobalt(III)-Komplex.^[10]

Jüngst wurde außerdem über die durch Aminophenolat-Kupfer(II)-Komplexe katalysierte Addition von Nitren- und Carben-Spezies an Doppelbindungen (Aziridierung und Cyclopropanierung) berichtet (Schema 1-4).^[12-13] Die Anpassung der Koordinationsgeometrie durch eine Binaphthyl-Einheit führte dabei zu einer Verzerrung der quadratisch-planaren Struktur und erhöhter Effizienz. Dies wird dem Vorliegen eines entatischen Zustandes zugeschrieben.

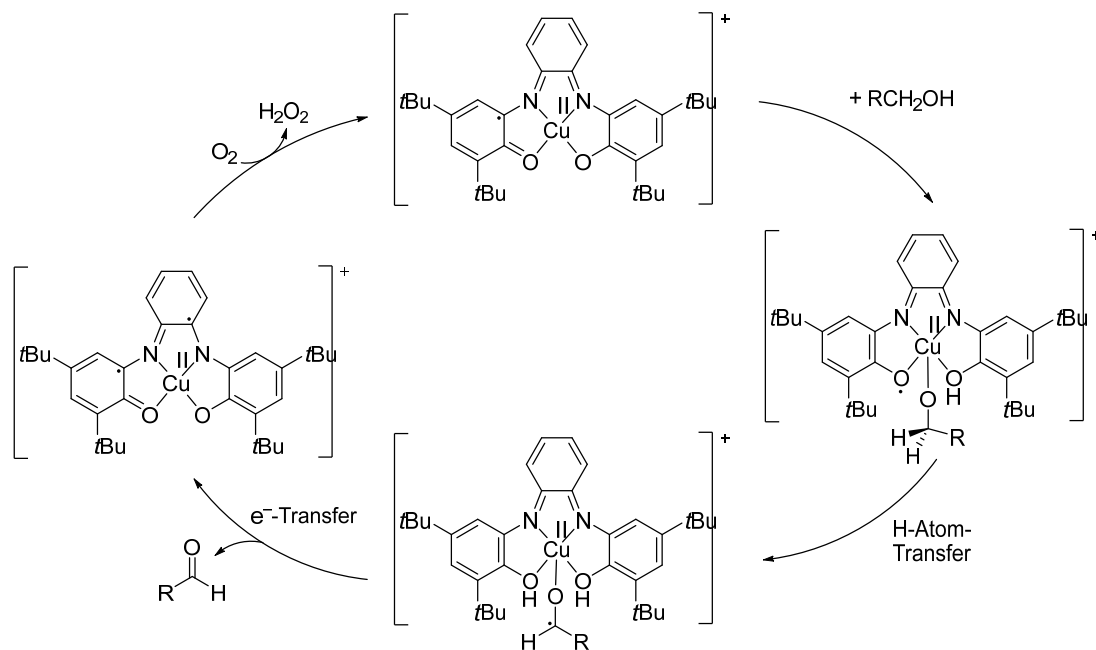


Schema 1-4: Mechanistischer Vorschlag zur Reaktivität des Komplexes in der katalytischen Aziridierung von Alkenen mit dem Nitrenvorläufer Phenyl-N-tosyliminoiodan ($PhI=NTs$).^[12-13] Der modifizierte Aminophenolatligand weist eine verbrückende Binaphthyl-Einheit auf, diese führt im Komplex zu einer Verzerrung der quadratisch-planaren Struktur und bedingt eine höhere Reaktivität.

Das Konzept des entatischen Zustandes kommt von den Metalloenzymen. Hierbei wird angenommen, dass die sekundären und tertiären Strukturen von Aminosäuren basierend auf den Seitenketten in Proteinen eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie bedingen und so das Metallatom mit einer erhöhten Reaktivität ausstatten.^[14] Kupferproteine, welche an der Elektronenübertragung ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxsystem) beteiligt sind, stellen ein oft herangezogenes Beispiel des Konzeptes dar.^[15] Der Redoxzustand von vierfach-kordinierten Cu-Atomen hat bestimmte strukturelle Anforderungen, von tetraedrischer (Cu^{I}) bis quadratisch-planarer Koordinationsumgebung (Cu^{II}). Die verzerrte Struktur minimiert die energetischen Nachteile, die sich aus der koordinativen Umstrukturierung ergeben und erlaubt die Beeinflussung des Redoxpotentials.^[16]

Direkt inspiriert von der enzymatischen Reaktivität der Galactoseoxidase (GOase) wurden in den letzten Jahren auch kleine Modellkomplexe entwickelt mit denen versucht wurde die Reaktivität der GOase nachzuahmen.^[17-28] Die GOase ist ein extrazelluläres, kupferhaltiges Metalloenzym, welches von bestimmten Pilzarten gebildet wird.^[29] Es katalysiert die Oxidation einer Vielzahl an primären Alkoholen zum entsprechenden Aldehyd, welche mit der Reduktion von molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid gekoppelt ist.^[30]

Dem Vorbild der GOase kommt bisher das von Wieghardt *et al.* entwickelte System mit einem vierzähligen Liganden am nächsten (siehe Schema 1-5).^[18-20] Der Komplex besteht aus einem zentralen Kupfer(II)-Atom mit der oxidierten, radikalischen Form des Liganden. Wie die GOase ist dieser dazu in der Lage die aerobe Oxidation von primären Alkoholen zu katalysieren. Er zeigt sich dabei jedoch weitaus ineffizienter. Der von Wieghardt *et al.* vorgeschlagene Mechanismus (siehe Schema 1-5) beginnt wie bei der GOase damit, dass der primäre Alkohol von einem Phenolatrest deprotoniert wird und an das Kupfer(II)-Atom koordiniert. Der radikalische Ligand spaltet anschließend ein α -H-Atom des Alkohols ab. Analog der GOase konnten auch bei diesem Mechanismus radikalische Ketyl-Anionen beobachtet werden.^[18-20] Beim Ein-Elektronen-Transfer vom Substrat auf den Katalysator unterscheidet sich dieser Mechanismus von dem der GOase. Letztendlich wird hier der Ligand an Stelle des Kupfer-Atoms reduziert. In der GOase liegt ein Cu^{I} -Atom vor.^[31] Der Mechanismus funktioniert aus diesem Grund auch mit dem redoxinaktiven Zink im Komplex, dieser ist jedoch noch ineffizienter. In den letzten Jahren wurde von weiteren Cu^{II} -Systemen mit redoxaktiven Liganden berichtet, die die aerobe Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden katalysieren.^[25,27-28,32-33] Die mechanistischen Vorgänge bei den Katalysen können sich dabei auch von denen der GOase unterscheiden.^[26,34]



Schema 1-5: Radikalischer Mechanismus der aeroben Oxidation von primären Alkoholen durch einen Cu^{II}-Komplex mit aminophenolatartigem Ligand nach Wieghardt *et al.*, [18-20]

1.2 Diradikale in Metallkomplexen - Cu-Verdazylsysteme

Iminonitroxid- und Verdazylradikale stellen sterisch ungeschützte Radikale dar, die eine hohe Stabilität aufgrund der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons aufweisen.^[35] Sie sind häufig stabil gegenüber Luft und Wasser und auch die Dimerisierung ist weitestgehend unterbunden.^[36] Homoleptische Kupfer(I)-Komplexe mit radikalischen Verdazyl- und Iminonitroxid-Liganden zeigen eine Labilität der Koordinationsumgebung des Cu^I-Atoms, die zu einer starken strukturellen Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften führt. Die Multiplizität des Grundzustandes der homoleptischen Metallkomplexe ist von der Orientierung der zwei radikalischen Einheiten zueinander abhängig.^[37] Abbildung 1-2 zeigt drei Kupfer(I)-Komplexe die diese besondere Spin-Spin-Wechselwirkung aufweisen.

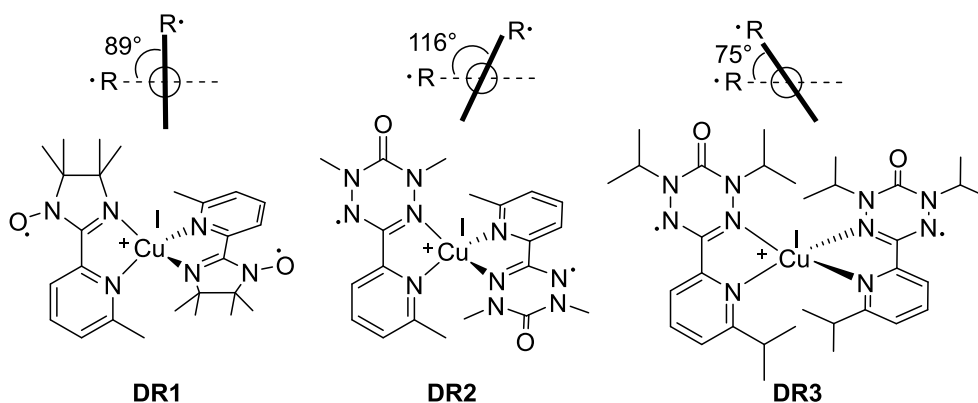


Abbildung 1-2: Beispiele für diradikalische Kupfer(I)-Komplexe mit Iminonitroxid- (**DR1**) und Verdazylradikalen (**DR2**, **DR3**) und Erläuterung der Koordinationsgeometrie (R^\bullet steht für die radikalische Einheit des Liganden).

[37]

Der Iminonitroxidkomplex **DR1** besitzt einen Triplett-Grundzustand wobei die Koordinationsgeometrie des Kupferatoms pseudotetraedrisch mit einem Winkel nahe 90° zwischen den Liganden ist.^[38] Magnetische Messungen im Festkörper ergeben eine relative starke ferromagnetische Austauschwechselwirkungⁱ von $J = +102 \text{ cm}^{-1}$.^[38] Dagegen werden für den Verdazylkomplexe **DR2** im Festkörper fast entartete Singulett- und Triplettzustände ($J = -2 \text{ cm}^{-1}$) gefunden.^[39] In der Festkörperstruktur wird eine verzerrt tetraedrische Struktur beobachtet, der Winkel zwischen den Verdazylradikalen beträgt 116° . Aus DFT-Rechnungen geht ein Strukturminimum mit Triplettzustand hervor, in dem die Liganden fast senkrecht zueinander stehen.^[40] Entsprechend könnte die Verzerrung durch Packungseffekte im Kristall bedingt sein.^[40] Der leicht modifizierte Verdazylkomplex **DR3**, mit sterisch anspruchsvolleren Resten, zeigt im Festkörper eine verzerrt tetraedrische Struktur.^[41] Der Winkel zwischen den Verdazylradikalen beträgt hier 75° . Die Messung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität zeigt einen Triplett-Grundzustand (ferromagnetische Austauschwechselwirkung, $J = +47 \text{ cm}^{-1}$).^[41] Für entsprechende diradikalische Kupferkomplexsysteme ist also zu erwarten, dass die Struktur durch periphere Ligand-Ligand-Wechselwirkungen manipuliert werden kann. Folglich bieten solche Systeme einen Weg zu neuartigen Molekülen mit einem potenziell umschaltbaren Grundzustand (über eine sorgfältige Liganden-

ⁱ Für alle DR-Komplexe bezogen auf den Hamilton-Operator: $H = -JS_1 \cdot S_2$

substitution). Deren Verständnis spielt eine große Rolle bei der Konzipierung neuer magnetischer Materialien.^[41]

1.3 Guanidine und redoxaktive Ligandsysteme auf Guanidinbasis

Guanidine sind Derivate der Stammverbindung Guanidin (vgl. Abbildung 1-3). Sie können als Stickstoffanaloga der Kohlensäure angesehen werden^[42]. Somit besitzen sie eine Y-förmige CN₃-Einheit, welche eine spezielle Delokalisierung der sechs π -Elektronen aufweist.^[43] Eine Vielzahl von biologisch und pharmakologisch aktiven Naturstoffen mit Guanidineinheiten sind bekannt.^[44] Sowohl die DNA-Base Guanin, als auch die kanonische Aminosäure L-Arginin stellen Guanidin Derivate dar.

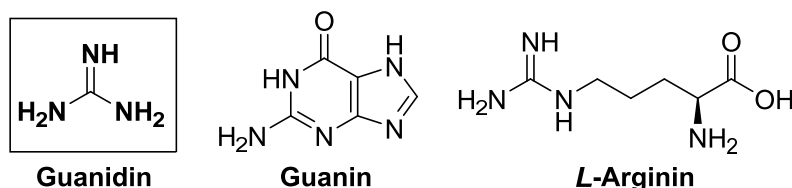
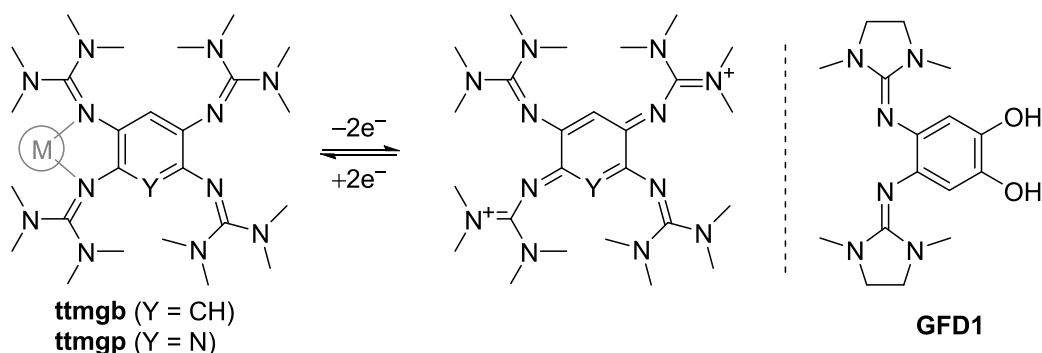


Abbildung 1-3: Stammverbindung Guanidin und davon abgeleitete Verbindungen mit biologischer Relevanz.

Innerhalb der Guanidine findet sich eine kürzere Imin-Bindung sowie zwei längere Amin-Bindungen.^[45-46] Das besondere Interesse an Guanidinen liegt ihrer hohen Brønsted-Basizität zu Grunde. Mit einem pK_s -Wert von 13.6^[47] zählt das Guanidin neben den Protonenschwämmen zu den stärksten neutralen organischen Basen.^[48-49] Die hohe Basizität kann über die Mesomeriestabilisierung des gebildeten Guanidiniumkations veranschaulicht werden. Die genauen Ursachen sind noch nicht abschließend geklärt, theoretische Untersuchungen zeigen, dass Y-Delokalisation, Resonanz-, Symmetrieeffekte eine Rolle spielen und wahrscheinlich auch Solvatationseffekte sowie die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zu berücksichtigen sind.^[50-52]

Unter physiologischen Bedingungen liegt somit zumeist die protonierte Guanidiniumform vor, so ist die Bindung von neutralem Arginin mit Metallen im aktiven Zentrum in Enzymen eher selten.^[44,53] Guanidiniumkationen stabilisieren jedoch durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Sekundär- und Tertiärstruktur in Proteinen.^[44,53] Dies ermöglicht unter anderem die Erkennung von anionischen Substraten (z.B. Phosphate, Acetate).^[44]

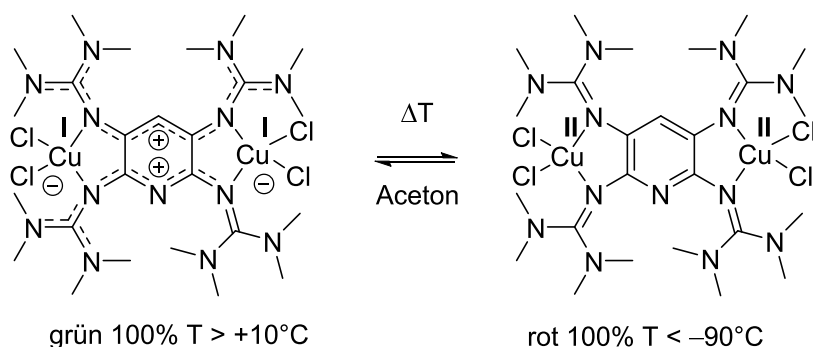
Abseits des protischen Milieus macht das Vorliegen freier Elektronenpaare, die hohe Lewis-Basizität und der hohe Elektronenreichtum die Guanidine attraktiv als neutral geladene Liganden. Es gibt mittlerweile zahlreiche Beispiele von Koordinationsverbindungen mit späten Übergangs- und Hauptgruppenmetallen, wobei die Forschung erst seit Mitte der 90er Jahre vorangetrieben wurde.^[54-55] Die Koordination an das Metall erfolgt dabei hauptsächlich über den Imin-Stickstoff. In den letzten Jahren haben sich Himmel *et al.* intensiv mit mehrfach *guanidino-funktionalisierten Aromaten* (GFAs) beschäftigt.^[56-57] Diese sind redoxaktiv. Eine typische Verbindung dieser Art stellt das 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol (**ttmgb**) dar (Schema 1-6).^[58]



Schema 1-6: Beispiele für redoxaktive Guanidinliganden des GFA- und GFD-Typs.^[59-60] Die Metallkoordination (grau) über die Guanidiniminostickstoffatome ist angedeutet. Die Redoxaktivität der GFA ist gezeigt. Für das acetal geschützte GFD wird ein zweistufiges Redoxverhalten beobachtet.

ttmgb besitzt durch die elektronenreichen Guanidinogruppen ein niedriges Redoxpotential und lässt sich reversibel in einem Zwei-Elektronen-Schritt oxidieren.^[59] Weiter abgeleitet Verbindungen stellen das vom Pyridin stammende Derivat **ttmgp**,^[61-63] sowie Hybridverbindungen aus GFAs und Dioxolenen, die sogenannten *guanidino-funktionalisierten Dioxolene (GFDs)* dar (siehe Schema 1-6).^[60]

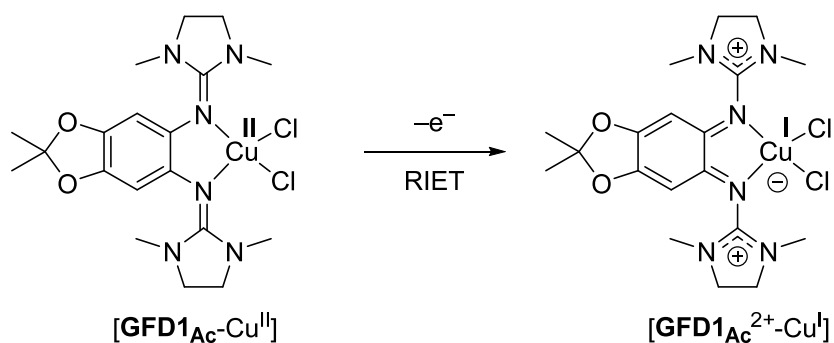
Die Oxidation der GFAs mindert zwar die Lewis-Basizität durch das Vorliegen der positiven Ladungen, allerdings sind GFAs auch in ihrer oxidierten Form noch in der Lage Metalle zu komplexieren.^[64] In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl an Komplexen mit Liganden des GFA-/GFD-Typs und späten Übergangsmetallen untersucht.^[65] Dabei konnten interessante intermolekulare Elektronentransferprozesse (IETs) beobachtet werden. Beispielsweise konnte für den dinuklearen **ttmgp**-CuCl₂-Komplex eine lösungsmittel- sowie temperaturabhängige Valenztautomerie nachgewiesen werden.^[61-62] Grundlegend beobachtet man bei einer Valenztautomerie das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen zwei Redoxisomeren. Je nach Polarität liegt das Gleichgewicht in diesem Fall entweder auf der Cu^I-Seite (MeCN, DMSO) oder auf der Cu^{II}-Seite (CH₂Cl₂) in Aceton ist kann das Gleichgewicht temperaturabhängig zu verschoben werden.



Schema 1-7: Temperaturabhängige Steuerung der Valenztautomerie des Komplexes [(CuCl₂)₂ttmgp].^[62]

Für den mononuklearen CuCl₂-Komplex mit acetalgeschütztem **GFD1_{Ac}**-Ligand konnte ein redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET) beobachtet werden (siehe Schema 1-8). So wird das Cu^{II}-Atom im neutralen Komplex durch einfache Oxidation des Komplexes zum Cu^I reduziert.^[60] Aus der Oxidation folgt also ein intramolekularer Elektronentransfer auf das Metall. Beim RIET-Prozess ist also ein Redoxprozess gekoppelt mit einem intramolekularen

Elektronentransfer. Insgesamt kann so eine Oxidation eines Komplexes zu einer Reduktion des Metalls führen oder umgekehrt eine Reduktion des Komplexes zu einer Oxidation des Metalls.^[66] Die Erforschung des RIET ist noch relativ jung, die ersten Beispiele wurden von Miller *et. al.* 2007 für dinukleare Cobaltkomplexe mit verbrückenden Tetraoxolen-Liganden berichtet.^[67-68] Trotz einiger experimenteller Beispiele sind die theoretischen Grundlagen für RIET-Reaktionen bis dato nur wenig etabliert und wurden erst in den letzten Jahren näher betrachtet.^[66,69] Modellverbindungen die einen RIET aufweisen stellen den Schlüssel für ein besseres theoretische Verständnis des Vorgangs dar.^[66]



Schema 1-8: Redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET) im $[(\text{CuCl}_2)\text{GFD1}_{\text{Ac}}]$ -Komplex.^[60]

Die explizite Steuerung eines solchen RIET-Prozesses wurde kürzlich in **GFD1_{Ac}**-Cobalt(II)-Komplexen gezeigt. Hier kann über die Wahl der Coliganden eine metall- oder ligandzentrierte Oxidation erreicht werden.^[70] Daneben existieren außerdem weitere Cobaltkomplex-Systeme in denen eine lichtgesteuertes Schalten des IETs möglich ist, dies geht mit einer starken Änderung der magnetischen Eigenschaften einher.^[71] Generell ist die Steuerung von IETs durch äußere Stimuli in Komplexen ein aktuelles Bestreben innerhalb der Chemie. Es ist zu erwarten, dass intramolekulare Elektronentransferreaktionen nicht nur für eine Variation der chemischen Eigenschaften von Komplexen innerhalb der Katalyse interessant sind, sondern zukünftig auch ein gezieltes Schalten von unterschiedlichen Zuständen und damit die Variation der physikochemischen Eigenschaften in neuen exotischen Materialien ermöglichen.^[66]

1.4 Azine und redoxaktive Azine - Harnstoffazine

Azine sind organische Verbindungen die das Strukturmotiv der funktionellen C=N-N=C-Gruppe tragen,^[72] in der Literatur werden diese deshalb auch teilweise als N-N-verbundene Diimine beschrieben.^[73] Sie stellen formal das Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen einer Carbonylverbindung und einem Molekül Hydrazin dar.^[74]

Eines der ersten Beispiele für eine Azin stellt das 1891 von Curtius und Thun synthetisierte Dimethylketazin dar, welches aus der Reaktion von Aceton und Hydrazin gebildet wird (siehe Abbildung 1-4).^[75] Aus der Kondensation von Aldehyden mit Hydrazin erhaltene Azine werden Aldazine genannt, solche aus der Kondensation mit Ketonen Ketazine. Industriell besitzen Ketazine große Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Hydrazinherstellung.^[76] Heutzutage wird das meiste Hydrazin mittels Ketazin-Prozessen wie beispielsweise dem Bayer-Ketazin-Prozess hergestellt, wobei die Oxidation von Ammoniak mittels Chlor oder Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ketonen stattfindet.^[76] Gebildete Azine aus Aceton and Methyl-ethyl Keton können leicht hydrolysiert werden, durch die Azin-Zwischenstufe werden Nebenreaktion unterbunden, wodurch erheblich höhere Ausbeuten im Vergleich zum konventionellen Raschig Verfahren erreicht werden können.^[76]

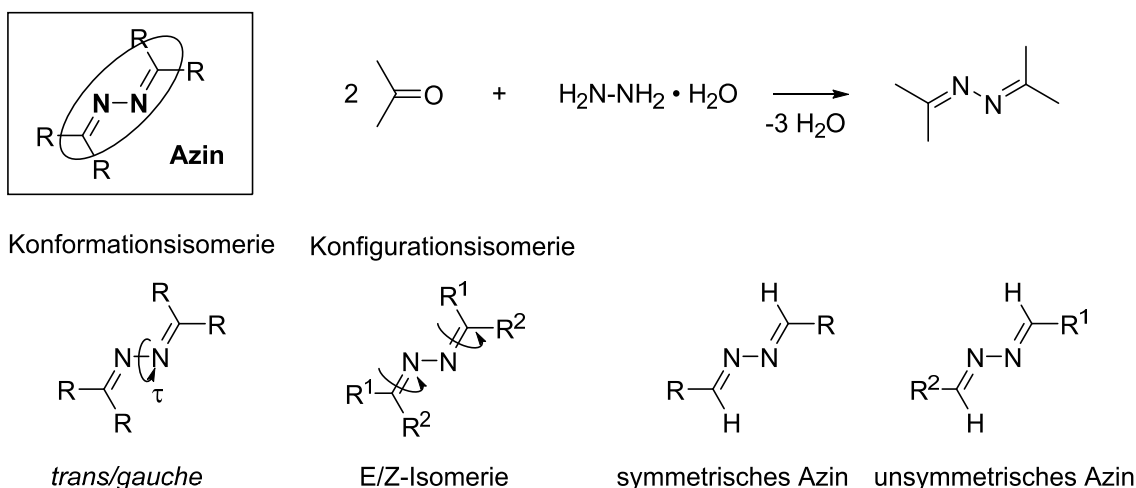


Abbildung 1-4: Übersicht zur Verbindungsklasse der Azine und der beobachteten Isomerie. Kondensationsreaktion von Aceton und Hydrazinhydrat zur Bildung von Acetonazin.

Die weitere Klassifizierung der Azine folgt aus den verwendeten Carbonylverbindungen, bei gleichen Substituenten an den Enden liegt eine symmetrische Form vor, unterscheiden sich die Reste an den Imineinheiten spricht man von unsymmetrischen Azinen (siehe Abbildung 1-4). Azine sind stereochemisch flexibel, über die Drehung um die zentrale N-N-Einfachbindung (Torsion-Winkel τ) ergeben sich die *trans*- oder *gauche* Konformere (siehe Abbildung 1-4). Planare Geometrien ($\tau = 180^\circ$, *s-trans*) werden durch Konjugation zwischen den Doppelbindungen gestützt, Konjugation zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und den Doppelbindungen unterstützen die verdrehte Konformation ($\tau \neq 180^\circ$, *gauche*).^[73] Aus dem Substitutionsgrad bzw. der Drehung um die C=N-Doppelbindungen ergeben sich zudem E/Z-Konfigurationsisomere (siehe Abbildung 1-4).^[77-78] Isomerisierungsprozesse sind thermisch oder photochemisch möglich.^[79-80]

Aufgrund der Ähnlichkeit von Azinen zu Butadienen (Azine können als 2,3-Diaza-Analoga von 1,3-Butadienen verstanden werden) stellt sich die Frage nach der elektronischen Delokalisation zwischen den CN-Doppelbindungen (vorliegen zweier mesomerer Grenzstrukturen I & II, siehe Abbildung 1-5A). Studien zeigten, dass nicht bei allen Azinen eine Konjugation über die Doppelbindung zu beobachten ist.^[72] So konnten Glaser *et al.* bei Untersuchungen an symmetrischen und unsymmetrischen, als auch Donor-Akzeptor substituierten Acetophenonazinen (siehe Abbildung 1-5B) nur eine geringe Konjugation feststellen.^[78] Die Systeme zeigten allesamt Abweichung von der Planarität in den Festkörperstrukturen (in Richtung der *gauche*-Konformation) und klar unterschiedliche CN- und NN-Bindungslängen, entsprechend wurden diese auch als „Konjugations-Stopper“ bezeichnet. Die zwei C=N-Einheiten die das Azin bilden, können als zwei polare Akzeptoreinheiten angesehen werden, die in entgegengesetzte Richtung wirken.^[72]

Dahingegen zeigten Studien an stark polarisierten push-pull-Donor-Akzeptor substituierten unsymmetrischen Azinen (hier sind die endständigen Azineinheiten in einen Ring eingebettet und enthalten teilweise auch ein Heteroatome, siehe Abbildung 1-5C), ein angleichen der CN- und NN-Bindungslängen und starke Planarisierung des Gerüsts.^[81] Somit lässt sich eine Konjugation (bedingt durch größeren Anteil der zwitterionischen Grenzstruktur II) erkennen. Diese Systeme verhalten sich elektronisch ähnlicher wie Diene.

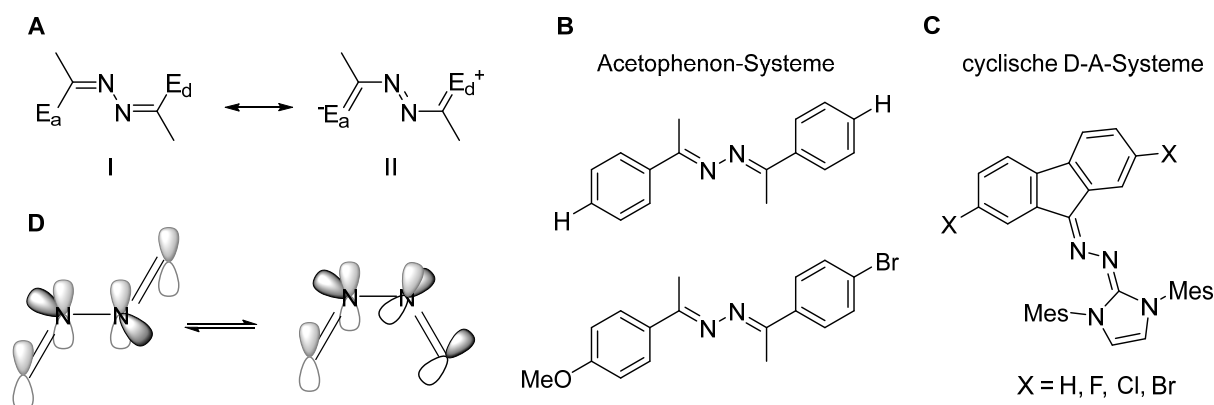


Abbildung 1-5: (A) Resonanzstrukturen von Azinen, E_a und E_d stehen für elektronische Akzeptor- und Donorsubstituenten.^[72] (B) Beispiele für von Glaser *et al.* untersuchte symmetrische und unsymmetrische, als auch Donor-Akzeptor-substituierte Acetophenon Systeme, welche eine geringe Konjugation aufweisen.^[78,82] (C) Beispiel für von Choytun *et al.* untersuchte zyklische und Donor-Akzeptor-(D-A)substituierte Azinsysteme für die sich die Konjugation über die Stärke der Polarisierung einstellen lässt.^[81] (D) Azine als Konjugations-Schalter:^[83] Die planare Konformation bietet die beste Überlappung für eine Konjugation zwischen den CN-Doppelbindungen (p-Orbitale, grau), die freien Elektronen am Stickstoff (schwarz) sind nicht beteiligt. Bei der verdrehten Konformation überlappen die π Orbitale der CN-Bindungen nicht mehr untereinander, sondern mit dem freien Elektronenpaar der N-Atome, wodurch zwei alternative Konjugationssysteme gebildet werden.

Weiteren Aufschluss brachten theoretische Studien an unterschiedlich substituierten Azinsystemen, diese zeigten, dass die Konjugationseigenschaften von Azinen stark durch die Substituenten am Azingerüst beeinflusst werden.^[83] Solche Azinsysteme, bei denen der terminale Kohlenstoff der C=N-N=C-Einheit in einen carbozyklischen oder heterozyklischen Ring eingebettet ist, weisen je nach Stärke der Polarisierung Konjugation über das Azin-Gerüst auf. Die Autoren schlagen in diesen Fällen den Begriff „Konjugations-Schalter“ (Schalten zwischen zwei Konformeren mit unterschiedlichen Konjugationszuständen, siehe Abbildung 1-5D) vor.^[83] Auch bei solchen die keine Einbettung aufweisen wird nach den Studien

Konjugation zwischen den CN-Doppelbindungen erwartet, allerdings steht diese in Konkurrenz zur Konjugation zwischen den CN-Doppelbindungen und den freien Elektronenpaaren am Stickstoff.^[83]

Der Großteil des weiteren Wissensstandes im Bereich der Azine wird aktuell in vier Übersichtsartikeln dargelegt.^[72-73,84-85] Da die elektronische Struktur und damit die Eigenschaften der Azine stark vom Substitutionsmuster abhängig sind, ist eine weitere Untergruppierung sinnvoll. Prinzipiell sorgt die Einführung von Stickstoffsubstituenten in das Azinrückgrat für besondere Redox Eigenschaften.^[86] Zu jenen stickstoffsubstituierten Derivaten zählt auch die Verbindungsklasse der Harnstoffazine (siehe Abbildung 1-6).

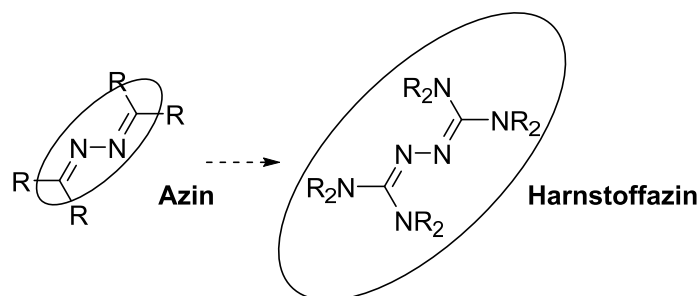


Abbildung 1-6: Struktureller Zusammenhang von Azinen und Harnstoffazinen/Bisguanidinen.

Formal handelt es sich bei den Harnstoffazinen um das Dimerisierungsprodukt zweier Guanidinyln-Radikale. Man erhält also zwei an den Iminstickstoffatomen gekoppelte CN₃-Einheiten, sozusagen eine Mischverbindung aus Guanidinen und Azinen. Abbildung 1-7 zeigt eine Auswahl entsprechender stickstoffsubstituierter Azinderivate und Harnstoffazine.

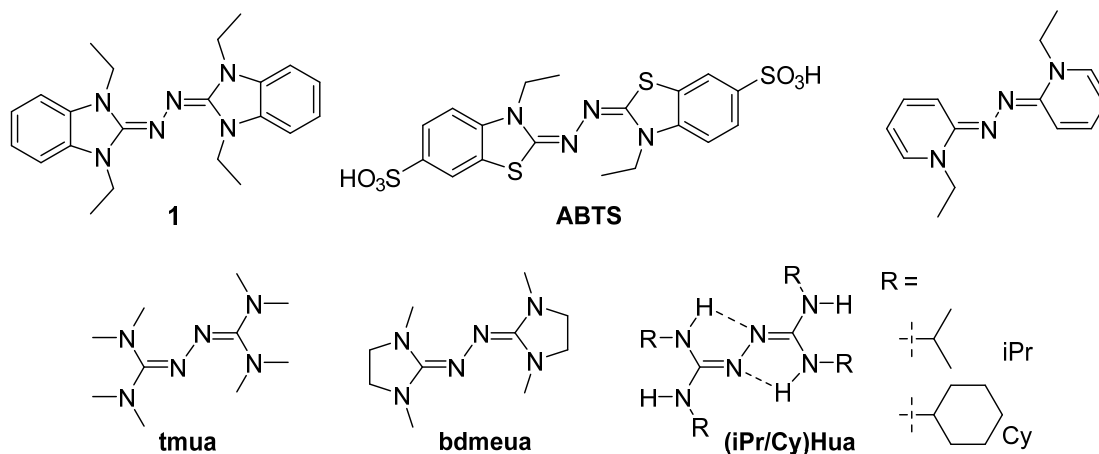
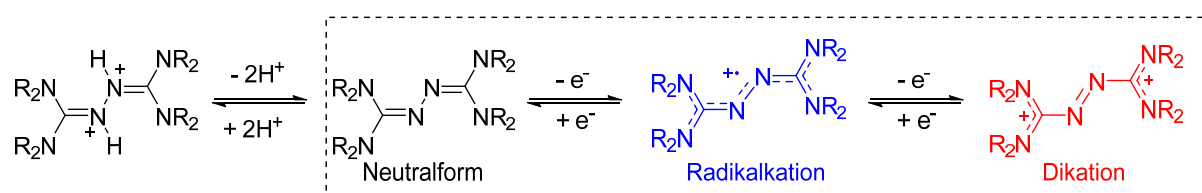


Abbildung 1-7: Auswahl an redoxaktiven, N-heterozyklisch substituierten Azinen.

Die ersten symmetrischen Harnstoffazin wurden bereits vor mehr als 50 Jahren von Hünig *et al.* beschrieben.^[87-90] Die optischen Eigenschaften einiger Vertreter, darunter auch Verbindung **1** und ihre Brønsted-Basizität wurden untersucht. Außerdem wurden die Redoxpotentiale und ihre pH-Abhängigkeit durch Polarographie in wässrigem Medium bestimmt.^[87-90] Andererseits wurde keine strukturelle Charakterisierung der verschiedenen Oxidationsstufen durchgeführt, und eine detaillierte Analyse der elektronischen Strukturen in den oxidierten Zuständen wurde nicht vorgenommen.

Eines der bekanntesten redoxaktiven *N*-heterozyklisch substituierten Azine, stellt die Verbindung 2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS) dar. Dieses findet Anwendung in der Lebensmittelindustrie zur Messung von antioxidativen Kapazitäten.^[91] Außerdem wird ABTS zur indirekten Verfolgung der Enzymkinetik von wasserstoffperoxidbildenden Enzymen (u.a. Peroxidasen) verwendet.^[92] Bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid entsteht das intensiv gefärbte Radikal ABTS^{•+} dessen Bildung photospektrometrisch verfolgt werden kann. In den Materialwissenschaften wurde weiterhin dessen Verwendung als Redox-Mediator bei der bioelektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff zu Wasser gezeigt.^[93] Daneben wurden in den letzten Jahren die weiteren Harnstoffazine **tmua** (engl. *Tetramethylurea-azine*) und **bdmeua** (engl. *N,N'*-*Dimethylethylenurea-azine*) sowie die partiell-alkylierten symmetrischen Vertreter (**iPr/Cy**)**Hua** entwickelt (siehe Abbildung 1-7).^[94-95] Die gezeigten Verbindungen können in zwei Ein-Elektronen-Schritten oxidiert werden (siehe Schema 1-9).^[87] Hierbei beobachtet man die Bildung von meist blau bis violett gefärbten Radikalsalzen. Die weitere Oxidation führt zur Bildung von dikationischen Verbindungen die hellgelb bis rot gefärbt sind. Die Oxidationsprozesse sind meist reversibel, außerdem können die neutralen Harnstoffazine zweifach protoniert werden. Durch das Redoxgleichgewicht ist die Beständigkeit der Radikalstufe auch von der Basizität des Lösungsmittels abhängig, im sauren Milieu tritt Disproportionierung zur zweifach oxidierten Form und der neutralen Form ein.^[88]



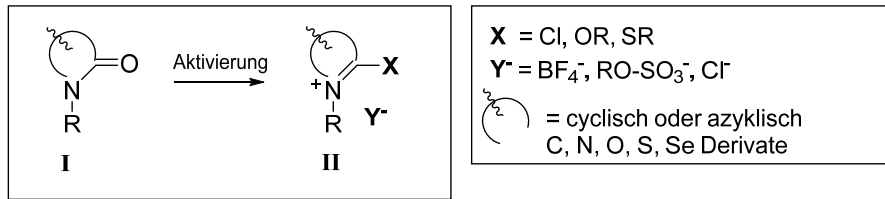
Schema 1-9: Oxidationsstufen der Harnstoffazine und deren Protonierungsverhalten.^[87-90]

Die Synthese von *N*-heterozyklisch substituierten Azinen und Harnstoffazinen erfolgt in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster (siehe Schema 1-10). Symmetrische *N*-substituierte Azinderivate ohne Wasserstoffsubstituenten an den Amineinheiten können aus der Umsetzung der aktivierten Carbonylvorläuferverbindungen mit Hydrazin dargestellt werden (Schema 1-10, *Weg A*), die frei werdenden Protonen werden mittels einer Base (meist NEt_3) abgefangen.^[87,94-95] Die Vorläuferverbindung müssen in den meisten Fällen aktiviert vorliegen. Verbindung des Typs **I** kondensieren aufgrund des Lactam-/Amin-Charakters nicht direkt.^[87] Durch die Aktivierung (**I**→**II**) wird die Nucleophilie des ehemaligen Carbonyl-Kohlenstoffs gesteigert und weiterhin eine nukleofuge Abgangsgruppe eingeführt.

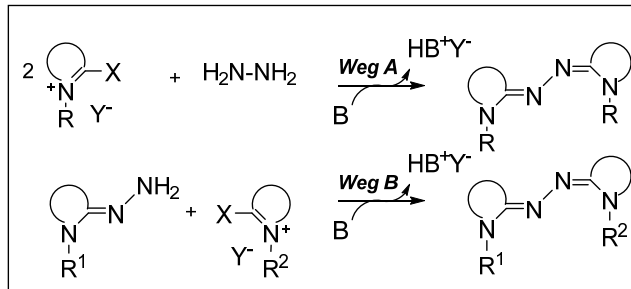
Zur Synthese von unsymmetrisch *N*-substituierten Azinen (Schema 1-10, *Weg B*), wird zunächst das Hydrazone einer Verbindung dargestellt. Je nach Stabilität des Hydrazons ist auch über die Verwendung von geschützten Hydrazonen (Diethylhydrazinphosphonat)^[96] nachzudenken. Das Hydrazone wird anschließend mit der aktivierten Vorläuferverbindung umgesetzt.

Weiterhin sind auch symmetrische Vertreter bekannt, die eine partielle Alkylierung im Rückgrat aufweisen (Schema 1-10, (**iPr/Cy**)**Hua**), deren Synthese erfolgt über die Umsetzung von Carbodiimiden mit Hydrazin.^[95,97-98]

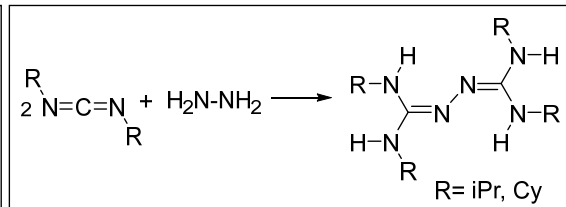
Vorläuferverbindungen



Synthese von N-substituierten Azin und Harnstoffazinen



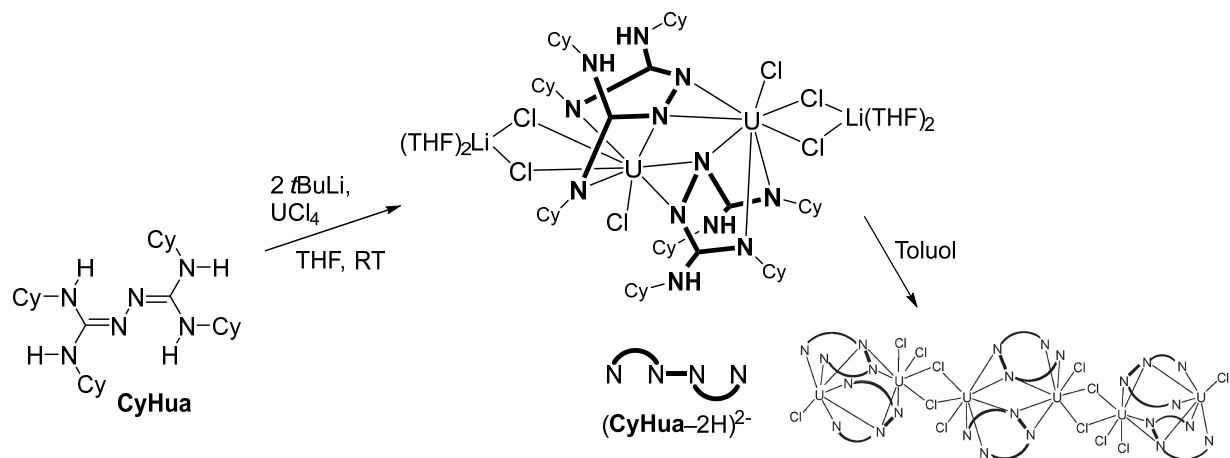
Synthese von partiell-alkylierten sym. Harnstoffazinen



Schema 1-10: Übersicht zur Darstellung *N*-substituierter Azine und Harnstoffazine in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. [86-87,99]

1.5 Koordinationschemie von Harnstoffazinen

Trotz des interessanten Redoxverhaltens und dem Vorliegen *N*-basischer Funktionen (Imin- und Amin-Donor) im Gerüst der Harnstoffazine hat die Substanzklasse lange Zeit wenig Aufmerksamkeit im Bereich der Koordinationschemie erfahren. Erst in den letzten Jahren wurden Harnstoffazine als Liganden in Koordinationsverbindungen eingesetzt. Die erste Koordinationsverbindung der harnstoffbasierten Azine wurde 2007 von Villiers *et al.* publiziert (siehe Schema 1-11).^[98] Hierbei wurde mit der Deprotonierung des partiell alkylierten Harnstoffazins **CyHua** die Bildung eines vierkernigen Komplexes mit zwei zentralen Uran- und zwei äußeren Lithium-Ionen gezeigt. Die weitere Aufarbeitung mit Toluol führt zur Bildung eines hexanuklearen zentrosymmetrischen Urankomplexes.^[98] Die Koordination erfolgt verbrückend über die Azineinheit, sowie über jeweils einen Aminstickstoff jeder Guanidinyleinheit, die koordinierenden Amine liegen dabei deprotoniert vor.



Schema 1-11: Bildungsreaktion für mehrkernige Harnstoffazin-Urankomplexe nach Villiers *et al.*^[98] Das Bindungsgerüst des zweifach deprotonierten Harnstoffazins ist fett hervorgehoben.

In den folgenden Jahren wurden in der Arbeitsgruppe Himmel weitere Harnstoffazine (**tmua**, **bdmeua**, **iPrHua**) entwickelt und deren Komplexierungsvermögen mit leichteren Metallen untersucht. [86,94-95,100-101] Dabei konnte die Komplexierung von Metallhalogenid-MX₂-Salzen (M = Zn, Cu, Co; X = Cl, Br) und Bornanen gezeigt werden. Außerdem wurde die Redoxeigenschaft der Liganden in den Komplexen untersucht. Abbildung 1-8 zeigt eine Übersicht der erforschten Koordinationschemie.

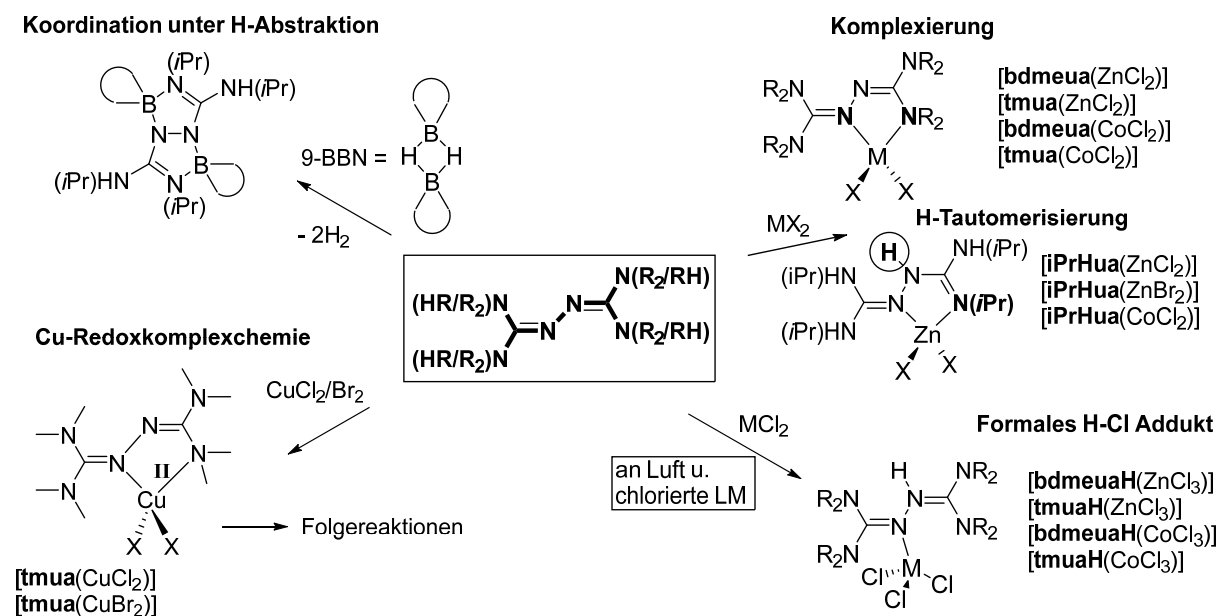


Abbildung 1-8: Übersicht zur im Arbeitskreis Himmel erforschten Koordinationschemie der Harnstoffazine **tmua**, **bdmeua** und **iPrHua**. Neben den ZnX₂-Halogenid-Komplexen wurden auch ZnEt₂-Organyl-Komplexe synthetisiert. [86,99-100]

An der Umsetzung von **bdmeua** und **tmua** mit ZnCl₂ konnte zum ersten Mal die Koordination der peralkylierten Harnstoffazine mit einem ungewöhnlichen chelatisierenden Bindungsmodus nachgewiesen werden (siehe Abbildung 1-8: *Komplexierung*). [94] Der entsprechende Koordinationsmodus wurde in späteren Arbeiten auch für die CuX₂ und CoX₂-Metallhalogenide beobachtet. [95,101] Bei der Koordination bilden ein Imin- und ein Aminstickstoff der Guanidineinheiten einen fünfgliedrigen Metallazyklus. Eine solche Aminkoordination ist für Guanidine selten, weil die Imin- π -Interaktion im Guanidin die Lewis-Basizität der Aminstickstoffatome stark reduziert. Die gefunden Bindungslängen für die Imin- und Amin-Metallbindung zeigen zwei in ihrer Lewis-Basizität deutlich unterschiedliche Bindungslängen. Die Imin-Zink-Bindung ist deutlich kürzer als die Amin-Zink-Bindung. Somit kann die zweite Amin-Bindungsstelle als hemilabil angesehen werden. Dies wird durch die NMR-spektroskopische Beobachtung von dynamischen Prozessen in Lösung gestützt (siehe Abbildung 1-9). [94] Für einen schnellen Prozess (A), mit niedrigerer Aktivierungsbarriere, wird ein Umklappen der ZnCl₂-Einheit postuliert. Dieser verläuft möglicherweise über einen Übergangszustand (ÜGZ) mit einer Diimino-Koordination. Für den zweiten langsamen Prozess (B), mit höherer Energiebarriere, wird eine Rotation der C=N-Iminobindung vermutet. Untersuchung im koordinierenden Lösungsmittel MeCN zeigen eine Beschleunigung beider Prozesse, die wahrscheinlich auf eine Stabilisierung des ÜGZ der dynamischen Prozesse durch die Lösungsmittelkoordination zurückzuführen sind.

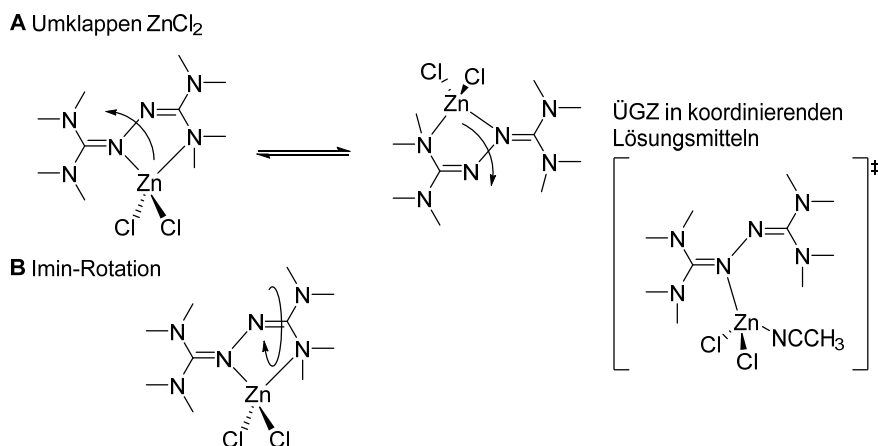


Abbildung 1-9: Aus der VT-NMR-Untersuchung postulierte Austauschmechanismen des **tmua**- ZnCl_2 -Komplexes.^[94] Es wurden zwei Mechanismen mit unterschiedlicher Kinetik beobachtet. In koordinierenden Lösungsmitteln wie MeCN laufen diese wahrscheinlich beschleunigt über die gezeigte Zwischenstufe ab.

Das Vorliegen zweier Koordinationsstellen am Liganden mit unterschiedlicher Stärke ist interessant für katalytische Prozesse, bei denen eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom stabilisiert werden muss, ohne dabei die Substrat-Anlagerung zu blockieren. Für den Komplex [**tmua**(ZnCl_2)] konnte katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisationskatalyse von Lactid nachgewiesen werden.^[100] Eine zweite Koordination auf der gegenüberliegenden Seite, konnte bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Neben einem zweikernigen Komplex wäre hier die Bildung einer Polymerstruktur denkbar.^[100]

Weitere Untersuchung der Zn/Co-Harnstoffazinkomplexe zeigten außerdem die Bildung von einfach über den Imin-Stickstoff koordinierten [**tmuaH**/**bdmeuaH**($\text{ZnCl}_3/\text{CoCl}_3$)]-Komplexen, in denen der Harnstoffazinligand protoniert vorliegt (siehe Abbildung 1-8: *Formales HCl-Addukt*).^[86,95] Deren Bildung wird bei der Umsetzung an Luft und chlorierten Lösungsmitteln beobachtet.

Daneben wurde für die Umsetzung des partiell alkylierten Harnstoffazins **iPrHua** mit ZnCl_2 ebenfalls der ungewöhnliche Chelat-Koordinationsmodus (Amin, Imin) festgestellt. Wobei eine Wasserstoffatom-Tautomerisierung vom vormaligen Amin-Stickstoff zum Imin-Stickstoff beobachtet wird (siehe Abbildung 1-8: *H-Tautomerisierung*).^[86] Die Umsetzung mit Boranen (9-Borabicyclo(3.3.1)nonan = 9-BBN) führt unter H-Abstraktion und Bildung von elementarem Wasserstoff zu einem zweikernigen Bora-heterozyklus (siehe Abbildung 1-8: *Koordination unter H-Abstraktion*).^[86]

Die niedrige Barriere für Ligand-Metall-Elektronentransferprozesse in Guanidin-Kupfer-Komplexen des GFA-/GFD-Typs und der daraus resultierenden Flexibilität der elektronischen Struktur,^[60,62,65,102-106] waren Anlass zur Untersuchung der Interaktion der redoxaktiven Harnstoffazinliganden in Verbindung mit Kupfer(II)-Salzen (CuX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[101] Für die Harnstoffazine **bdmeua** und **iPrHua** konnte nur die Oxidation des Liganden ohne Komplexbildung beobachtet werden. Die Komplexbildung von Cu^{II} gelingt mit dem Ligand **tmua** (siehe Abbildung 1-8: *Cu-Redoxkomplexchemie*). Die Komplexe lassen sich aus der Umsetzung von **tmua** und CuX_2 in THF erhalten, wobei diese nach Bildung als grüne Feststoffe ausfallen. Mittels der ESR-spektroskopischen Untersuchung im Festkörper, konnten die Komplexe eindeutig als Cu^{II} Komplexe mit reduziertem **tmua**-Liganden nachgewiesen werden.^[101]

In Lösung (CH_2Cl_2 und MeCN) zersetzen sich die Kupferkomplexe langsam (siehe Abbildung 1-10, Reaktionsweg **A1**, **A2**, **A3**, **B1**) unter Bildung einer roten Lösung. Es wird angenommen, dass der Prozess durch den intramolekularen Elektronentransfer vom elektronenreichen Harnstoffazinliganden zum Cu^{II} -Atom (Zwischenprodukt **1-2**) eingeleitet wird.^[101] Auf den Elektronentransfer folgt die Dekomplexierung (Reaktionsweg **B1**) und die Bildung des freien Radikalkations **tmua** $^{\bullet+}$ (Verbindung **1-3**) zusammen mit einem Cu^{I} -Gegenion. Die Verfolgung der Reaktion mittels UV/Vis- und ESR-Spektroskopie zeigte, dass die Zersetzungskinetik von der Polarität des Lösungsmittels und der Wahl der Halogenid-Coliganden abhängig ist.^[101] Im polaren Lösungsmittel MeCN erfolgt eine bessere Stabilisierung des ladungsseparierten Zustandes (**tmua** $^{\bullet+}[\text{CuCl}_2]$) als in unpolaren Lösungsmitteln, was zu einem langsameren Zerfall in CH_2Cl_2 führt. Für die Halogenid-Coliganden läuft der Zersetzungsprozess für den Bromido-Komplex schneller ab als für den Chlorido-Komplex. Nach dem HSAB-Konzept kann dies qualitativ über die Bevorzugung des härteren Cu^{II} -Atoms durch das härtere Chloridion bzw. die Bevorzugung des weicheren Cu^{I} -Atoms durch das weichere Bromidion verstanden werden.^[101]

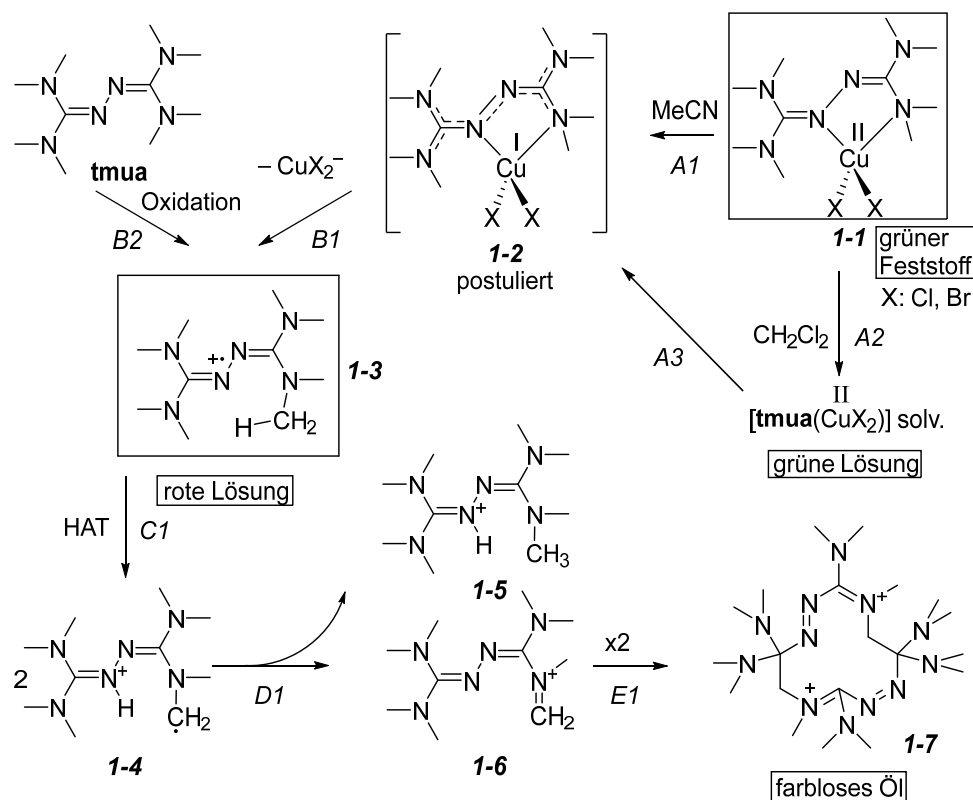
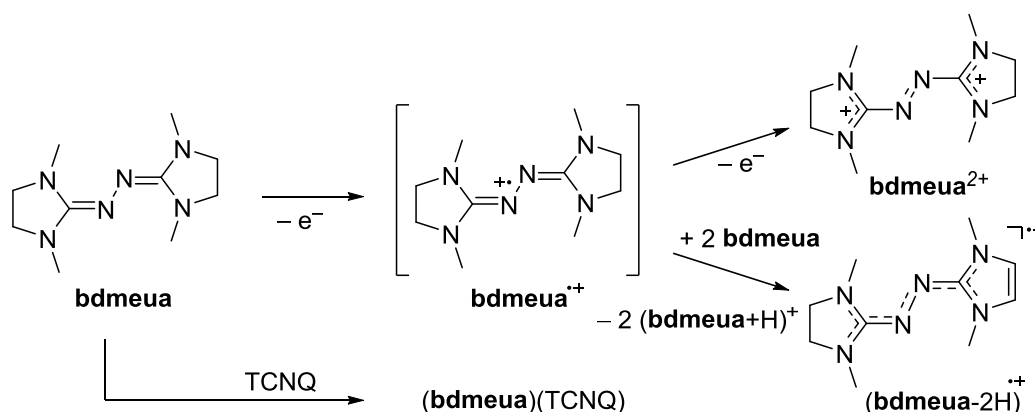


Abbildung 1-10: Für $[\text{tmua}(\text{CuX}_2)]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) beobachtete Folgereaktionen. Bedingt durch den intramolekularen Elektronentransfer im Komplex und der Instabilität von **tmua** $^{\bullet+}$ kommt es zur Dekoordination/Degradation des Harnstoffazins unter Bildung von diamagnetischen Folgeprodukten. Für die Abbaureaktion von **tmua** $^{\bullet+}$ konnte ein Hydrogen-Atom-Transfer (HAT) identifiziert werden.^[86,101]

Die weitere Beobachtung des Reaktionsgemisches zeigt zudem, dass das ESR-Signal von freiem **tmua** $^{\bullet+}$ schließlich verschwindet. Außerdem beobachtet man die Bildung eines farblosen Öls, welches in den Untersuchungen als Verbindung **1-7** identifiziert wurde. Auch für die präparative Oxidation von **tmua** mit Silbersalzen wird dieser Reaktionsverlauf beobachtet (Reaktionsweg **B2**). Für den Abbauprozess von **tmua** $^{\bullet+}$ wurde das Vorliegen einer

intermolekularen Wasserstoffatomübertragungsreaktion gefunden.^[86] Diese wurde als Wasserstoffatom-Transfer (engl. Hydrogen-Atom-Transfer kurz HAT) identifiziert.^[107] Hierbei wird von der Methylgruppe des Guanidins in **tmua**^{•+} ein Wasserstoffatom auf den Azinstickstoff (größte Spindichte an der NN-Einheit, Reaktionsweg **C1**) unter Bildung eines kohlenstoffzentrierten Radikals (Verbindung **1-4**) übertragen. Dies konnte über die Umsetzung mit TEMPO abgefangen und nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf reagiert das kohlenstoffzentrierte Radikal mit sich selbst (H⁺-Aufnahme/Abgabe) zu diamagnetischen Folgeprodukten (Verbindung **1-5** und **1-6**, Reaktionsweg **D1**). Der Wasserstoffverlust in Verbindung mit der Dimerisierung führt zur Bildung des zwölfgliedrigen Ringproduktes **1-7**.

Auch die für das Harnstoffazin **bdmeua** beobachteten Folgereaktionen nach dessen Oxidation wurden untersucht (Schema 1-12).^[101] Die Ein-Elektronen-Oxidation von **bdmeua** mit AgBF₄ wird vom formalen Wasserstoffverlust der Ethylengruppe im Rückgrat begleitet und führt zur Bildung von (**bdmeua-2H**)^{•+} als stabile Spezies. Die Isolierung von **bdmeua**^{•+} ist durch die Umsetzung mit TCNQ und Ausfällung als Charge-Transfer-Salz (**bdmeua**)(TCNQ) möglich. Weiterhin ist eine zweifache Oxidation von **bdmeua** unter Erhalt der Ethylenbrücke mit dem starken Oxidans NOBF₄ (Bildung von **bdmeua**²⁺) möglich. Auch die Komproportionierungsreaktion von **bdmeua**²⁺ und **bdmeua** führt zur Bildung der dehydrogenierten Spezies (**bdmeua-2H**)^{•+}.^[86]



Schema 1-12: Die Ein-Elektronen-Oxidation führt zu Bildung des instabilen **bdmeua**^{•+} welches unter formalem Wasserstoffverlust zu (**bdmeua-2H**)^{•+} weiterreagiert. Die Isolierung von **bdmeua**^{•+} gelingt nur durch Ausfällung mit TCNQ (Donor-Akzeptor-Salzbildung). Die doppelte Oxidation von **bdmeua** ist mit NOBF₄ möglich und führt zur Bildung des stabilen **bdmeua**²⁺.^[101]

Im Kontext der Koordinationchemie der Harnstoffazine sind außerdem kürzliche Arbeiten von Panda und Lahiri *et al.* mit dem redoxaktiven Azobis(benzothiazol) (**abbt**) in Kombination mit Ruthenium zu erwähnen.^[108-109] Bei Azobis(benzothiazol) handelt um ein zu den Harnstoffazinen strukturell ähnliches aber invers agierendes Redoxsystem. Durch eine teilweise Alkylierung der *N*-Funktionen im äußeren Azingerüst ergeben sich ebenfalls drei Oxidationsstufen (siehe Abbildung 1-11). Die neutrale Azoform (-N=N-), die einfach reduzierte anionische Azoform [-NN-]⁻ und die zweifach reduzierte Hydrazido-Form [-N-N-]²⁻.

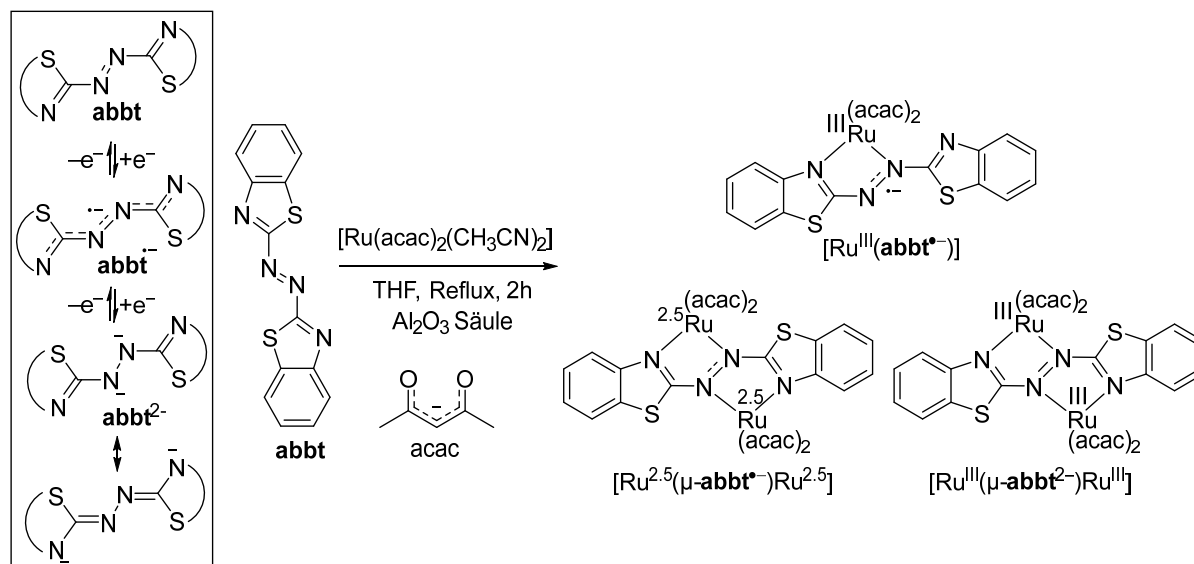
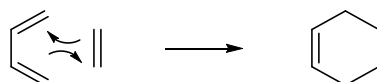


Abbildung 1-11: Redoxverhalten von Azobis(benzothiazol) (**abbt**) und von Panda und Lahiri *et al.* untersuchte Koordinationschemie von **abbt** mit Ruthenium.^[108] Die Ergebnisse zeigen die Bildung mehrerer stabiler Redoxisomere sowie das Vorliegen eines koordinationsinduzierten Metall-Ligand-Elektronentransfer.

Für die Umsetzung von **abbt** mit $\text{Ru}(\text{acac})_2$ (acac = Acetylacetonato) wurde die Bildung des mononuklearen Komplexes $[(\text{abbt})\text{Ru}(\text{acac})_2]$ und des dinuklearen Komplexes $[(\text{acac})_2\text{Ru}(\mu\text{-abbt})\text{-Ru}(\text{acac})_2]$ nachgewiesen.^[108] Die Untersuchungen zeigen, dass der mononukleare Komplex als $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{abbt})^{\bullet-}]$ vorliegt und damit die Koordination zu einem Metall-Ligand-Elektronentransfer führt. Für den dinuklearen Komplex wurde das Vorhandensein von zwei diskreten Redoxisomeren nachgewiesen. Zum einen das **abbt**-radikalverbrückte gemischtvalente $[\text{Ru}^{2.5}(\text{abbt})^{\bullet-}\text{-Ru}^{2.5}]$ -Isomer und zum anderen das iso-valente $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{abbt})^2\text{-Ru}^{\text{III}}]$ -Isomer mit dianionischer **abbt**-Brücke. Die Energiebarriere für die Umwandlung der zwei Redoxisomere scheint recht hoch zu sein, es wurden Hinweise auf ein valenztautomer Gleichgewicht zwischen den beiden Formen bei hohen Temperaturen ($>100^\circ\text{C}$) gefunden.^[108] Weiterhin wurde auch die elektronische Struktur der oxidierten Formen untersucht. In einer zweiten Arbeit wurde eine Steuerung der Ligandreduktion des mononuklearen Komplexes über den Coligandeneinfluss untersucht.^[109] Hierbei konnte für ungeladene bidentate Stickstoff-Coliganden, im Gegensatz zum anionischen Acetylacetonatoligand, gezeigt werden, dass diese nicht zu einem koordinationsinduzierten Metall-Ligand-Elektronentransfer führen (Ruthenium bleibt in der Oxidationsstufe +II erhalten). Dahingegen wurde eine von der π -Lewis-Acidität der neutralen Coliganden abhängige lösungsmittelinduzierte (EtOH) **abbt** Reduktion beobachtet.^[109]

1.6 Azo-Hetero-Diels-Alder-Reaktionen

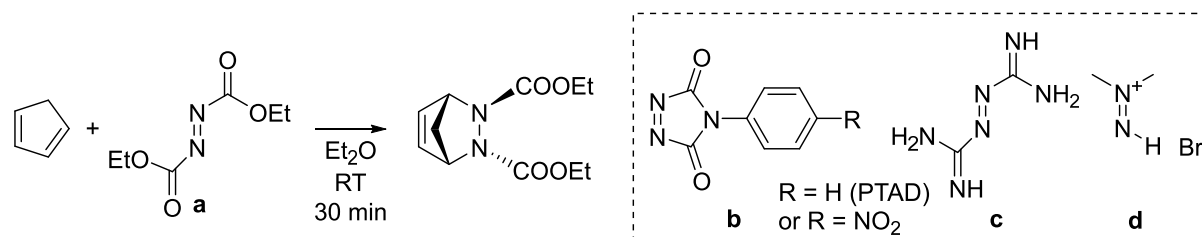
Cycloadditionsreaktionen gehören zu den elegantesten Kupplungsreaktionen in der organischen Chemie. Darunter ist die sogenannte Diels-Alder-Reaktion (DA) einer der bekanntesten dieser Art. Sie stellt eine [4+2] Cycloadditionsreaktion dar, bei der ein konjugiertes Dien (4π -Elektronen) mit einem Dienophil (2π -Elektronen), meist einem Alken oder Alkin, einen sechsgliedrigen Ring ausbildet.^[110-112] Dabei werden zwei neue kovalente Bindungen geformt. Benannt ist die Reaktion nach ihren Entdeckern Otto Diels und Kurt Alder, wobei sie für ihre Arbeiten 1950 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.



Schema 1-13: Schematisches Beispiel für die Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien (Dien) und Ethen (Dienophil).

Die große chemische Bedeutung der Reaktion wächst aus der Breite an möglichen Substraten und Bindungstypen (z.B. C-C, C-N, ...). DA-Reaktionen zeichnen sich durch ihre hohe Atomökonomie aus und ermöglichen es Ringsysteme mit hoher Stereo- und Regioselektivität zu bilden.^[113-115] Hetero-Diels-Alder-Reaktionen bei denen der aktive Teil der Dienophil oder Dien Komponente ein anderes Atom als Kohlenstoff trägt, führen in einem Schritt zu mehrfach-funktionalisierten Verbindungen.^[116-118] Sie sind damit essentielle synthetische Elemente um komplexe aromatische Systeme zu bauen. Einige DA-Reaktionen sind reversibel und ermöglichen die Freisetzung der Dienophil- und Dien-Komponenten. Die sogenannte Retro-Diels-Alder-Reaktion (rDA) kann beispielsweise thermisch^[119], photochemisch^[120-121] oder mechanochemisch^[122] induziert werden.

Die Verwendung einer Azoverbindung als Dienophil markierte den Beginn der DA-Reaktion. Im Jahr 1925 berichteten Diels *et al.* über die Reaktion zwischen Cyclopentadien und Ethylazodicarboxylat (**a**) (siehe Schema 1-14).^[123] Die Reaktion führt zu Bildung eines verbrückten heterozyklischen Sechsrings. Daneben existieren einige weitere Azo-Dienophile (siehe Schema 1-14).^[116,124-125] Die bekanntesten Vertreter sind Verbindungen auf 4-phenyl-1,2,4-Triazolone-3,5-dion-(PTAD)-Basis (**b**).^[126-127] Außerdem sind auch die Verbindungen Azobisformamidin^[128] (**c**) und Dimethyldiazonium-bromid^[129-130] (**d**) bekannt. Deren Einsatz ist allerdings aufgrund der hohen Reaktivität und Instabilität sowie der Anfälligkeit der DA-Produkte für Folgereaktionen, erschwert.^[129-131]

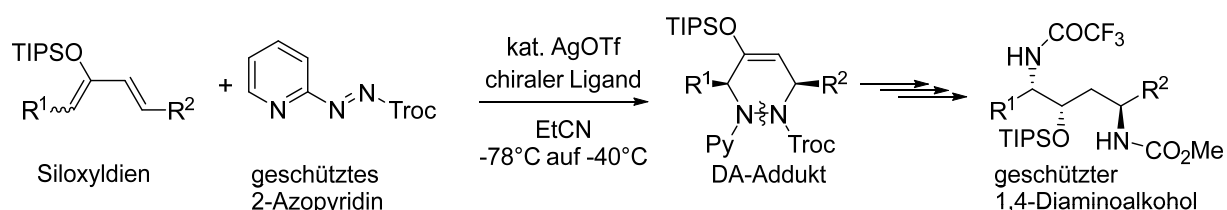


Schema 1-14: Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Ethylazodicarboxylat (**a**) mit Cyclopentadien und weitere ausgewählte Azo-Dienophile (**b-d**).^[132]

Im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf Wechselwirken das HOMO des Diens mit dem LUMO des Dienophils.^[133] Dies führt zur

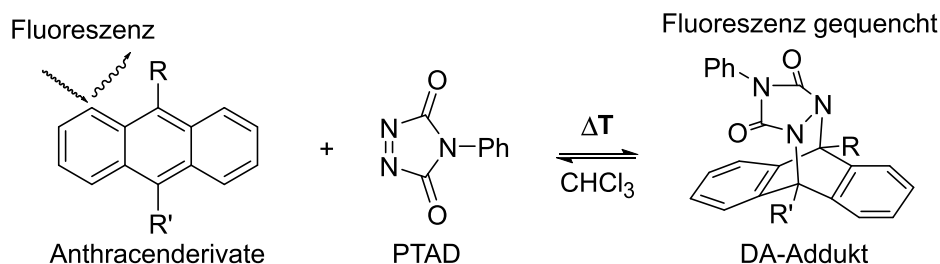
Ausbildung der neuen chemischen Bindungen. Entsprechend sind elektronenarme Dienophile und elektronenreiche Diene besonders gut geeignet. Der schon elektronenarme Charakter in Azo-Dienophilen kann durch Induktions- oder Resonanzeffekte verstärkt werden, was zu einer höheren Reaktivität in einer DA-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf führt.^[134] Somit ist die Reaktivitätsreihenfolge der in Schema 1-14 gezeigten Dienophile $d > b > a > c$. Verbindung d stellt das reaktivste Dienophil dar, da es eine formal positive Ladung im NN-Gerüst trägt.^[116,132] Daneben weisen cis-Azo-Dienophile wie PTAD eine höhere Reaktivität als trans-Azo-Dienophile (z. B. a) auf.^[135] Dies ist teilweise auf die geringere sterische Hinderung gegenüber Dienen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen zurückzuführen.^[116] Mit zunehmendem Elektronendefizit des Azo-Dienophils können jedoch auch Redoxreaktionen mit der DA-Reaktion konkurrieren.^[116,124-125]

Ein interessantes Beispiel für die Verwendung von Azo-Dienophilen und der weiteren Transformation der gebildeten DA-Produkte stellt die von Kawasaki und Yamamoto beschriebene Reaktionsfolge dar.^[115] Die Autoren zeigen die effektive Darstellung von chiralen 1,4-Diaminoalkoholen welche pharmazeutisch relevante Bausteine darstellen. Deren Strukturmotiv findet sich beispielsweise in HIV-Proteaseinhibitoren wieder.^[136] Die Synthese erfolgt dabei über eine katalytische regio- und enantioselective Azo-Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 2-Azopyridin mit Siloxydienen (siehe Schema 1-15). Durch die reduktive Spaltung der N–N-Bindung der DA-Zwischenprodukte mittels SmI_2 werden diese im letzten Schritt in chirale 1,4-Diaminoalkohole überführt.



Schema 1-15: Katalytische enantioselective Azo-Hetero-Diels-Alder-Reaktion und Spaltung der DA-Addukte zur Bildung von chiralen 1,4-Diaminoalkoholen.^[115] Die weitere Transformation der DA-Addukte erfolgt in mehreren Schritten. Erläuterung der Schutzgruppen: 2,2,2-Trichloroethoxycarbonyl (Troc), Triisopropylsilyl (TIPS).

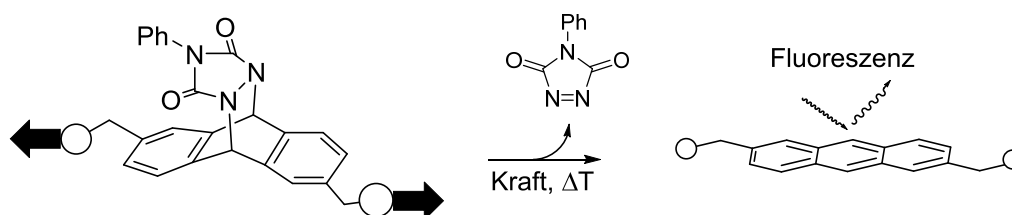
Die Manipulation der Diels-Alder-Reaktion unter Variation der physikochemischen Eigenschaften ist besonders für das Design zukünftiger funktioneller Materialien interessant.^[137] Lehn *et al.* zeigen das Vorliegen eines bei Raumtemperatur reversiblen DA-Gleichgewichtes für die DA-Reaktion von PTAD mit Anthracenderivaten (siehe Schema 1-16).^[119]



Schema 1-16: Temperaturabhängiges Diels-Alder(DA)-Gleichgewicht zwischen Anthracenderivaten und dem Azo-Dienophil PTAD.^[119] Das DA-Gleichgewicht ist in einem kleinen Temperaturbereich nahe Raumtemperatur steuerbar. Die dynamische DA-Reaktion übt eine Temperaturkontrolle auf die Fluoreszenz des Systems aus.

Die gebildeten Addukte zeigen einen reversiblen Komponentenaustausch und können als dynamische Substanzbibliotheken von Cycloadditionsaddukten verstanden werden.^[138] Außerdem erlaubt die temperaturabhängige Beeinflussung des Gleichgewichts die Modulation der Fluoreszenzeigenschaften der Anthracenkomponenten nahe Raumtemperatur. Das System stellt somit ein einfaches Beispiel für einen optodynamischen Fluoreszenzschalter dar, der durch einen thermischen Auslöser betätigt werden kann.^[137]

Daneben zeigen Craig *et al.* eine *flex*-aktivierte Retro-Diels-Alder-Reaktion, die die Freisetzung eines chemischen Signals als Reaktion auf eine vollständig reversible makroskopische Verformung darstellt.^[122] Ein funktionelles Diels-Alder-Addukt von Anthracen und PTAD welches in ein elastomeres Netzwerk eingebaut ist, zeigt bei einer Verformung die Aktivierung von kovalenten Bindungen. Hierdurch wird also mechanisch induziert die Dien-Komponente (Anthracen) freigesetzt, dessen Fluoreszenz als Antwort beobachtet werden kann.



Schema 1-17: Das funktionelle Diels-Alder-Addukt von Anthracen und PTAD ist in ein elastomeres PDMS (Poly(dimethylsiloxan))-Netzwerk eingebettet.^[122] Mechanische Spannung beschleunigt die *flex*-aktivierte Retro-Diels-Alder-Reaktion und lässt so die Fluoreszenz von Anthracen beobachten.

1.7 Diamino- und Bisguanidinosubstituierte Benzole und Erweiterung des Acensystems

Eine weitere redoxaktive Verbindungsklasse stellen amino-substituierte Aromaten dar. Ein intensiv untersuchtes System ist hierbei das leicht oxidierbare *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (**TMPD**) das 1879 von Wurster untersucht wurde (siehe Abbildung 1-12).^[139] Dieses stellt ein zweistufiges Redoxsystem dar, die Ein-Elektronen-Oxidation führt zur Bildung des intensiv gefärbten blauviolettten Semichinondiimin-Radikalkations (bekannt auch als Wurster-Blau), die zweite Ein-Elektronen-Oxidation zum farblosen Chinondiimin-Dikation.^[140] Das Semichinondiimin-Radikalkation besitzt eine außergewöhnlich hohe Lebensdauer die auf seine Mesomeriestabilisierung zurückzuführen ist.^[140] Daneben haben sich Himmel *et al.* kürzlich mit 1,4-Bisguanidino-substituierten Benzolen beschäftigt (siehe Abbildung 1-12).^[141] In den Fällen von **GFA1** und **GFA2** beobachtet man im Cyclovoltammetrie(CV)-Experiment lediglich einen reversiblen Redoxvorgang (nicht trennbare/auflösbare zwei-Elektronen-oxidation), die Zyklisierung der Guanidinosubstituenten im Rückgrat führt zu einer Auftrennung der Redoxvorgänge im CV-Experiment. In allen Fällen lässt sich jedoch das Vorliegen der radikalischen Semichinon-Form und damit des zweistufigen Redoxverhaltens durch die Komproportionierungsreaktion der reduzierten und zweifach oxidierten Form (1:1 Mischung) im UV-Vis und ESR-Experiment nachweisen.

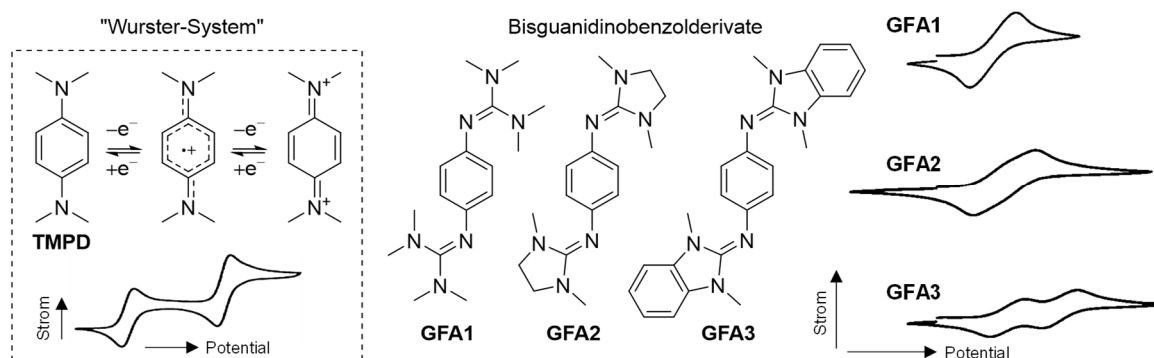


Abbildung 1-12: Links: Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (**TMPD**) als Beispiel für ein zweistufiges Wurster-Redoxsystem und schematische Darstellung des Redoxverhaltens im CV-Experiment.^[142] Mitte: Vom Redoxverhalten ähnliche Bisguanidinobenzolderivate (**GFA**). Rechts: Schematische Darstellung des Redoxverhaltens von **GFA1-3** im CV-Experiment.^[141] Die Radikalzwischenstufe konnte für alle **GFA** nachgewiesen werden.

Eine solche „Potentialkompression“ also eine geringe Potentialdifferenz ΔE zwischen der ersten und zweiten Ein-Elektronen-Abgabe zeigt, dass die Verbindung instabil gegenüber Disproportionierung ist.^[143-144] Neben einer möglichen geringen Resonanzstabilisierung der einfach oxidierten Form, stellt oft auch die bessere Stabilisierung der höher geladenen, zweifach oxidierten Form durch Anionen oder Lösungsmittelmoleküle ein zu berücksichtigender Faktor dar.^[145] Weiterhin können strukturelle Änderungen des Moleküls nach der Abgabe des ersten Elektrons zu einer erleichterten Abgabe des zweiten Elektrons führen, wodurch $\Delta E < 0$ und damit eine sogenannte „Potentialinversion“ vorliegt.^[144-146] In solchen Fällen ist das entstehende Radikalkation nicht stabil, die Abgabe beider Elektronen findet in einem konzertierten Schritt statt.^[144] Entsprechend stellt dies den Übergang eines zweistufigen Ein-Elektronen-Redoxsystems zu einem einstufigen Zwei-Elektronen-Redoxsystem dar.

Diesbezüglich sind außerdem die Untersuchungen von Ito *et al.* zu erwähnen. In den Arbeiten wurde der Einfluss einer Vergrößerung des Benzolrings in der Mitte der Aminoeinheiten beim TMPD durch seitlich kata-kondensierte Benzolringe untersucht (vgl. Abbildung 1-13).^[147-149] Entsprechend wurden Anthracen, Tetracen und Pentacenderivate mit unterschiedlichen Aminosubstituenten untersucht. Die Aminosubstituenten unterscheiden sich dabei unter anderem in ihrer Orbitalinteraktion mit dem Acengerüst. Die Autoren zeigen einen elektrostrukturellen Zusammenhang des Redoxverhaltens. Beispielsweise wurde für das Tetracenderivat mit Bis-Dimethylaminosubstituenten (siehe Abbildung 1-13) das Vorliegen eines quasireversiblen Zwei-Elektronen-Redoxprozesses beobachtet (keine Hinweise auf radikalische Zwischenstufe).^[147] Die Zwei-Elektronen-Oxidation führt DFT-Rechnungen nach zu einem starken, schmetterlingsartigen Abwinkeln des Acengerüsts und bedingt eine geringere Reversibilität des Redoxprozesses.^[147] Dagegen wurde für das Tetracenderivat mit *N,N*-Bis-Dianisylaminosubstituenten, welche eine Ausdehnung des π -Acensystems ermöglichen, eine erhöhte Reversibilität des Redoxprozesses festgestellt. Das Vorliegen der radikalischen Zwischenstufe wurde im ESR-Experiment und über *differential pulse voltammetry* (DPV) nachgewiesen.^[147] DFT-Rechnungen zeigen für die zweifach oxidierte Form eine geringe Abwinkelung des Acensystems im Vergleich zum Bis-Dimethylaminotetracenderivat. Entsprechend führt die Orbitalinteraktion zur erhöhten Retention in Richtung eines planaren Acengerüsts, das wiederum die Reversibilität der Redoxvorgänge sowie den Erhalt des zweistufigen Redoxsystems unterstützt.^[147] DFT-Rechnungen finden nur im Fall der Anthracenderivate einen Erhalt der komplett planaren Struktur nach der Oxidation.^[148] Bei den Pentacenderivaten zeigen die theoretischen Studien ebenfalls ein leichtes Abwinkeln der Aceneinheit.^[147]

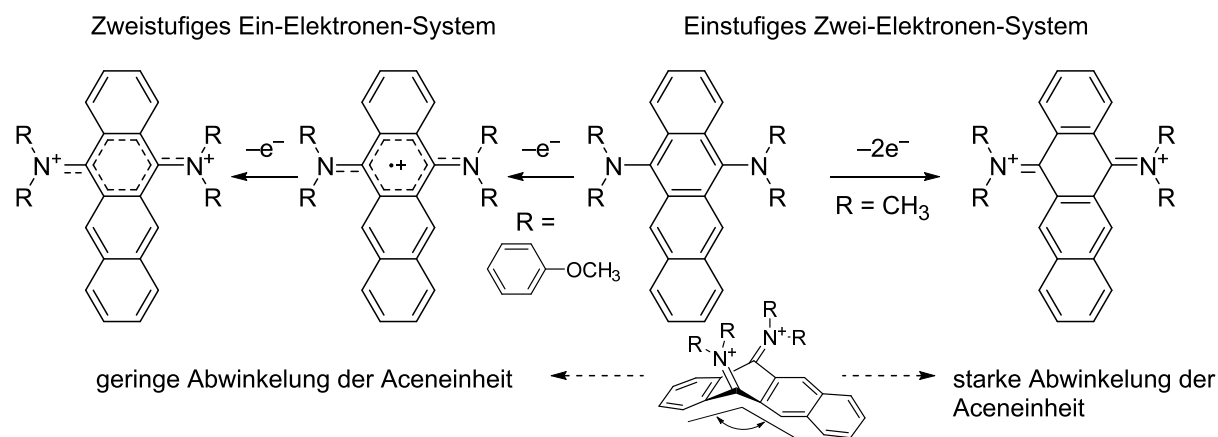


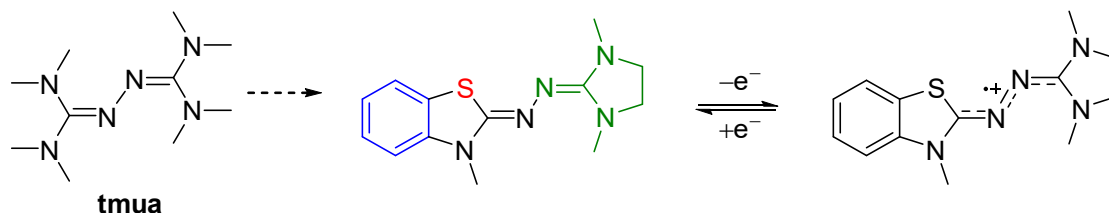
Abbildung 1-13: Durch Ito *et al.* untersuchter Einfluss auf das Redoxverhalten bei Erweiterung des Benzolrings in TMPD durch seitlich kata-kondensierte Benzolringe.^[147] Elektrostruktureller Einfluss auf das Redoxverhalten am Beispiel der Untersuchungen der 5,12-Diaminotetracenderivate.^[147]

Forschungsfrage und Zielsetzung

Wie im einleitenden Kapitel dieser Arbeit dargelegt wurde, bietet die naturinspirierte Verwendung von redoxaktiven Liganden in Kombination mit späten 3d-Übergangsmetallen ein großes Potential für neuartige Reaktivitäten. Gleichzeitig bieten Liganden auf Guanidinbasis einen interessanten neuen Ansatz zu klassischen Ligand-Systemen. Die hohe Lewis-Basizität sowie hoher Elektronenreichtum, thermische und chemische Stabilität und das Vorhandensein mehrere N-basischer Funktionen mit unterschiedlicher Lewis-Basizität stellen besondere Merkmale der Guanidine dar. Gleichzeitig sind sie in der Lage, positive Ladungen, sei es durch Protonierung oder Oxidation, zu stabilisieren. Dabei wurde gezeigt, dass die Redoxfähigkeit durch bestimmte Substitutionsmuster, welche in den GFA, GFD und Harnstoffazinen realisiert sind, erreicht werden kann. Der Einsatz von Harnstoffazinen als Liganden ist noch nicht etabliert, gerade auch weil Zersetzungsprozesse (u.a. HAT) der oxidierten Formen einer stabilen Koordination entgegenstehen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten deshalb folgende Fragestellungen untersucht werden:

Kann durch Modifikation des Harnstoffazingerüsts, unter Erhalt des zweistufigen Redoxverhaltens, eine stabile Koordination in Komplexen erreicht werden? Sind diese Komplexe auch in mehreren Oxidationsstufen stabil bzw. welche besonderen Eigenschaften zeigen die Oxidationsstufen der Harnstoffazine und der Komplexe?

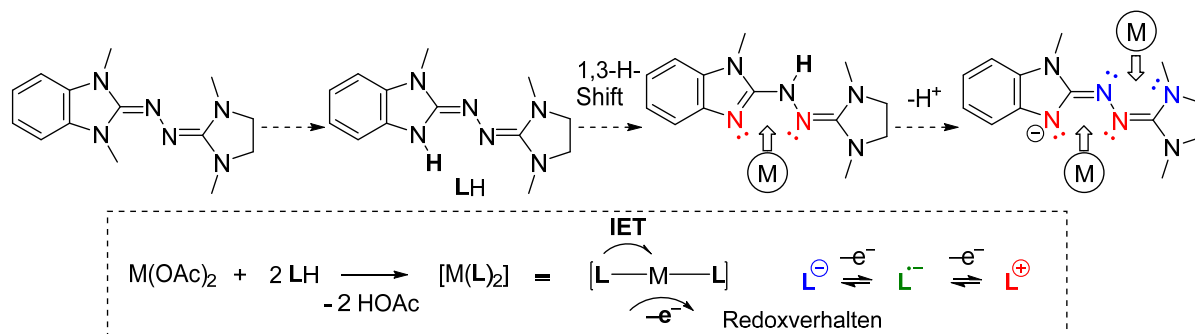
Dafür wurden zwei Ansätze gewählt: Zum einen wurden neue und bereits bekannte Harnstoffazinvertreter, die einen **kondensierten Aromaten** im Rückgrat aufweisen, untersucht (siehe Schema 2-1). Auch wurde eine Anpassung des Redoxpotentials und der Lewis-basischen Eigenschaften durch die **unsymmetrische Substitution** und Einführung von weiteren **Heteroatomen** untersucht.



Schema 2-1: Strukturelle Modifikation der Harnstoffazine zur Stabilisierung der Radikalstufen und Variation der Redox Eigenschaften. Bisher untersuchte Harnstoffazine wie **tmua** sind nach der Oxidation instabil, dies steht einer Verwendung als redoxaktive Liganden entgegen.

Zum anderen wurde der Einfluss einer noch vorhandenen **N-H-Funktion**, also einer partiellen Alkylierung, auf das Harnstoffazingerüst und die koordinativen Eigenschaften untersucht (siehe Schema 2-2). Daraus wird eine Verbesserung der koordinativen Eigenschaften unter anderem durch die Möglichkeit einer anionischen Bindungsstelle erwartet. Dies sollte auch für die

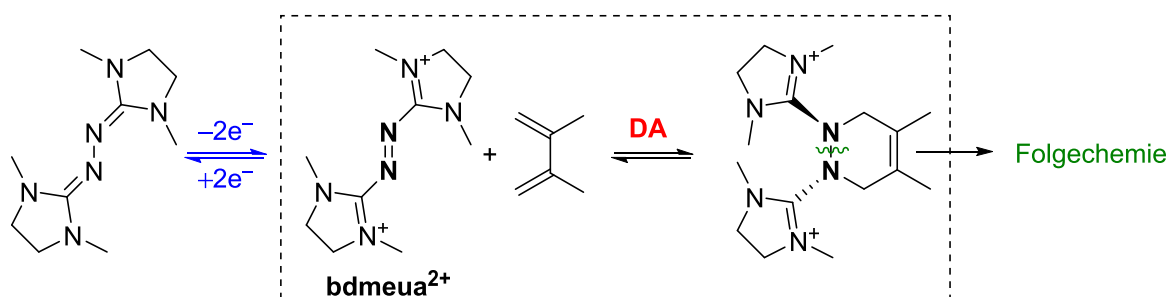
Herstellung von homoleptischen $[M(L)_2]$ -Komplexen (mit $M = Zn, Cu, Co$) genutzt werden, wobei so basische Coliganden am Metall unter Deprotonierung der Harnstoffazinliganden verdrängt werden können. In $[M(L)_2]$ -Komplexen und für deren Oxidationsstufen sind besondere Wechselwirkung zwischen den redoxaktiven Liganden untereinander und mit dem Metallatom zu erwarten (siehe Schema 2-2).



Schema 2-2: Konzipierung von partiell alkylierten Harnstoffazinen zur Verbesserung der koordinativen Eigenschaften sowie zur Bildung von homoleptischen $[M(L)_2]$ -Komplexen ($M = Zn, Cu, Co$).

Für beide Ansätze war zunächst die Untersuchung der Stabilität und Eigenschaften der Harnstoffazine und ihrer Oxidationsstufen entscheidend.

Mit der Untersuchung der Oxidationsstufen der Harnstoffazine kam im Laufe der Arbeit bedingt durch die strukturelle Ähnlichkeit der zweifach oxidierten Formen (z.B. **bdmeua**²⁺) zu **Azo-Dienophilen**, die Frage nach der Reaktivität dieser in **Hetero-Diels-Alder-Reaktionen** auf (siehe Schema 2-3). Dies wird im späteren Verlauf demonstriert, wobei vom **Redoxverhalten** und dem Substitutionsmuster der Harnstoffazine herrührend, einige Besonderheiten der geladenen **Diels-Alder-Produkte** gezeigt werden.



Schema 2-3: Überlegungen zur Reaktivität von zweifach oxidierten Harnstoffazinen als geladene Azo-Dienophile in Diels-Alder(DA)-Reaktionen.

3.1 Harnstoffazinderivate mit aromatischem Rückgrat

Im Folgenden werden die Synthese und die Eigenschaften von neuartigen Harnstoffazinderivaten beschrieben und diese mit bereits bekannten Vertretern verglichen.

Zunächst werden symmetrische und unsymmetrische peralkylierte Harnstoffazine behandelt, bei denen der Aminstickstoff auch teilweise durch Schwefel substituiert ist. Außerdem weisen die untersuchten Azine im Rückgrat mindestens einen kondensierten aromatischen Sechsring auf. Dieser soll die Stabilität der Radikalstufe erhöhen. Aus vorherigen Arbeiten in der Arbeitsgruppe Himmel ist bekannt, dass für solche Vertreter ohne entsprechende Modifikation Zersetzungsprozesse bzw. Folgereaktionen auftreten. Anschließend werden deren Merkmale beschrieben und die koordinativen Eigenschaften untersucht, sowie die Anwendung in einer schaltbaren elektrochromen Testzelle demonstriert.

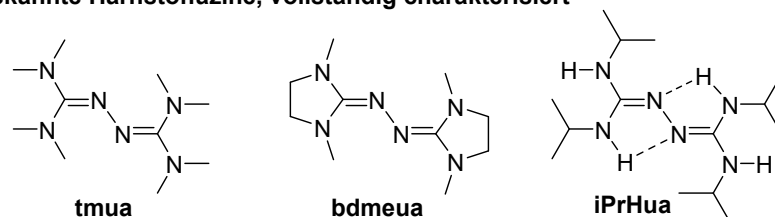
Im zweiten Teil werden die Synthese und Eigenschaften von unsymmetrischen partiell alkylierten Harnstoffazinen beschrieben. Diese weisen somit noch eine N-H-Funktion auf. Deren Verwendung als Liganden wird in den folgenden Kapiteln gezeigt.

3.1.1 Peralkylierte Harnstoffazinderivate

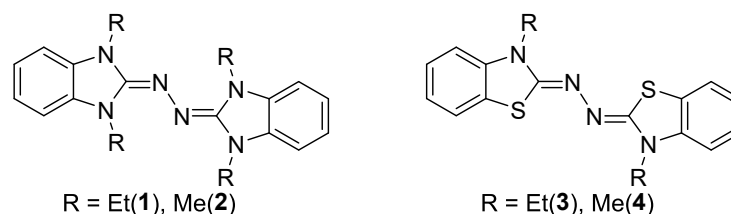
3.1.1.1 Synthese und Struktur der reduzierten Formen

Abbildung 3-1 zeigt eine Übersicht bisher bekannter und neuer Verbindungen. Es wurden symmetrische als auch unsymmetrische Vertreter untersucht, sowie solche in denen eine N-Alkylgruppe der Guanidin-Amin-Einheit durch einen Schwefel ersetzt wurde. Die Einführung von Schwefel schafft einen weichen Lewis-basischen-Donor und ändert zudem die Redoxeigenschaften des Harnstoffazinderivats.

bekannte Harnstoffazine, vollständig charakterisiert



bekannte Harnstoffazine, teilweise charakterisiert



neue Harnstoffazine

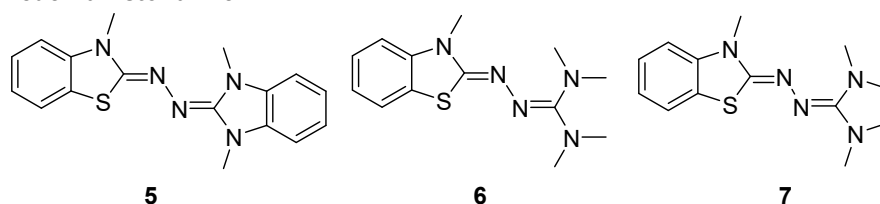
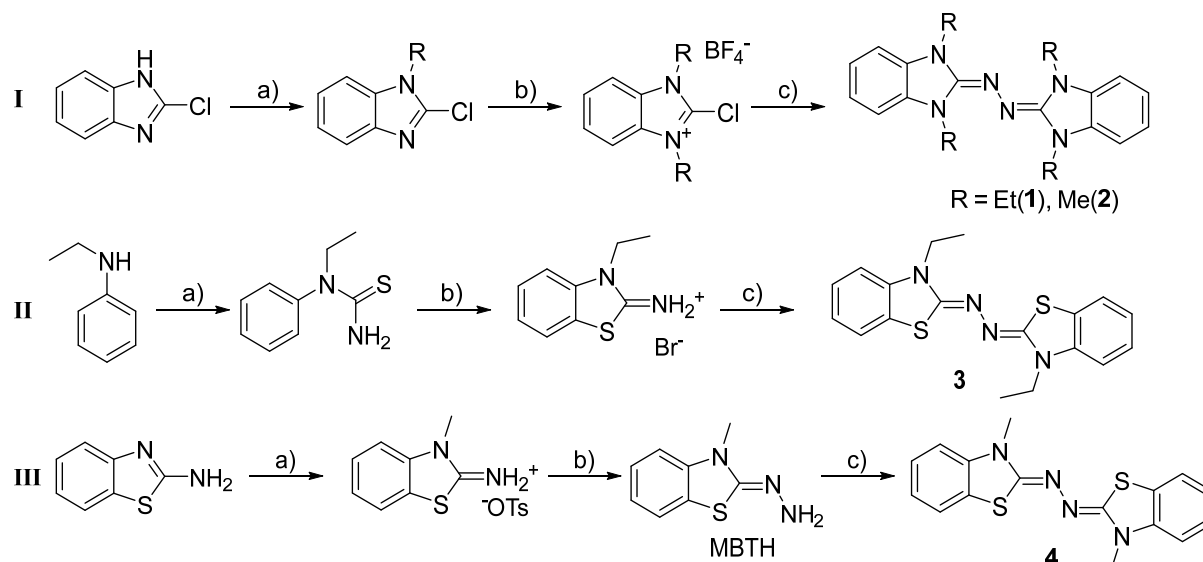


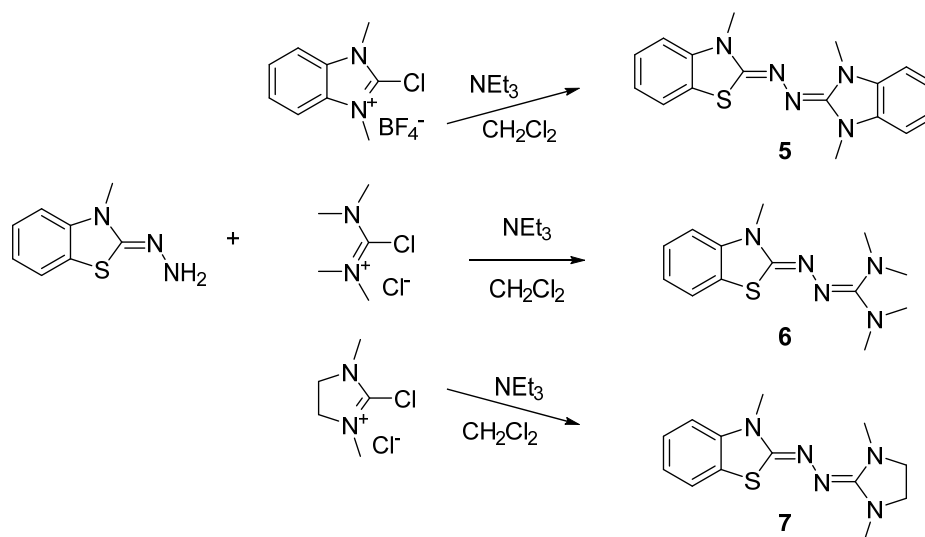
Abbildung 3-1: Übersicht der in diesem Kapitel behandelten bekannten und neuen Harnstoffazinderivate.^[150]

Die Synthese der symmetrischen Harnstoffazine **1** und **2** bzw. der Thioharnstoffazine **3** und **4** wurde in vorherigen Arbeiten bereits teilweise beschrieben.^[87,99,151-152] Die Darstellung der genannten Verbindungen ist in Schema 3-1 gezeigt und erfolgte aus den entsprechenden Chloroformamidiniumsalzen (*Vilsmeier*-Salz) in Gegenwart von Triethylamin bzw. des Isothiouoniumsalzes mit Hydrazinhydrat (**1**, **2**, **3**). Die Chloroformamidinium-Vorläuferverbindungen wurden in einer zwei-stufigen Synthese aus 2-Chlorobenzimidazol durch Reaktion mit Alkyljodiden und Meerwein-Salzen dargestellt. Die direkte Synthese durch Aktivierung entsprechender alkylierter Harnstoffe mittels Oxalylchlorid, $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$ oder Phosgen führt bei den Benzimidazol-Derivaten nur zu geringen Ausbeuten.^[99] Aufgrund der niedrigen Ausbeuten bei der Bildung von **3** durch Reaktion mit Hydrazinhydrat wurde zur Darstellung der methylierten Variante **4** die Umsetzung von 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon (MBTH) mit 3-Methylbenzothiazolium-tosylat in Pyridin durchgeführt (Schema 3-1).^[152] **4** konnte so in guter Ausbeute (84%) erhalten werden. MBTH wurde zunächst nach leichter Modifizierung einer literaturbekannten Synthese dargestellt,^[152] für zukünftige Reaktionen wurde teilweise auch das käuflich erwerbbares MBTH-Hydrochlorid verwendet.



Schema 3-1: Synthese symmetrischer Harnstoffazinderivate.^[150] Reaktionsbedingungen: **I** (a) NaH, RI, DMF; (b) $[R_3O][BF_4]$, 1,2-Dichloroethan; (c) N_2H_5OH , NEt_3 , CH_2Cl_2 , Ausbeute 28%/78% (R = Me/Et); **II** (a) KSCN, HCl_{aq} ; (b) Br_2 , CH_3Cl ; (c) N_2H_5OH , EtOH Ausbeute 28%; **III** (a) MeOTs, Toluol; (b) N_2H_5OH , EtOH/ H_2O ; (c) 3-Methylbenzo[d]thiazolium(OTs), Pyridin, Ausbeute 84%.

Ausgehend von MBTH lassen sich durch die Umsetzung mit aktivierten Harnstoffen in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase auch Harnstoffazinderivate synthetisieren, welche eine unsymmetrische Struktur aufweisen. Dies ermöglicht leicht eine große chemische und damit auch elektronische Diversität. Hierüber wurden die in Schema 3-2 gezeigten neuen Harnstoffazinderivate **5**, **6** und **7** synthetisiert.



Schema 3-2: Darstellung unsymmetrischer Harnstoffazinderivate über die Hydrazonroute mit MBTH. Ausbeuten: **5** 90%, **6** 81%, **7** 95%.

Die Verbindungen **1-4** sind bereits früh durch Hünig *et al.* beschrieben worden.^[87-90] In Anbetracht der damaligen analytischen Möglichkeiten fehlte jedoch bis dato die strukturelle Charakterisierung der unterschiedlichen Oxidationsstufen sowie NMR-spektroskopische Daten und eine Eruierung der elektronischen Struktur mithilfe quantenchemischer Rechnungen. Zudem wurde die Reaktivität der Oxidationsstufen dieser Vertreter nicht weiter untersucht. Außerdem wurden diese Vertreter mit aromatischem Rückgrat bisher nicht auf ihr Koordinationsverhalten hin untersucht.

Die Verbindungen **1-5** stellen farblose bis leicht gelbliche Feststoffe dar und konnten allesamt, mittels Kristallstrukturanalyse, charakterisiert werden (siehe Abbildung 3-2 und Tabelle 3-1).^[150] Bei Verbindungen **6** handelt es sich um ein hochviskoses Öl. Der strukturelle Nachweis erfolgte über dessen Dihydrochlorid $(\mathbf{6}+2\text{H})\text{Cl}_2$. Verbindung **7** wurde nur in der zweifach oxidierten Form strukturell charakterisiert (siehe späterer Verlauf).

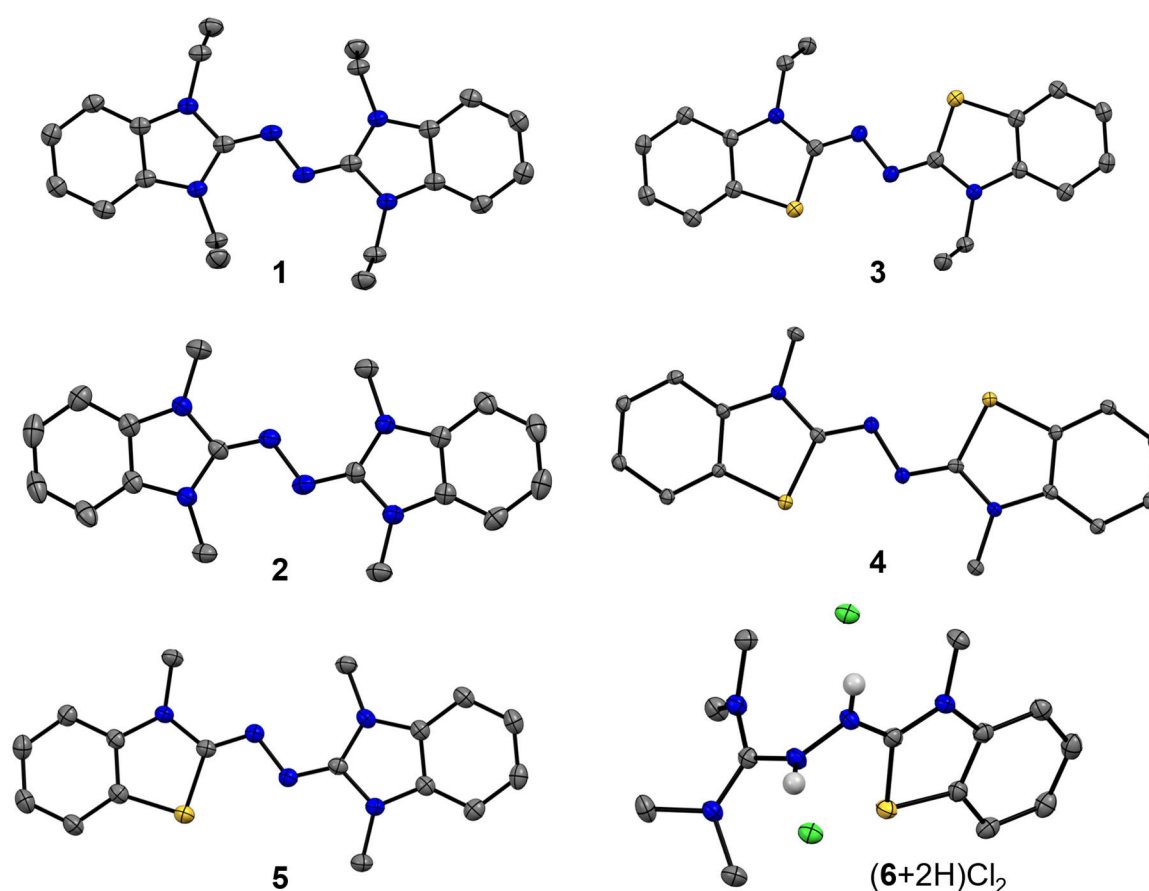


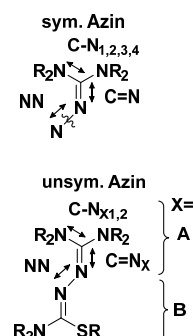
Abbildung 3-2: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Moleküle **1-5** und der protonierte Form $(\mathbf{6}+2\text{H})\text{Cl}_2$.^[150] Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, S-gelb, Cl-grün, H-weiß. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 3-1.

In allen Fällen beobachtet man für die Verbindungen **1-5** mit Bezug auf die Harnstoffazin-Ebene annähernd planare Moleküle, wobei die N–N-Bindungslänge im Vergleich zu den nicht-aromatischen symmetrischen Vertretern (**bdmeua**, **tmua**, **iPrHua**) minimal verkürzt ist. Das Ersetzen je einer N-Alkyl-Gruppe durch Schwefel führt ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung der N–N-Bindungslänge.

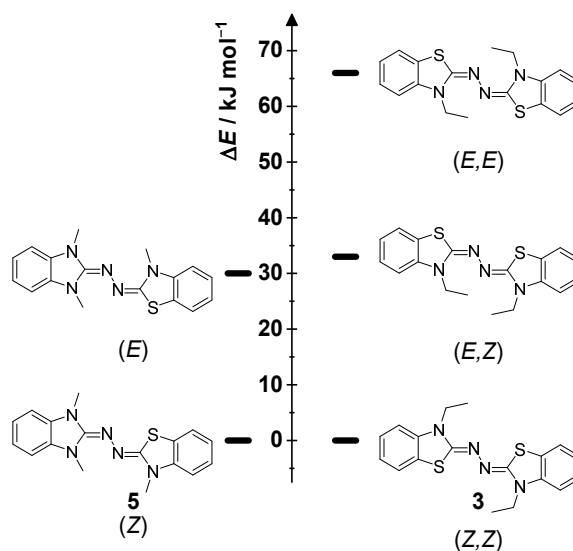
Tabelle 3-1: Ausgewählte experimentell Bindungslängen (Å) der untersuchten und bekannten Harnstoffazin-vertreter.^[95] Für eine Verbindungsübersicht vergleiche Abbildung 3-1.

Azin	C=N	C=N	NN	C-N1	C-N2	C-N3	C-N4
tmeua	1.306(2)	1.306(2)	1.415(2)	1.371(2)	1.403(2)	1.371(2)	1.403(2)
bdmeua	1.296(1)	1.296(1)	1.416(1)	1.394(1)	1.398(1)	1.394(1)	1.398(1)
⁴PrHua	1.295(1)	1.295(1)	1.427(2)	1.374(1)	1.403(1)	1.374(1)	1.403(1)
1	1.295(2)	1.295(2)	1.407(2)	1.400(2)	1.392(2)	1.400(2)	1.392(2)
2^a	1.301(2)	1.300(2)	1.407(2)	1.394(2)	1.386(2)	1.391(2)	1.393(1)
	C=N	C=N	NN	C-N	C-S	C-N	C-S
3	1.238(2)	1.238(2)	1.409(2)	1.381(2)	1.768(1)	1.381(2)	1.768(1)
4	1.290(3)	1.295(3)	1.402(2)	1.375(3)	1.765(3)	1.375(3)	1.761(2)
	C=N _A	C=N _B	NN	C-N _{A1}	C-N _{A2}	C-N _B	C-S
5	1.296(2)	1.286(2)	1.413(2)	1.396(2)	1.391(2)	1.381(2)	1.767(2)
(6+2H)Cl₂	1.364(2)	1.330(2)	1.389(2)	1.336(2)	1.331(2)	1.328(2)	1.729(2)

^aDie asymmetrische Einheit enthält zwei leicht verschiedene Moleküle mit geringen Unterschieden in den Bindungslängen, die Werte eines Isomers sind angegeben.



Im Prinzip würde eine Imin-Isomerisierung (*E/Z*-Isomerie) zu unterschiedlichen Isomeren bei den unsymmetrischen Azinen **5-7** (zwei unterschiedliche Isomere) und **3/4** (drei unterschiedliche Isomere) führen. DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) für **3** und **5** zeigen, dass sich deren Energien um mindestens 30 kJ·mol⁻¹ voneinander unterscheiden (siehe Abbildung 3-3).

Abbildung 3-3: Relative Energien der Isomere von **5** (links) und **3** (rechts) aus B3LYP+D3/def2-TZVP Rechnungen.^[150]

Tatsächlich ließ sich im Festkörper ausschließlich das energetisch niedrigste Isomer beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ von **5** beobachtet man zudem drei Signale für drei nicht-äquivalente Methylgruppen, was zusätzlich die Präsenz eines einzigen Isomers in Lösung unterstützt. Weiterhin beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum von **1** und **2** zwei Signal-Sets für die Ethyl bzw. Methylgruppen. Auch hier lässt sich also schlussfolgern, dass wahrscheinlich

nur ein Isomer in Lösung vorhanden ist. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung bei variabler Temperatur in DMF-d_7 zeigte keine Anzeichen der Koaleszenz bei höheren Temperaturen. Gleichbedeutend findet wahrscheinlich keine Isomerisierung im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C statt (siehe Abbildung 3-4).

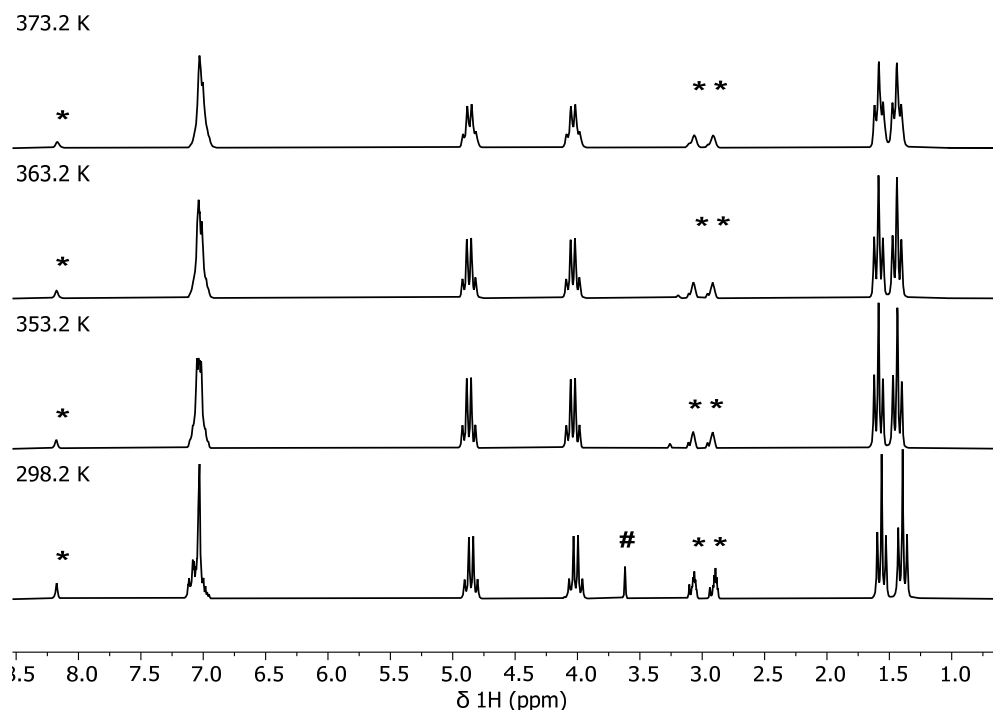
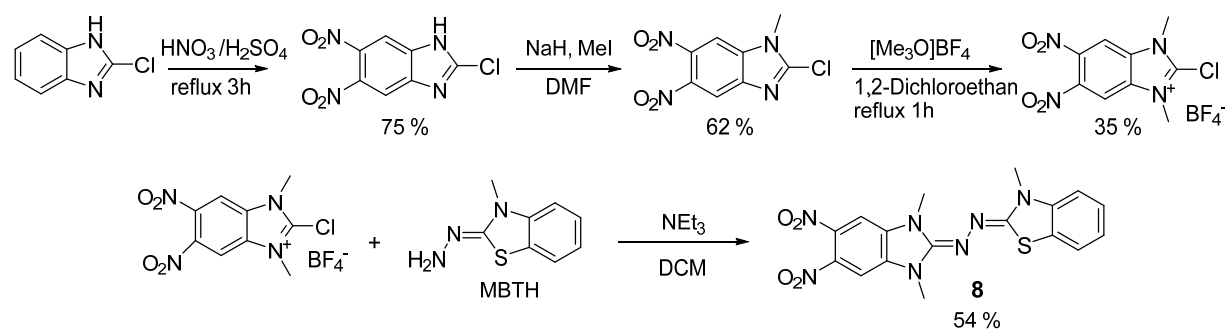


Abbildung 3-4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (DMF-d_7 , 199.87 MHz) von **1** aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich $298\text{--}373^\circ\text{C}$.^[150] *verweist auf DMF Signale, # Spuren von Methanol aus dem Aufreinigungsprozess.

Weiterhin wurde auch die Funktionalisierung der Harnstoffazine untersucht. Hier wurde als weiterer Vertreter ein im aromatischen Rückgrat funktionalisiertes Dinitro-Harnstoffazin-derivat dargestellt **8** (Schema 3-3).



Schema 3-3: Mehrstufige Synthese des Harnstoffazinderivats **8** mit Dinitro-Funktionalisierung.

Zur Darstellung wurde zunächst von 2-Chlorbenzimidazol ausgegangen, welches nach literaturbekannter Vorschrift mit Nitriersäure zum 2-Chloro-5,6-dinitro-1*H*-benzo[*d*]imidazol-Derivat umgesetzt wurde.^[153] In zweistufiger Synthese durch Reaktion mit Methyljodid und Methyl-Meerwein-Salz wurde die aktivierte Dinitro-Vorläuferverbindung erhalten. Die Zielverbindung **8** wurde durch die Umsetzung der Vorläuferverbindung mit MBTH in Gegenwart von Triethylamin erhalten. Im Gegensatz zu dem nicht-funktionalisierten

Harnstoffazinderivat **5**, stellt die Zielverbindung einen schwerlöslichen schwarz-braunen Feststoff dar. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten keine Kristalle erhalten werden. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung in DMF-d_7 (Abbildung 3-5) zeigt Signale, die **8** zugeordnet werden können. Dabei lassen sich wie erwartet sechs Signale im Aromaten-Bereich erkennen und drei Signale (4.19, 3.58, 3.50 ppm) im Bereich für N-gebundene Methylgruppen. Das Signal bei 3.50 ppm ist teilweise vom Wasserrest Signal (ebenfalls 3.50 ppm) überlagert. Ferner bestätigt die massenspektrometrische Untersuchung (EI-MS) die Bildung von **8**.

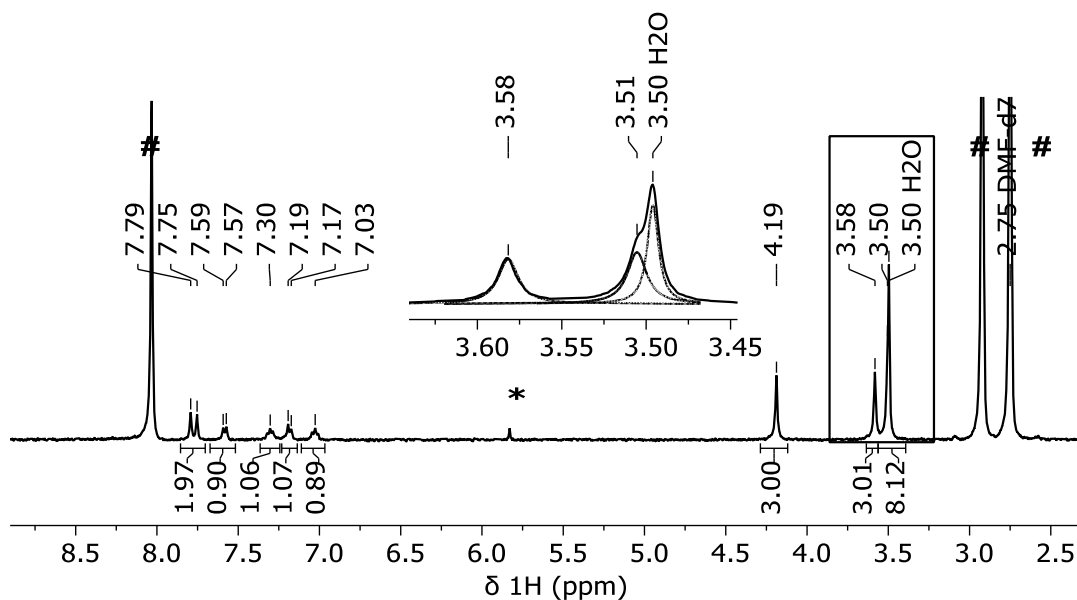


Abbildung 3-5: ^1H -NMR-Spektrum (399.89 MHz, 295.6 K, DMF-d_7) von **8** und Ausschnittvergrößerung mit Peakentfaltung des Bereiches um 3.50 ppm, das H_2O -Signal überlagert mit einer N-Methylgruppe. # DMF-d_7 Signale, *LM-Reste CH_2Cl_2 .

3.1.1.2 Reaktivität und Eigenschaften der Oxidationsstufen

Elektrochemische Charakterisierung der Harnstoffazinderivate

Zur Untersuchung der Redox Eigenschaften wurden zunächst die Verbindungen **1-7** (außer **4**) mittels der Cyclovoltammetrie untersucht. Die aufgenommenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 3-6 gezeigt, die extrahierten elektrochemischen Daten sind in Tabelle 3-2 gezeigt. Zum Vergleich sind die CV-Daten der bereits bekannten Vertreter **tmua**, **bdmeua** und **iPrHua** aus der Literatur beigefügt.^[95]

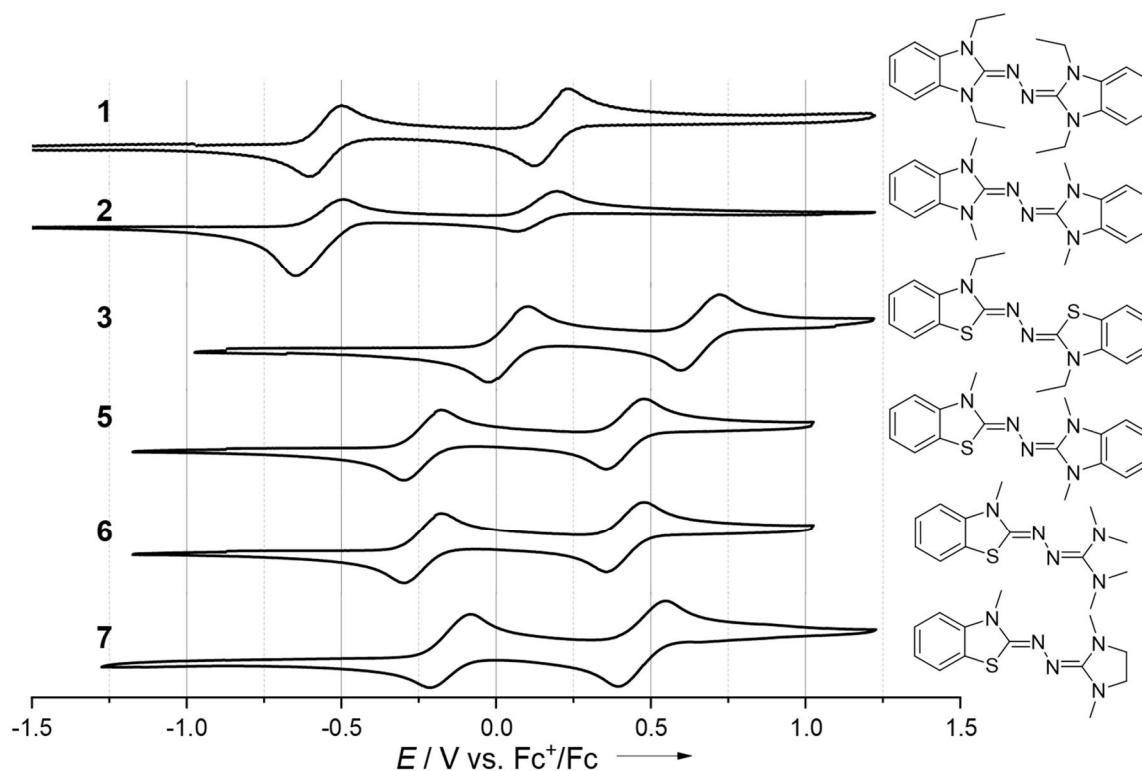


Abbildung 3-6: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **1-7** außer **4**. CH_2Cl_2 , $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.^[150]

Alle untersuchten Verbindungen zeigen zwei reversible, klar separierte Ein-Elektronen-Redoxereignisse. Dies zeigt auch, dass das gebildete Radikalmonokation stabil gegenüber Disproportionierung ist. Verbindung **1** weist das niedrigste Redoxpotential ($E_{1/2} = -0.57 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$, Redoxpaar $\mathbf{1}^+/\mathbf{1}$) auf, während Verbindung **3** das höchste ($E_{1/2} = +0.07 \text{ V}$, $\mathbf{4}^+/\mathbf{4}$) aufweist. Weiterhin ist das Redoxpotential niedriger für die aromatischen Harnstoffazine (**1**, **2**) als für die nicht-aromatischen (**tmua**, **bdmeua**). Eine signifikante Zunahme des Redoxpotentials ist zu erkennen, wenn die N-Alkyl-Gruppe durch Schwefel substituiert wird. Weiterhin führen strukturelle Veränderungen im Rückgrat der unsymmetrischen Azine zu leichten Änderungen des ersten Redoxereignisses, während das zweite fast unbeeinflusst bleibt (**6**, **7** vs. **5**).

Tabelle 3-2: Redoxpotentiale (vs. Fc^+/Fc) aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Harnstoffazinderivate, sowie bereits bekannter Vertreter* aus der Literatur^[95] in CH_2Cl_2 ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).^[150] Die ΔG^0 und K_{disp} für die Disproportionierung des Radikalmonokations wurden aus dem Abstand der Halbstufenpotentiale ΔE (Gl. 1a,b) berechnet.^[143] Alle E -Werte in V, ΔG^0 in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Abkürzung „UA“ für Harnstoffazin (engl. *urea azine*)

	UA ⁺ /UA			UA ²⁺ /UA ⁺			ΔE	ΔG^0	K_{disp}
	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{1/2}$			
tmua*	-0.22	-0.35	-0.29	0.22	0.10	0.16	0.45	43.42	$2.45\cdot 10^{-8}$
bdmeua*	-0.34	-0.46	-0.40	0.28	0.15	0.22	0.62	59.82	$3.27\cdot 10^{-11}$
iPrHua*	-0.42	-0.57	-0.50	0.22	0.06	0.14	0.64	61.75	$1.50\cdot 10^{-11}$
1	-0.50	-0.61	-0.57	0.22	0.12	0.13	0.70	67.54	$1.45\cdot 10^{-12}$
2	-0.49	-0.65	-0.56	0.20	0.07	0.17	0.73	70.43	$4.51\cdot 10^{-13}$
3	0.10	0.03	0.07	0.72	0.60	0.66	0.59	57.04	$1.00\cdot 10^{-10}$
5	-0.18	-0.30	-0.24	0.48	0.35	0.42	0.65	63.00	$9.05\cdot 10^{-12}$
6	-0.03	-0.29	-0.16	0.55	0.28	0.41	0.57	55.02	$2.27\cdot 10^{-10}$
7	-0.09	-0.21	-0.15	0.55	0.40	0.47	0.62	59.95	$3.10\cdot 10^{-11}$

Die $E_{1/2}$ -Werte der unsymmetrischen Harnstoffazine **5**, **6** und **7** liegen zwischen denen der abgeleiteten symmetrischen Vertreter. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass das Redoxpotential eines unsymmetrischen Harnstoffazins bestehend aus den zwei Gruppen A-B (verknüpft durch die zentrale N–N-Bindung) vergleichbar zum Mittelwert des entsprechenden symmetrischen Harnstoffazins A–A und B–B ist. Dardurch ist es möglich, das Redoxpotential durch Synthese des unsymmetrischen Harnstoffazins relativ fein abzustimmen. Für Verbindung **5** ist das so berechnete Redoxpotential ($[E_{1/2}(\mathbf{2})+E_{1/2}(\mathbf{3})]/2 = -0.245 \text{ V}$) nah an dem experimentell bestimmten (-0.24 V). Für die Verbindungen **6** und **7** weichen die experimentellen Werten geringfügig ab ($[E_{1/2}(\mathbf{tmua})+E_{1/2}(\mathbf{3})]/2 = -0.11 \text{ V}$ vs. -0.16 V , **6**; ($[E_{1/2}(\mathbf{bdmeua})+E_{1/2}(\mathbf{3})]/2 = -0.165 \text{ V}$ vs. -0.15 V , **7**).

Der Abstand der zwei Redoxprozesse $\Delta E_{1/2}$ scheint sensitiv auf die Änderung im Rückgrat zu sein, wobei die Differenz größer ist für solche Vertreter, die zyklisch sind (**1**, **2**, **3**, **5**, **7**, **bdmeua**) als für die azyklischen (**6**, **tmua**). Des Weiteren kann der Abstand der zwei Redoxprozesse $\Delta E_{1/2}$ direkt mit der Änderung der freien Enthalpie und der Gleichgewichtskonstante K_{disp} für die Disproportionierung der radikalischen Form in die zweifach oxidierte und neutrale Form in Verbindung gebracht werden:^[143]

$$\Delta G^0 = F \cdot E_{1/2} \quad (1a)$$

$$K_{\text{disp}} = \exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E_{1/2}\right) \quad (1b)$$

Alle ΔG^0 -Werte (Tabelle 3-2) sind positiv, was auf einen endergonischen Disproportionierungsprozess hinweist. Zum einen zeigen die kleinen K_{disp} -Werte, dass der Disproportionierungsgrad bei Standardbedingungen (25°C) vernachlässigbar ist. In der untersuchten Reihe besitzt das Radikalkation $\mathbf{2}^{*+}$ den höchsten ΔG^0 -Wert mit $70.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die beobachtete erhöhte Stabilität der Radikalform der zyklischen Vertreter geht sicherlich auf die planare Vororientierung des Harnstoffazingerüsts zurück, welche die Delokalisation des Radikals über die gesamte Einheit begünstigt.^[83]

Über eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit lässt sich die Zeitskala des CV-Experimentes signifikant variieren, wodurch die Elektrodenreaktionen entweder diffusions- oder durchtrittskontrolliert beobachtet werden können.^[154] Gleichbedeutend kann ein Einblick in die Kinetik heterogener und homogener Elektronentransferschritte als auch angekoppelter chemischer Reaktionen erhalten werden. Interessanterweise zeigt die cyclovoltammetrische Untersuchung von **2** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (siehe Abbildung 3-7a),^[99,150] dass der kathodische Spitzenstrom für die Reduktion von 2^{2+} zu $2^{\bullet+}$ mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit immer weiter abnimmt und bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ schließlich nicht mehr zu erkennen ist. Gleichzeitig nimmt der kathodische Spitzenstrom für die Reduktion von $2^{\bullet+}$ zu **2** mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit immer weiter zu und erreicht bei $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ fast den doppelten Wert des zugehörigen anodischen Spitzenstroms. Eine mögliche Erklärung (vgl. auch Abbildung 3-7b) dieser Beobachtung dürfte die Komproportionierung zu $2^{\bullet+}$ sein, welche bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten durch Diffusion von neutralem **2** in die elektrochemische Doppelschicht abläuft.^[99] Folglich nimmt der Strom bei der Reduktion von 2^{2+} bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit ab, weil weniger 2^{2+} für die heterogene Elektrodenreaktion in der Doppelschicht vorhanden ist, wobei sich die Konzentration von $2^{\bullet+}$ durch die homogene Komproportionierungsreaktion fast verdoppelt hat.^[99,150] Dadurch ist der Strom für die Reduktion von $2^{\bullet+}$ zu **2** erhöht.

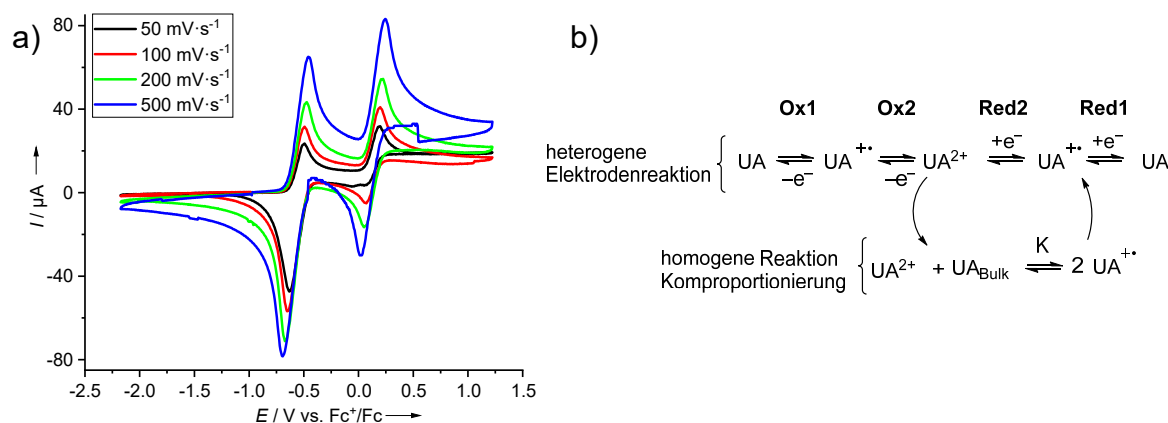


Abbildung 3-7: a) Cyclovoltammogramme von **2** bei variabler Vorschubgeschwindigkeit in CH_2Cl_2 .^[99,150] b) Erklärung der beobachteten Vorgänge im CV-Experiment. Abkürzung „UA“ für Harnstoffazin (engl. *urea azine*).^[99,150]

Im Gegensatz zu den im Rückgrat nicht-funktionalisierten Harnstoffazinen zeigt das Dinitroderivat **8** bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung (siehe Abbildung 3-8) mehrere Reduktionvorgänge bei niedrigem Redoxpotential, welche nur bedingt Reversibilität zeigen und sich wahrscheinlich der Reduktion der Nitrogruppen zuordnen lassen. Weiterhin lassen sich im Bereich der Oxidation der Harnstoffazineinheit zwei Oxidationsvorgänge beobachten jedoch aber drei Reduktionsvorgänge. Es ist anzunehmen, dass hier eine homogene Reaktion stattfindet (möglicherweise die Dimerbildung), die zur Bildung einer weiteren redoxaktiven Spezies führt, welche in Reduktionsrichtung einen zusätzlichen Vorgang beobachten lässt. Interessanterweise zeigt ein Vergleich mit dem entsprechenden nicht-nitrierten Vertreter **5**,

dass die Funktionalisierung etwa einer Verschiebung des anodischen Spitzenstroms des ersten Oxidationsvorgangs um 0.31 V in Richtung höheren Oxidationspotentials bedingt. Dahingegen ist der anodische Spitzenstrom, sowie der wahrscheinlich zugehörige kathodische Spitzenstrom von **8** für das erste Oxidationssignal fast identisch mit dem des doppelt schwefelsubstituierten Harnstoffazinderivats **3** ($E_{1/2}(\mathbf{8}) = 0.08 \text{ V}$ vs. $E_{1/2}(\mathbf{3}) = 0.07 \text{ V}$). Somit besitzt die weitere Substitution einer N-Alkyl-Gruppe in **5** mit Schwefel etwa den gleichen Einfluss wie die Dinitrierung im Rückgrat von **5**.

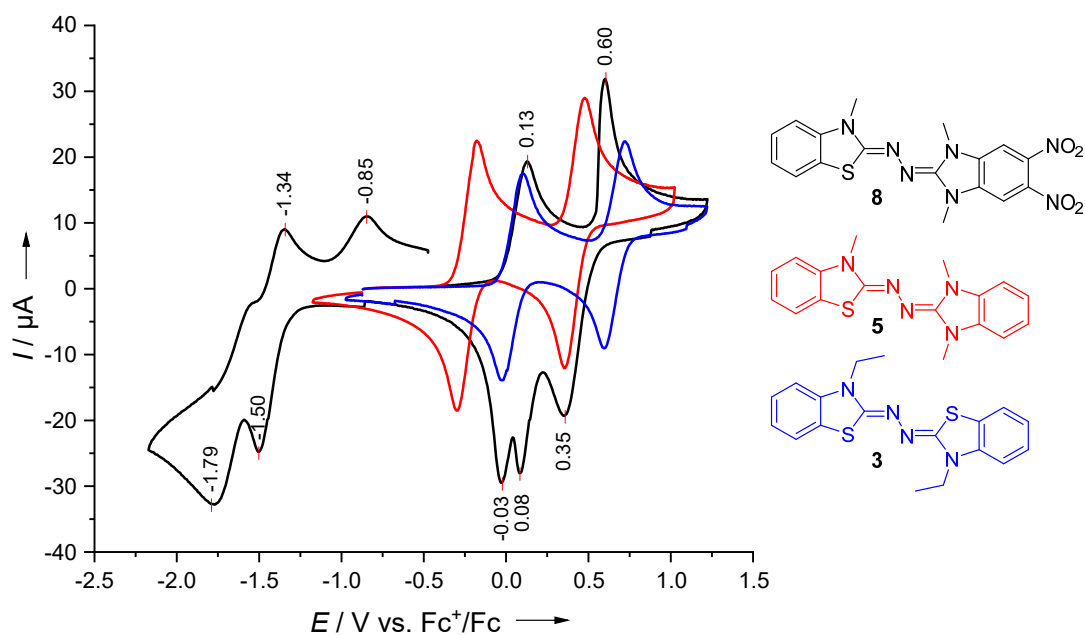
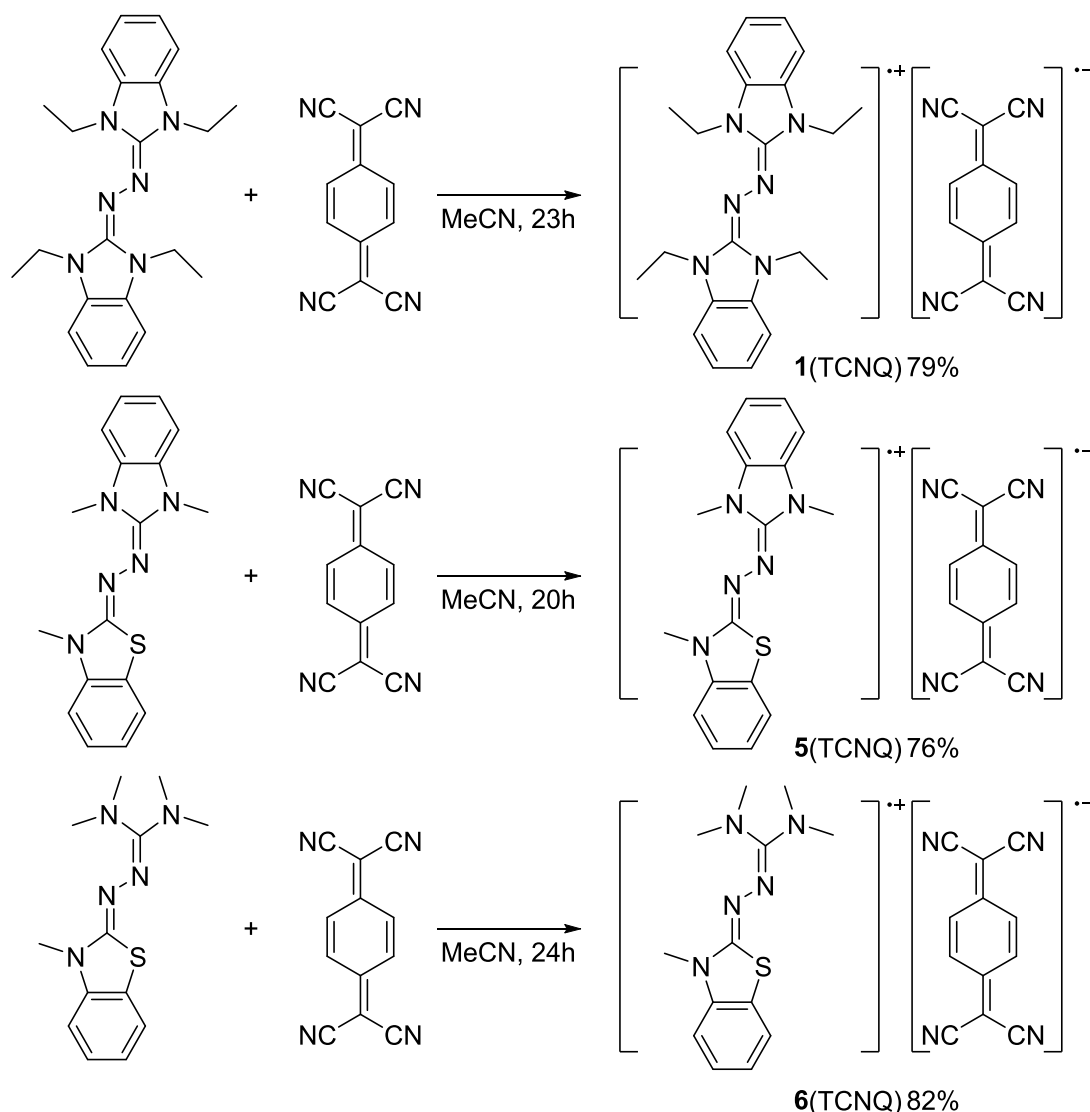


Abbildung 3-8: Cyclovoltammogramm von **8** sowie zum Vergleich **5** und **3** in CH_2Cl_2 , $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Chemische Reaktionen

Nach der Untersuchung der Redox Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie sollten die einzelnen Oxidationsstufen näher evaluiert werden. Zunächst wurden die Harnstoffazine (**1**, **5**, **6**) dafür in Charge-Transfer-Salze integriert (siehe Schema 3-4).



Schema 3-4: Synthese von (1,5,6)TCNQ.^[150]

Charge-Transfer-Salze stellen organische Salze dar, welche aus einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor bestehen, wobei der Grad des Elektronentransfers im Festkörper unterschiedlich stark sein kann und bis hin zu einem radikalischen Salz reichen kann.^[155-156] Dabei sollte untersucht werden, ob die Spanne der Redoxpotentiale zu einem unterschiedlichem Grad an Ladungstransfer führt. Als Akzeptor-Komponente wurde 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) gewählt. Über die Festkörperstruktur von bdmeua(TCNQ) wurde bereits berichtet,^[101] wobei gezeigt werden konnte, dass entsprechende Verbindungen aus abwechselnd geschichteten Stapeln beider Moleküle (bdmeua $^{\bullet+}$ und TCNQ $^{\bullet-}$) bestehen. Reaktionen von **1**, **5** und **6** mit TCNQ ergaben die neuen Charge-Transfer-Salze **1(TCNQ)**, **5(TCNQ)** und **6(TCNQ)**. Diese wurden strukturell charakterisiert (siehe Abbildung 3-9a).

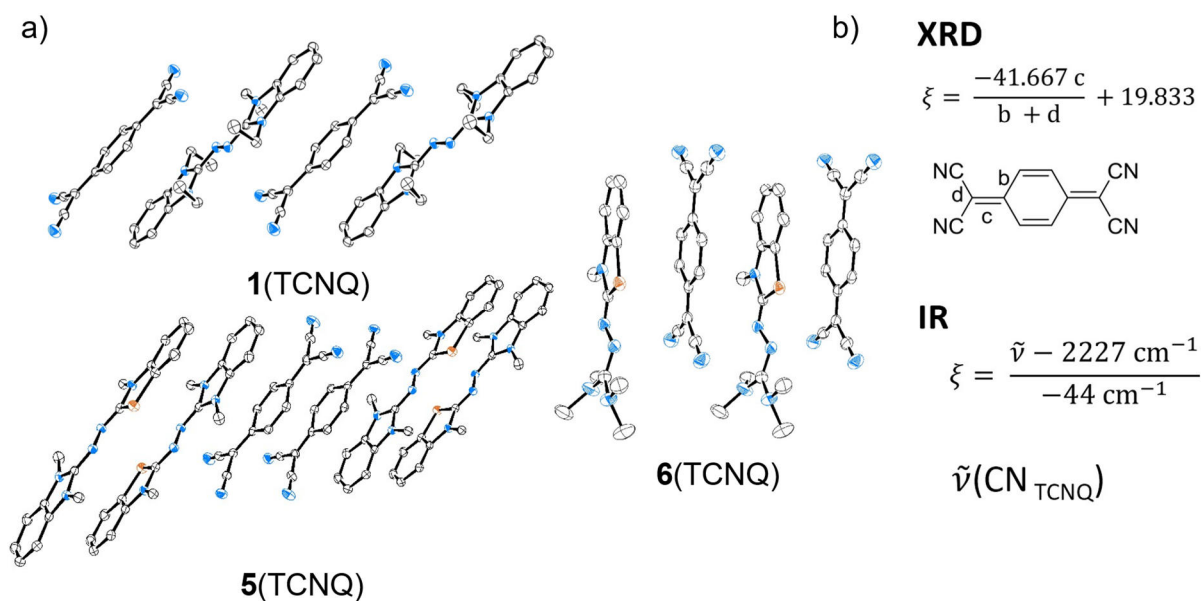
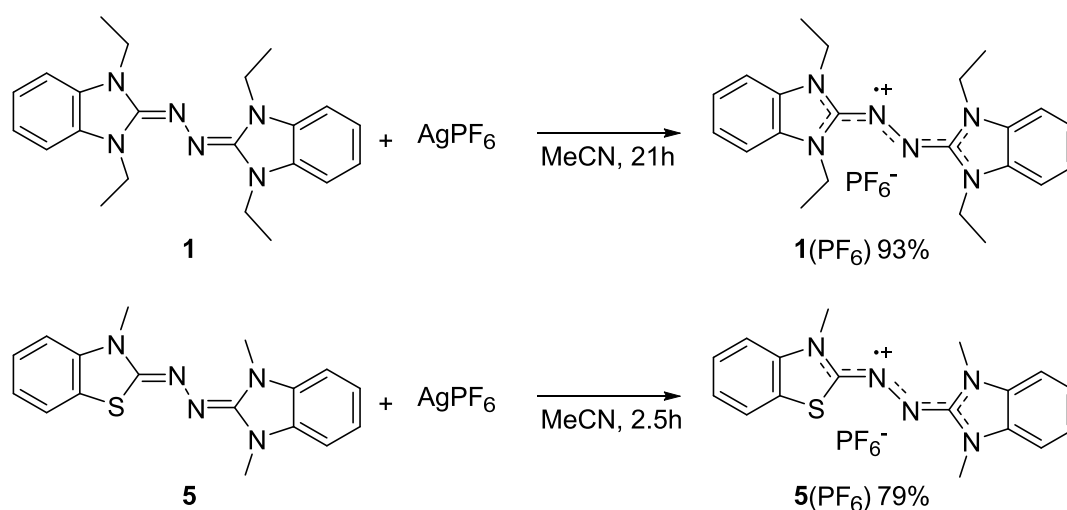


Abbildung 3-9: a) Anordnung der Ionen im Kristall von **1**(TCNQ), **5**(TCNQ) und **6**(TCNQ). Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[150] Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, S-orange, C-weiß, b) Empirische Formeln zur Bestimmung des Ladungstransfers auf die TCNQ-Einheit aus der Literatur.^[86,157] Ausgewählte Bindungsparameter der Azinmoleküle in Tabelle 3-3. Gemittelte Bindungslängen (in Å) der TCNQ-Akzeptormoleküleinheit: **1**(TCNQ) b = 1.420 c = 1.417 d = 1.418; **5**(TCNQ) b = 1.436 c = 1.394 d = 1.429; **6**(TCNQ) b = 1.440 c = 1.381 d = 1.435.

Trotz gleichem Donor:Akzeptor-Verhältnis sind die Strukturen und der damit verbundene Ladungstransfer (*mittlere* Ladung des TCNQ-Moleküls) auf TCNQ unterschiedlich.^[150] In den Verbindungen **1**(TCNQ) und **6**(TCNQ), sind einzelne Donor- und Akzeptoreinheiten abwechselnd geschichtet, während sich bei **5**(TCNQ) Paare von Donor- und Akzeptoreinheiten gemischte Stapel bilden. Nach Kistenmacher *et al.* lässt sich der partielle Ladungstransfer ξ (in Elektroneneinheiten, e) der TCNQ-Einheit empirisch aus den Bindungslängen (b, c, d) des TCNQ-Moleküls (siehe Abbildung 3-9b) im Festkörper bestimmen.^[158] Die Anwendung der gezeigten Formel ergibt eine mittlere Ladung des TCNQs von -0.98 für **1**(TCNQ), während diese für **5**(TCNQ) -0.44 und in **6**(TCNQ) auf -0.18 reduziert ist. Die mittlere Ladung von **bdmeua**(TCNQ) wird in der Literatur mit -0.70 angegeben.^[86] Eine weitere Methode zur Abschätzung des Ladungstransfers wurde durch Chappell *et al.* beschrieben und zeigt eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wellenzahl der TCNQ Nitril-Streckschwingung $\tilde{\nu}(\text{CN})$ und der mittlere Ladung (siehe Abbildung 3-9b).^[157] Nutzung dieser Formel ergibt eine mittlere Ladung von -1.11 (2178 cm^{-1}) für **1**(TCNQ), abnehmend auf -0.52 (2204 cm^{-1}) für **5**(TCNQ) und -0.34 (2212 cm^{-1}) für **6**(TCNQ). Damit zeigen beide Methoden den gleichen Trend, welcher konsistent mit dem Trend der Redoxpotentiale $E_{1/2}$ (**1** (-0.57) < **7** (-0.24 V) < **8** (-0.16 V)) ist. Folglich zeigen die Ergebnisse, dass die Unterschiede der Redox Eigenschaften der Harnstoffazin verwendet werden können, um den Ladungstransfer in Charge-Transfer-Salzen anzupassen, umgekehrt kann TCNQ als Sonde für die Stärke des Elektronentransfers verwendet werden.

Der teilweise Ladungstransfer lässt sich auch am Harnstoffazingerüst erkennen. Aus der Umsetzung von **1** und **5** mit AgPF_6 (1 Äq. in MeCN) wurden die Salze **1**(PF_6) und **5**(PF_6) (siehe Schema 3-5) erhalten, diese konnten ebenfalls strukturell charakterisiert werden.



Schema 3-5: Einfache Oxidation von **1** und **5** mit AgPF_6 .^[150]

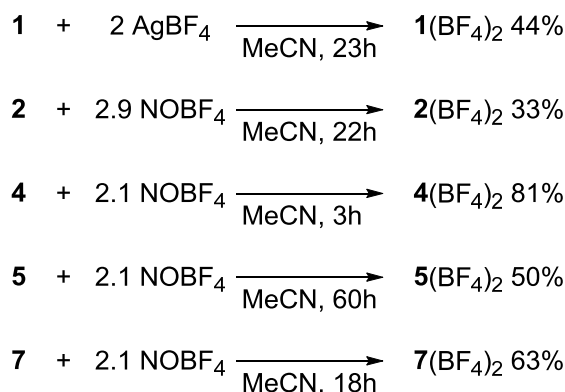
Vergleicht man die kritischen Bindungslängen der TCNQ-Salze von **1** und **5** mit denen der PF_6 -Salze der einfach oxidierten Formen (siehe Tabelle 3-3), so erkennt man, dass im Fall von **1** die Annahme des vollständigen Ladungstrfers bestätigt wird. In beiden Strukturen sind die NN- und CN-Bindungslängen im Azingerüst fast gleich. Die Betrachtung des TCNQ- und PF_6 -Salzes von **5** zeigt, dass hierbei, wie auch aus der Rechnung des Ladungstrfers im Festkörper hervorgeht, im Fall des TCNQ-Salzes die Partialladung auf dem Harnstoffazin ein Bruchteil derer des Moleküls im PF_6 -Salzes sein sollte. Die NN-Bindungslänge ist beim TCNQ-Salz etwas aufgeweitet (1.383(2) Å) und liegt somit zwischen der des reduzierten Azins (1.413(2) Å) und des PF_6 -Salzes (1.339(3) Å). Gleichmaßen beobachtet man für die $\text{CN}_{\text{A/B}}$ Bindungen Bindungslängen zwischen denen des reduzierten Azins und des PF_6 -Salzes (siehe Tabelle 3-3).

Neben den einfach oxidierten Formen wurden auch die zweifach oxidierten Formen der Harnstoffazinderivate **1**, **2**, **4**, **5** und **7** durch Oxidation mit AgBF_4 bzw. NOBF_4 in MeCN dargestellt (siehe Schema 3-6). Dabei konnten $\mathbf{1}^{2+}$, $\mathbf{2}^{2+}$ und $\mathbf{7}^{2+}$ strukturell charakterisiert werden (siehe Abbildung 3-10, aufgrund der Ähnlichkeit von $\mathbf{1}^{2+}$ und $\mathbf{2}^{2+}$ ist nur $\mathbf{2}^{2+}$ gezeigt.). Generell stellte sich die Aufreinigung dieser schwieriger dar als die Aufreinigung von \mathbf{bdmeua}^{2+} . Die Isolierung der Verbindungen erfolgte durch mehrmaliges Ausfällen und/oder Kristallisation. Für $\mathbf{2}^{2+}$, $\mathbf{4}^{2+}$ und $\mathbf{5}^{2+}$ zeigten die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren neben dem Lösungsmittelrestsignal keine weiteren Signale. Dies ist wahrscheinlich auf Spuren der einfach oxidierten paramagnetischen Formen zurückzuführen, die die Detektion des Dikation möglicherweise verhindern. Der Nachweis erfolgte indirekt über die Umsetzung mit 1,3-Dimethylbutadien zu den entsprechenden Diels-Alder-Addukten und ist in den Kapiteln 3.3 & 5.5 näher beschrieben.

Tabelle 3-3: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (Å) der untersuchten sowie bekannter Harnstoffazine,^[95] in unterschiedlichen Redoxzuständen. Für eine Verbindungsübersicht siehe Abbildung 3-1, Seite 28.

	CN _A	CN _B	NN	CN ₁	CN ₂	CN ₃	CN ₄
bdmeua	1.296(1)	1.296(1)	1.416(1)	1.394(1)	1.398(1)	1.394(1)	1.398(1)
(TCNQ)	1.345(4)	1.345(4)	1.335(4)	1.358(4)	1.347(4)	1.345(4)	1.349(4)
(BF ₄) ₂	1.399(2)	1.399(2)	1.259(3)	1.331(2)	1.334(2)	1.331(2)	1.334(2)
1	1.294(2)	1.294(2)	1.407(2)	1.400(2)	1.392(2)	1.400(2)	1.392(2)
1 (PF ₆)	1.336(2)	1.336(2)	1.348(2)	1.365(2)	1.376(2)	1.365(2)	1.376(2)
1 (CuCl ₂)	1.335(2)	1.335(2)	1.344(2)	1.368(2)	1.368(2)	1.368(2)	1.368(2)
1 (TCNQ)	1.338(2)	1.338(2)	1.347(2)	1.369(2)	1.368(2)	1.369(2)	1.368(2)
1 (BF ₄) ₂	1.381(2)	1.381(2)	1.272(2)	1.352(2)	1.349(2)	1.352(2)	1.349(2)
2 (BF ₄) ₂	1.383(1)	1.383(1)	1.267(1)	1.350(1)	1.343(1)	1.350(1)	1.343(1)

	CN _A	CN _B	NN	CN _{A1}	CN _{A2}	C-N _{B1}	CS
5	1.296(2)	1.286(2)	1.413(2)	1.396(2)	1.391(2)	1.381(2)	1.767(2)
5 (TCNQ)	1.309(2)	1.295(2)	1.383(2)	1.383(2)	1.379(2)	1.368(2)	1.759(2)
5 (PF ₆)	1.333(3)	1.333(3)	1.339(3)	1.374(3)	1.362(3)	1.351(3)	1.740(3)
6 (TCNQ)	1.306(3)	1.291(3)	1.402(2)	1.367(3)	1.385(3)	1.386(3)	1.751(3)
7 ²⁺ X	1.419(4)	1.393(3)	1.262(3)	1.311(4)	1.319(4)	1.324(3)	1.702(2)

Schema 3-6: Darstellung der zweifach oxidierten Formen von **1**, **2**, **4**, **5** und **7**. Für eine Verbindungsübersicht siehe Abbildung 3-1, Seite 28.

Prinzipiell lässt sich für **1**, **2** und **7** feststellen, dass sich die Bindungslängen durch die Oxidation analog zu den jeweiligen Lewis-Strukturen der Oxidationsstufen (siehe Tabelle 3-3 Schema) verändern. Nach einfacher Oxidation erfolgt eine leichte Verkürzung der NN-Bindungslänge und eine Verlängerung der ehemaligen CN-Imin-Bindung, als auch eine Verkürzung der CN-Amin-Bindungslängen. Alle Bindungslängen des Harnstoffazingerüsts gleichen sich fast an, wobei die Delokalisation der positiven Ladung auf das gesamte Harnstoffazingerüst sichtbar wird. Die weitere Oxidation führt zu einer Verkürzung der NN-Bindung und Aufweitung der

ehemaligen Imin-Bindungen (vgl. Tabelle 3-3). Zum Vergleich beträgt die NN-Bindungslänge im Hydrazin 1.450 Å, im Diimin (HN=NH) dagegen 1.250 Å.^[159]

Kristalle von Verbindung **7**²⁺ zeigen die entsprechende Verbindung sowie ein BF₄⁻ und ein Hydroxid-Anion koordiniert von zwei BF₃ anstelle zweier BF₄⁻-Gegenionen. Bei der Kristallisation scheint teilweise eine Hydrolyse des Anions stattgefunden zu haben (vgl. Abbildung 3-10). Die NN-Bindungslänge **7**²⁺ ist fast gleich der in **1**²⁺ und **2**²⁺. Strukturell liegen die einfach oxidierten Formen **1**^{•+} und **5**^{•+} sowie deren neutrale Formen als fast planare Moleküle vor, bei der zweifachen Oxidation beobachtet man allerdings einen leichten Versatz der CN₃-Ebenen zueinander, bedingt durch ein Abwinkeln der zentralen NN-Einheit (siehe Abbildung 3-10). Eine Drehung der Guanidineinheiten aus der Ebene entlang der ehemaligen CN-Imin-Bindung, die durch den Wegfall des Doppelbindungsanteils denkbar wäre, wurde im Festkörper nicht beobachtet.

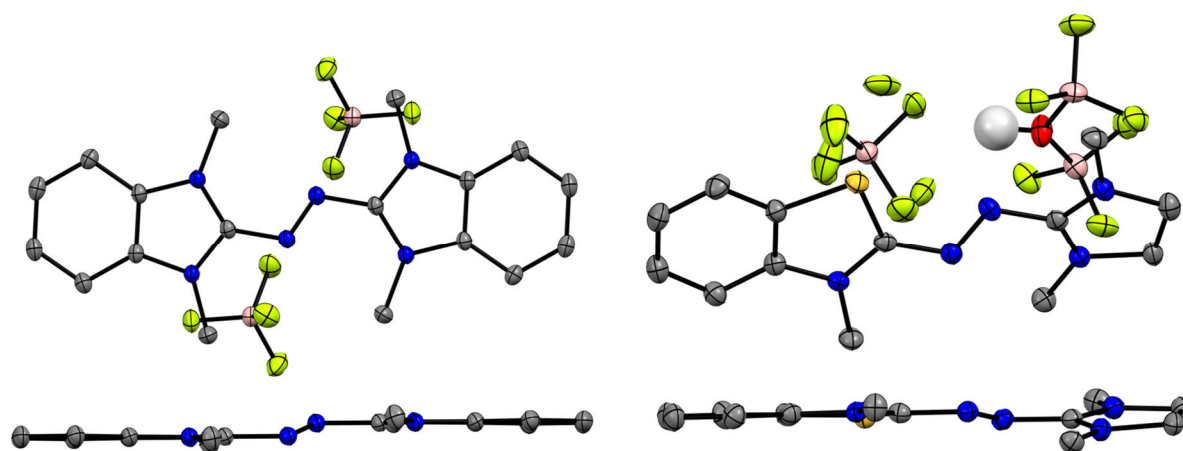


Abbildung 3-10: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von **2**(BF₄)₂ (links) und **7**([HO(BF₃)₂]⁻, BF₄⁻) (rechts) sowie Seitenansicht zur Verdeutlichung des Versatzes der Guanidineinheiten zueinander.^[150] Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome bis auf O-H wurden aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 3-3. Farbcode: N-blau, S-gelb, F-grün, B-rosa, O-rot, C-grau, H-weiß.

Weitere analytische Untersuchungen: UV-Vis-, Spektroelektrochemie-, ESR-Experimente

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften und der Stabilität der Oxidationsstufen der Harnstoffazinderivate wurden diese mittels UV-Vis-Spektroskopie und elektrochemischer Oxidation in Kombination mit UV-Vis-Spektroskopie (im Folgenden als *Spektroelektrochemie* bezeichnet) untersucht. In Abbildung 3-11 ist das UV-Vis-Spektrum von **1** in CH₂Cl₂ gezeigt. Die neutrale Verbindung **1** (leicht gelblich) zeigt vorwiegend Absorptionsbanden im UV-Bereich mit der stärksten Bande bei 366 nm. Über den Beobachtungszeitraum änderte die Lösung ihre Farbe hin zu blau-violett, was auf Oxidation des Harnstoffazins schließen lässt.^[88,90] Im UV-Vis-Spektrum verschiebt sich die Bande bei 366 nm auf 389 nm, zusätzlich werden breite Absorptionsbanden bei 521, 567, 631 und 704 nm beobachtet, die fast den ganzen Vis-Bereich abdecken. Der isosbestische Punkt bei 380 nm deutet auf eine saubere Oxidation hin. Längere Exposition an Luft führte zu keiner weiteren Oxidation und das Radikalmonokation **1**^{•+} ist somit unter Umgebungsbedingungen persistent.

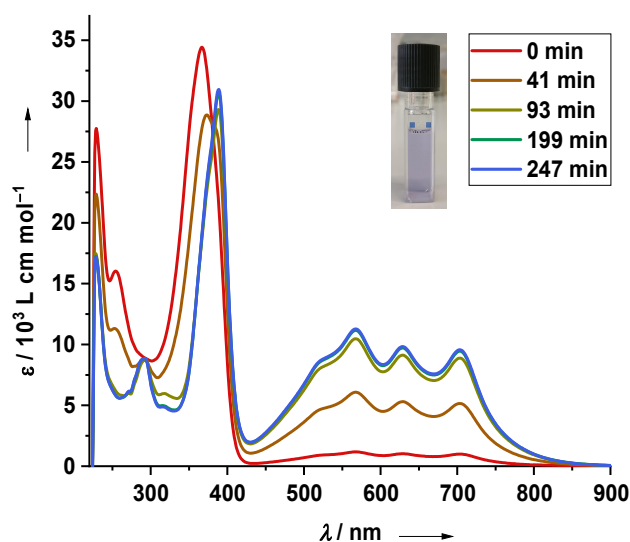


Abbildung 3-11: UV-Vis-Spektrum von **1** ($c = 2.04 \cdot 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm) in CH₂Cl₂ und dessen langsame Oxidation durch Spuren von Sauerstoff.^[150] Das Foto zeigt die Probe nach 247 min. Es wurden keine weiteren Veränderungen im Spektrum nach verlängerter Exposition an Luft beobachtet.

Die spektroelektrochemische Untersuchung ergab weitere Informationen. Bei negativem Potential (−1.3 V) gemessene UV-Vis-Spektren zeigen ausschließlich das Vorhandensein der neutralen Form von **1**. Nach Erhöhung des Potentials auf −0.3 V bzw. −0.2 V verschiebt sich die starke Absorptionsbande bei 366 nm auf 389 nm und zusätzlich werden mehrere Banden im sichtbaren Bereich durch die Bildung **1**^{•+} beobachtet. Eine weitere Erhöhung des Potentials auf +0.5 bzw. +1.0 V führt zu einer Abnahme der durch **1**^{•+} hervorgerufenen Banden und zum Entstehen einer neuen Bande bei 520 nm, welche **1**²⁺ zugeordnet wird. Schließlich wird nach dem Abschalten des externen Potentials ein intensiveres Spektrum von **1**^{•+} beobachtet, gleichbedeutend mit der schnellen Komproportionierung von **1**²⁺ mit **1**, was im Einklang mit den vorherigen CV-Ergebnissen steht.

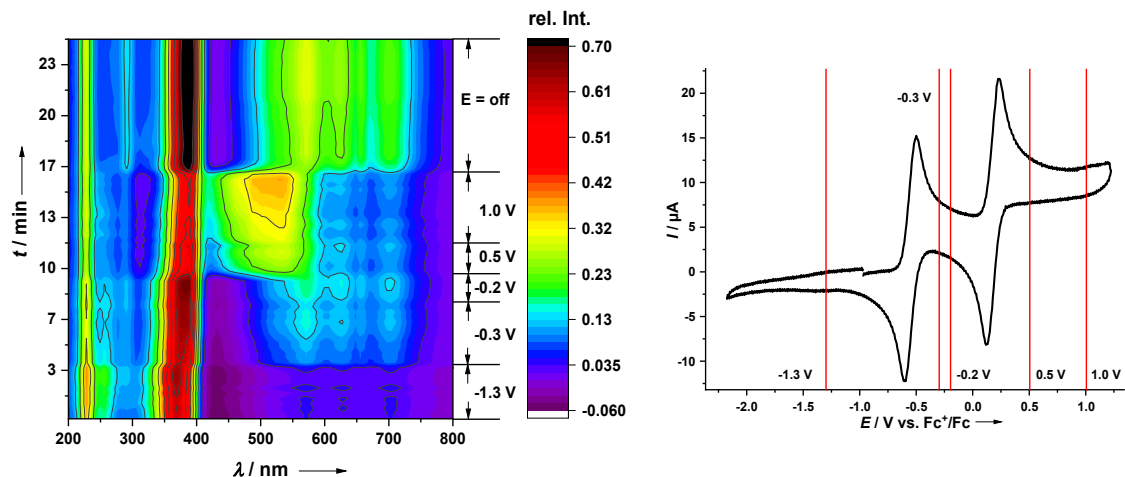


Abbildung 3-12: Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidationsstufen von **1**.^[99,150] Links: Heatmap-Darstellung, welche die Entwicklung des UV-Vis-Spektrums bei unterschiedlichen Potentialen zeigt. Referenzspektrum: CH_2Cl_2 + Elektrolyt. Rechts: CV-Experiment von **1** zur Erläuterung der eingestellten Potentiale ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Arbeitselektrode: Pt-Gitter, Gegenelektrode: Pt-Stab, Ref. Ag/AgNO_3).

Spektroelektrochemische Untersuchungen wurden ebenfalls für **3**, **5**, **6** und **7** durchgeführt, mit einem anderen Messaufbau, bei dem die UV-Vis-Spektren kontinuierlich zu jedem eingestellten Potential gemessen werden. Die aufgenommenen Spektren von **3** und **5** (siehe Abbildung 3-13 und Abbildung 3-14) zeigen ähnliche Ergebnisse wie für **1**.

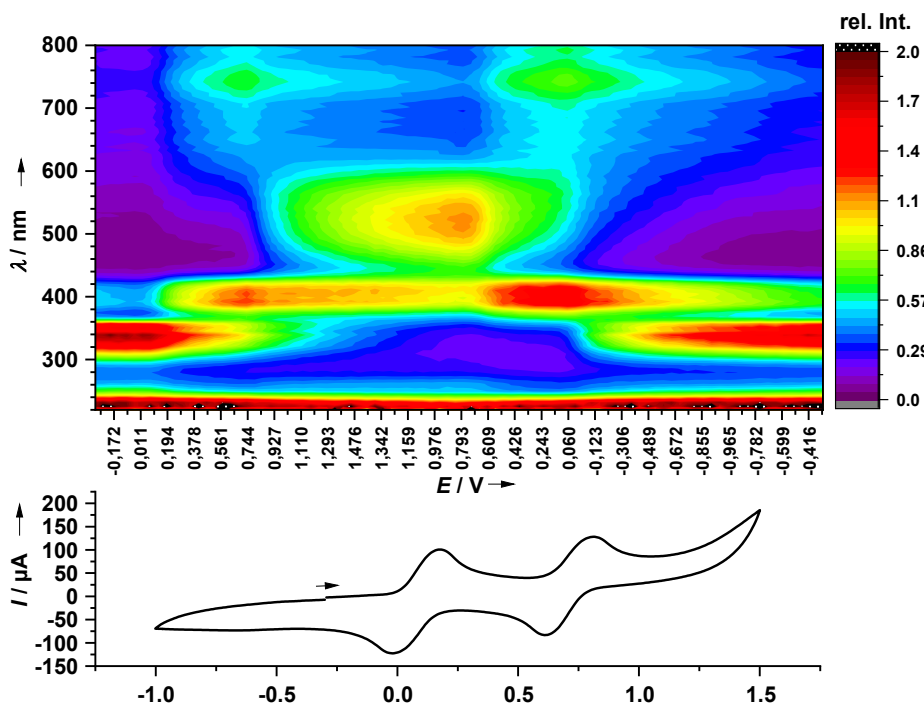


Abbildung 3-13: Fortlaufende spektroelektrochemische Messung von **3** in CH_2Cl_2 .^[150] $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Arbeitselektrode Pt-Gitter, Gegenelektrode Pt-Stab, Referenz: ps. Ag. Oben: Heatmap-Darstellung, welche die Entwicklung des UV-Vis-Spektrums in Abhängigkeit des angelegten Potentials zeigt. Referenzspektrum CH_2Cl_2 + Elektrolyt. Unten: Parallel aufgenommenes Cyclovoltammogramm.

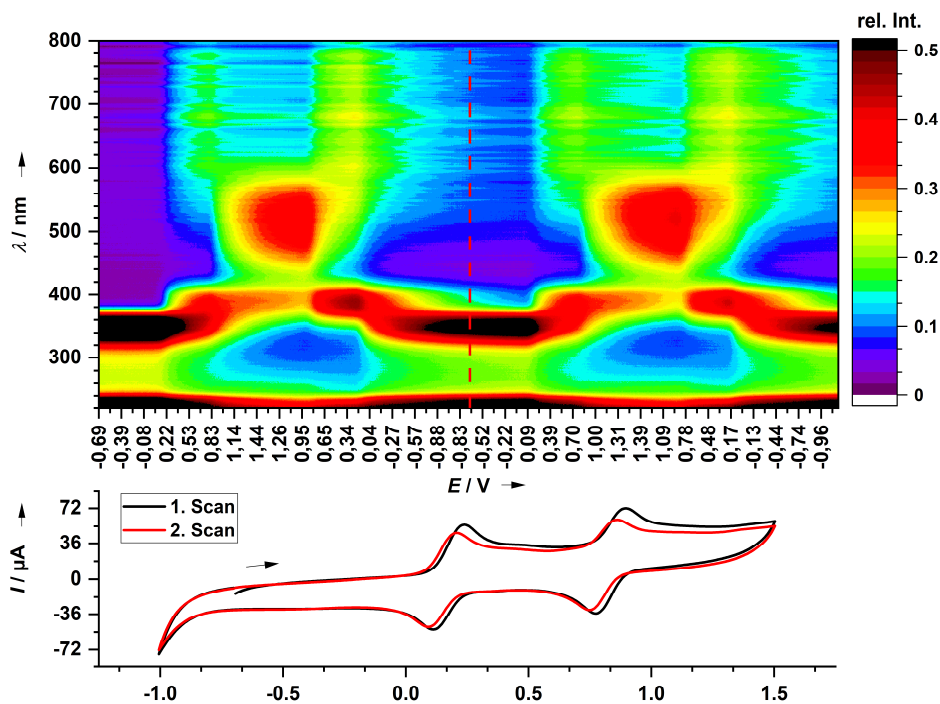


Abbildung 3-14: Fortlaufende spektroelektrochemische Messung von **5** in CH_2Cl_2 . $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.^[150] Zwei Scans. Arbeitselektrode: Pt-Gitter, Gegenelektrode: Pt-Stab, Referenz: ps. Ag. Oben: Heatmap-Darstellung, welche die Entwicklung der UV-Vis-Spektren in Abhängigkeit des angelegten Potentials zeigt. Referenzspektrum CH_2Cl_2 + Elektrolyt. Unten: Parallel aufgenommenes Cyclovoltammogramm.

Bei niedrigem Potential ist das Spektrum von der reduzierten (neutralen) Form von **3** und **5** dominiert, welche eine starke Absorptionsbande im UV-Bereich aufweist (338 nm für **3** und 344 nm für **5**). Oxidation zum Radikalmonokation führt zu einer bathochromen Verschiebung der Bande (ca. 400 nm für **3**^{•+} und 389 nm für **5**^{•+}) und die Bildung breiter Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich bis NIR-Bereich (Absorptionsmaxima 650 nm, 740 nm, 830 nm für **3**^{•+} und 605, 680 und 760 nm für **5**^{•+}). Das UV-Vis-Spektrum von präparativ isoliertem **5**(PF₆) in CH_2Cl_2 ist im Einklang mit dem im spektroelektrochemischen Experiment beobachteten und zeigt hohe Extinktionskoeffizienten über $10000 \text{ L cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei allen Wellenlängen im Bereich von 600-800 nm.^[150] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit zunehmendem Redoxpotential des Harnstoffazinderivats die Absorptionsbande niedrigster Energie der radikalkationischen Form immer weiter rotverschoben ist (siehe Abbildung 3-15).

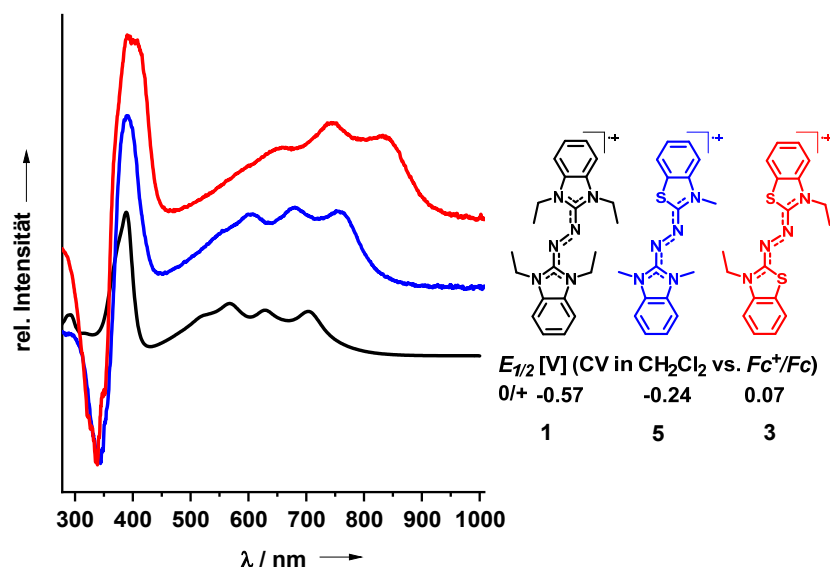


Abbildung 3-15: UV-Vis-Spektren von 1^+ , 5^+ und 3^+ in CH_2Cl_2 .^[150] Für 3^+ and 5^+ wurden die gezeigten Differenzspektren (CH_2Cl_2 + Elektrolyt + $3/5$) aus der spektroelektrochemischen Untersuchung extrahiert (Spektren bei +0.58 V für 3^+ bzw. +0.48 V für 5^+).

Die spektroelektrochemische Untersuchung von **6** zeigt einige Unterschiede zu den vollständig aromatisch substituierten Azinen (siehe Abbildung 3-16). Die neutrale Form weist bei niedrigem Potential eine starke Absorptionsbande im UV-Bereich (330 nm) auf, welche sich nach Oxidation auf 380 nm verschiebt. Das Radikalkation $6^{\bullet+}$ zeigt nur eine breite Bande im Vis-Bereich (ca. 550 nm). Bei höherem Potential tritt Oxidation zu 6^{2+} ein und es wird eine Bande bei 410 nm beobachtet, wobei alle anderen Banden verschwinden. Im Unterschied zur spektroelektrochemischen Untersuchung der vollständig aromatisch substituierten Azine kommt es zu einer Abnahme der Intensität aller Banden bei mehreren Redoxzyklen. Dies ist wahrscheinlich ähnlich wie bei tmua und bdmeua auf den Abbau des radikalkationischen Harnstoffazins zurückzuführen.^[101] Die spektroelektrochemische Untersuchung von **7** zeigt ein analoges Verhalten.^[150]

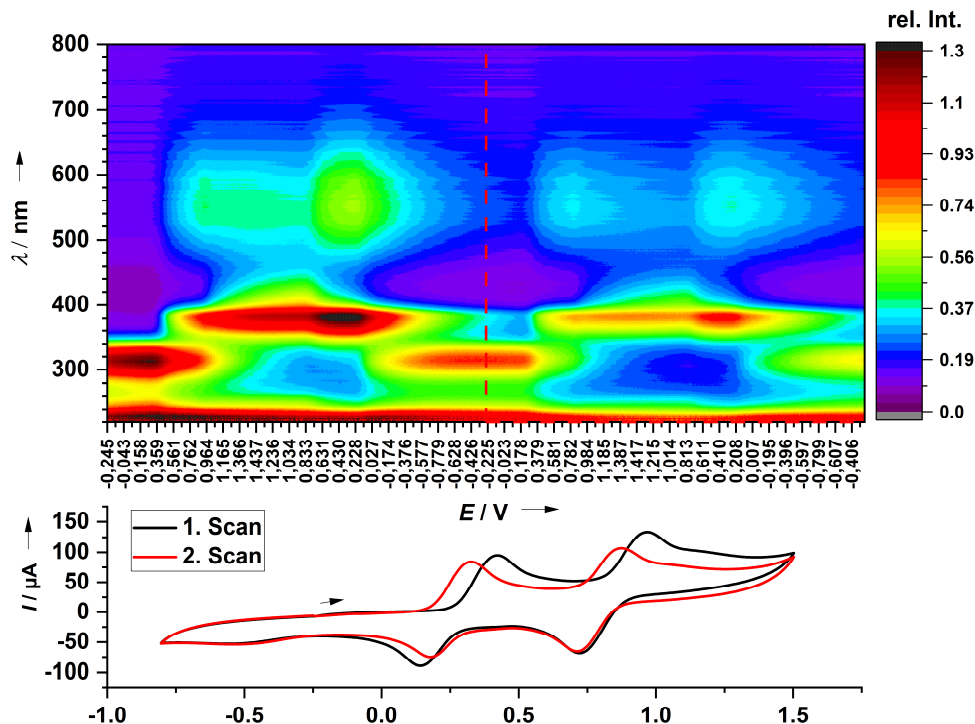


Abbildung 3-16: Fortlaufende spektroelektrochemische Messung von **6** in CH_2Cl_2 . $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.^[150] Zwei Scans. Arbeitselektrode Pt Gitter, Gegenelektrode Pt Stab, Referenz ps. Ag. Oben: Heatmap-Darstellung welche die Entwicklung der UV-Vis-Spektren in Abhängigkeit des angelegten Potentials zeigt. Referenzspektrum CH_2Cl_2 + Elektrolyt. Unten: Parallel aufgenommenes Cyclovoltammogramm.

Zusätzlich fand eine Untersuchung von **2**(PF_6) und **5**(PF_6) mittels der ESR-Spektroskopie statt (siehe Abbildung 3-17). In beiden Fällen lässt sich keine aufgelöste Hyperfeinkopplung erkennen, der g -Wert ist nahe des g -Wertes des freien Elektrons. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Spindichte hauptsächlich auf den Heteroatomen der Harnstoffazineinheit lokalisiert ist.

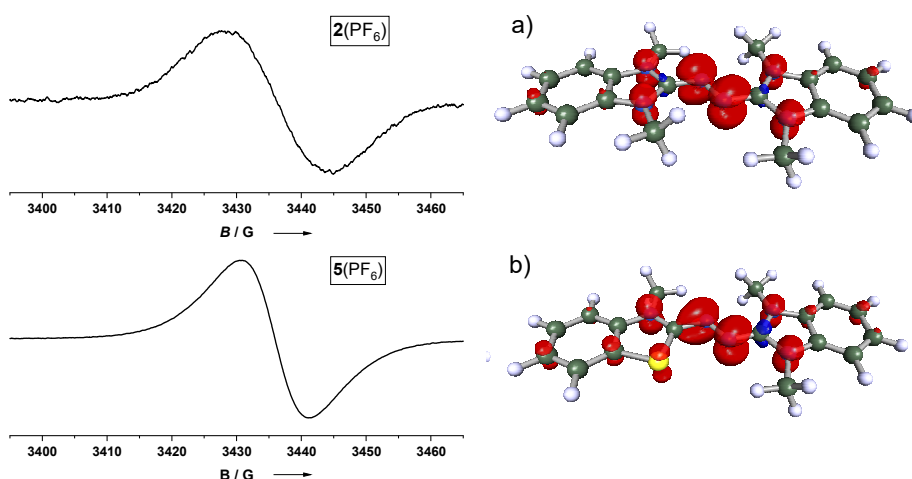


Abbildung 3-17: Links: ESR Spektren (X-Band) von **2**(PF_6) ($g = 2.004$) und **5**(PF_6) ($g = 2.004$) in MeCN bei Raumtemperatur.^[99,150] Rechts: DFT (B3LYP+D3/def2-TZVP) berechnete Spindichte (Isowert 0.004) von 1^{*+} und 5^{*+} .

Demonstration der elektrochromen Eigenschaften

Die Reversibilität der Redoxvorgänge sowie die Farbigkeit der Verbindungen in zwei Oxidationsstufen bzw. die Transparenz in einer Oxidationsstufe scheinen prädestiniert zur Untersuchung des Elektrochromismus. Um die elektrochromen Eigenschaften zu demonstrieren, wurde eine Flüssigzelle unter Umgebungsbedingungen assembliert. Dabei wurde ein Glas-ITO-parylenC-ITO-Glas-Aufbau gewählt (siehe Abbildung 3-18a).^[150,160] Nach Zusammenbau der Zelle wurde diese mittels Kapillarkraft durch Eintauchen in eine Lösung von $1(\text{PF}_6)$ ($10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, CH_3CN) befüllt. Beginnend mit dem blau gefärbten Ruhezustand des Radikals $1^{\bullet+}$, kann die Farbe durch Anlegen eines positiven Potentials an die Zelle in wenigen Sekunden auf Rot gewechselt werden, was die Oxidation zum dikationischen 1^{2+} anzeigt. Umschalten des Potentials nahe null stellt die blaue Farbe von $1^{\bullet+}$ in kurzer Zeit wieder her. Das Anlegen eines negativen Potentials führt zu einer Entfärbung, was auf die Bildung von neutralem 1 zurückzuführen ist. Auch hier wurde die blaue Farbe nach kurzer Zeit nach Anlegen eines Potentials nahe Null wiederhergestellt.

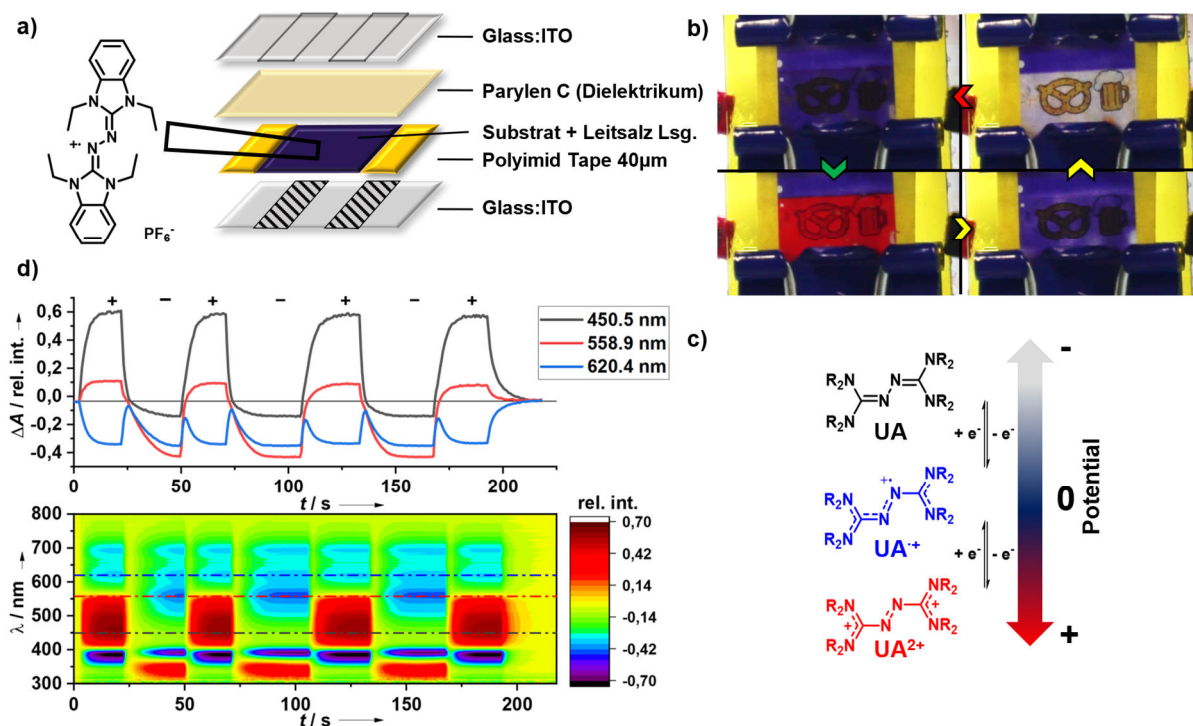


Abbildung 3-18: a) Schematische Darstellung des Aufbaus der elektrochromen Testzelle unter Verwendung von $1(\text{PF}_6)$ als Substrat in MeCN ($10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, $0.5 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$).^[150] b) Fotos der Testzelle im Ruhezustand (oben links) und nach sequenziellem Schalten zu positivem Potential, Nullpotential und negativem Potential (gegen den Uhrzeigersinn).^[150] c) Erläuterung der beobachteten Redoxzustände.^[150] d) Relative Absorptionsänderung der Testzelle bei drei charakteristischen Wellenlängen (450.5, 558.9 und 620.4 nm) in Abhängigkeit des angelegten Potentials (dieses wurde periodisch über den Beobachtungszeitraum variiert) für $1(\text{PF}_6)$ ($5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$). In jedem Zyklus fand eine Potentialänderung von $+3 \text{ V}$ auf -3 V und zurück statt. ΔA -Werte sind relativ zur Radikalform (und Lösungsmittel + Elektrolyt) gegeben.^[150]

Wie sich in Abbildung 3-18d erkennen lässt, ist das elektrochrome Verhalten des untersuchten Harnstoffazins in der Testzelle vollständig reversibel und somit erneut eine Bestätigung der Stabilität aller drei Redoxzustände. Der schnelle Farbwechsel nach der Potentialänderung (z.B. beginnend vom Ruhezustand werden ca. 90% der maximalen Absorptionsänderung bei 450.5 nm in ca. 9 s erreicht; bei der Potentialänderung von $+3 \text{ V}$ auf -3 V benötigt es ca. 13 s um ca.

90 % der der maximalen Absorptionsänderung zu erreichen, umgekehrt dauert es ca. 10s bei der Potentialänderung von -3 auf $+3$ V) macht die Harnstoffazine interessant für organische elektrochrome Bauteile.^[161-163]

Koordinationsversuche

Mit der Untersuchung und Bestätigung der Stabilität der Oxidationsstufen der Harnstoffazine mit aromatischem Rückgrat sollte deren Koordinationsvermögen betrachtet werden.

Folglich wurden Koordinationsversuche der Azine **1**, **2**, **3** und **6** mit ZnCl_2 bzw. CuCl_2 durchgeführt. Im Fall von ZnCl_2 kommt es zu keiner Reaktion, man beobachtet weder eine Ausfällung im Reaktionsgemisch noch eine Verschiebung der Azin-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Für die Umsetzung mit CuCl_2 beobachtet man in allen Fällen nach Zugabe des Lösungsmittels direkt eine tiefe blau-violette Färbung. Dies deutet auf einen Elektronentransfer von der Harnstoffazin-Einheit auf Kupfer hin. Aus den Reaktionslösungen von **1** und **6** mit CuCl_2 konnten Kristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt die Bildung von nicht-koordiniertem CuCl_2^- und dem einfach oxidierten Harnstoffazin für **1** $^{\bullet+}$, während bei der Reaktion mit **6** ebenfalls nicht-koordiniertes CuCl_2^- vorliegt und daneben einfach protoniertes reduziertes (**6**+H) $^+$.

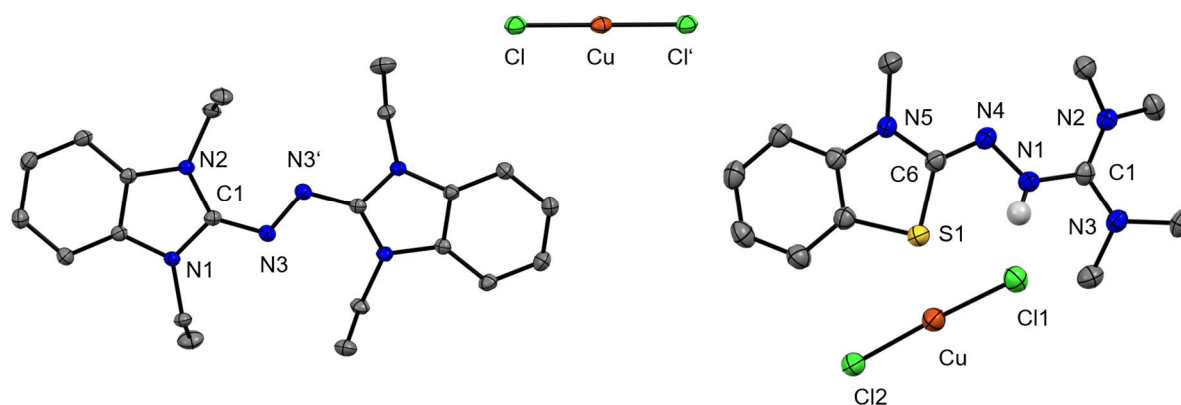
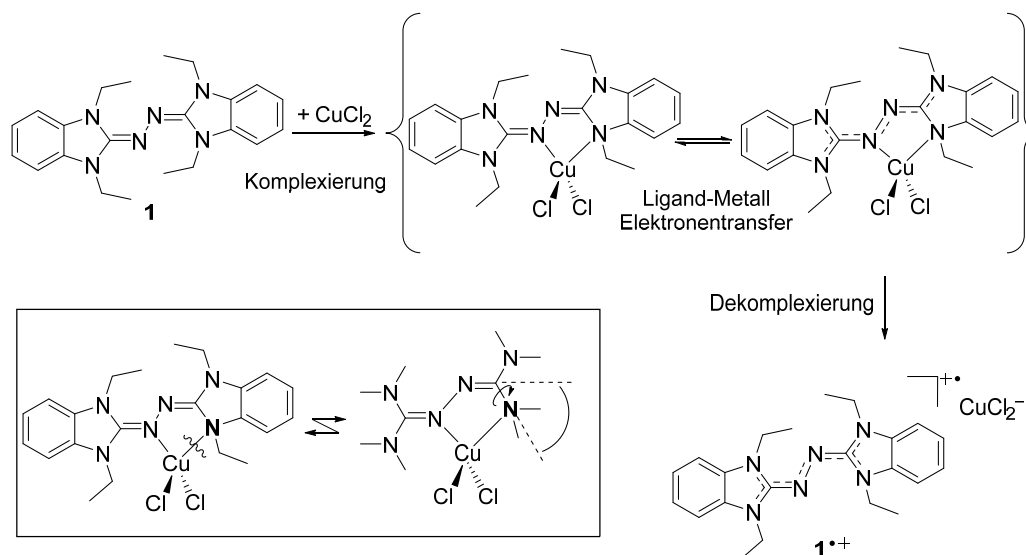


Abbildung 3-19: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von **1**(CuCl₂) (links) und (**6**+H)(CuCl₂) (rechts).^[150] Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome bis auf N-H wurden aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): **1**(CuCl₂) N2-C1 1.368(2), C1-N1 1.367(2), C1-N3 1.335(2), N3-N3' 1.344(2), Cu-Cl 2.108(1); (**6**+H)(CuCl₂) N5-C6 1.371(3), C6-S1 1.768(3), C6-N4 1.290(3), N4-N1 1.409(3), N1-C1 1.341(3), C1-N2 1.335(3), C1-N3 1.341(3), Cu-Cl1 2.120(1), Cu-Cl2 2.111(1). Farbcode: N-blau, S-gelb, Cl-grün, Cu-braun, C-grau, H-weiß.

Wie bereits in der obigen Diskussion der spektroelektrochemischen Untersuchung zu **6** angemerkt, kommt es bei **6** wahrscheinlich zur Zersetzungsreaktion nach dessen Oxidation. Diese könnte ähnlich der Folgereaktion beim **tmeua**-Derivat (HAT und Dimerisierung) ablaufen, wobei nach erfolgtem Elektronentransfer auf CuCl_2 unter anderem (**6**+H) $^+$ gebildet wird.^[101]

Weder eine Anpassung des Redoxpotentials, die Einführung einer weichen Bindungsstelle, noch die Schützung des Harnstoffazins im Rückgrat durch einen kondensierten Aromaten, führen zur Bildung stabiler Komplexe. Tatsächlich ist es im Fall der komplett aromatischen Azine **1**, **2** und **3** wahrscheinlich so, dass die Einführung der aromatischen Einheiten zu einer ungünstigen Orientierung des für eine chelatisierende Koordination notwendigen

Elektronenpaars der N-Amino-Einheit führt (planares Ligandenrückgrat, siehe Schema 3-7). Zusätzlich kommt es wahrscheinlich zu einer Reduzierung der Lewis-Basizität bedingt durch π -Interaktion mit dem aromatischen System. Weiterhin wird nach Oxidation des Harnstoffazins dessen Koordinationsvermögen durch Erniedrigung der Lewis-Basizität unter Einführung einer positiven Ladung weiter herabgesetzt.



Schema 3-7: Reaktion von **1** mit CuCl_2 und Vergleich der Bindungssituation zwischen einem im Rückgrat aromatisch substituierten Harnstoffazin und **tmua**.^[150] Die Einführung eines kondensierten Aromaten im Rückgrat bedingt eine Planarisierung der zweiten N-Amino-Koordinationsstelle, was wahrscheinlich eine chelatisierende Koordination hemmt.

Fazit

Aus den Ergebnissen dieses Kapitels können die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Durch die modulare Synthese konnten leicht mehrere peralkylierte Harnstoffazinderivate dargestellt werden. Deren Redoxverhalten und optische Eigenschaften insbesondere der oxidierten Formen kann so leicht variiert werden.
- Für unsymmetrische Vertreter konnte gezeigt werden, dass sich das resultierende Redoxpotential der Verbindungen aus dem Mittelwert der symmetrischen Vertreter abschätzen lässt.
- Die Derivatisierung des aromatischen Rückgrats durch Einführung von Nitrogruppen wurde untersucht und deren Einfluss auf das Redoxpotential evaluiert. Prinzipiell eröffnen die Nitrofunktionen auch weitere Derivatisierungsmöglichkeiten.
- Der Einfluss der Variation des Redoxpotentials in der Reihe der untersuchten Azine konnte innerhalb von Charge-Transfer-Salzen mit TCNQ beobachtet werden. Der partielle Ladungstransfer auf TCNQ im Festkörper spiegelt sich auch in den Bindungsparametern des CNNC-Gerüsts der Harnstoffazine wider.
- Die Stabilität und die Eigenschaften der oxidierten Formen wurden untersucht. Die Einführung des aromatischen Rückgrats erwies sich in der Tat als Möglichkeit zur Unterbindung von Nebenreaktionen bei der Radikalform, welche im Fall von azyklischen bzw. gesättigten Harnstoffazinen zum Zerfall führen. Die gemischten unsymmetrischen Vertreter **6** & **7** zeigen in der spektroelektrochemischen Untersuchung noch Anzeichen für nach der Oxidation ablaufende Zersetzungsreaktionen. Diese

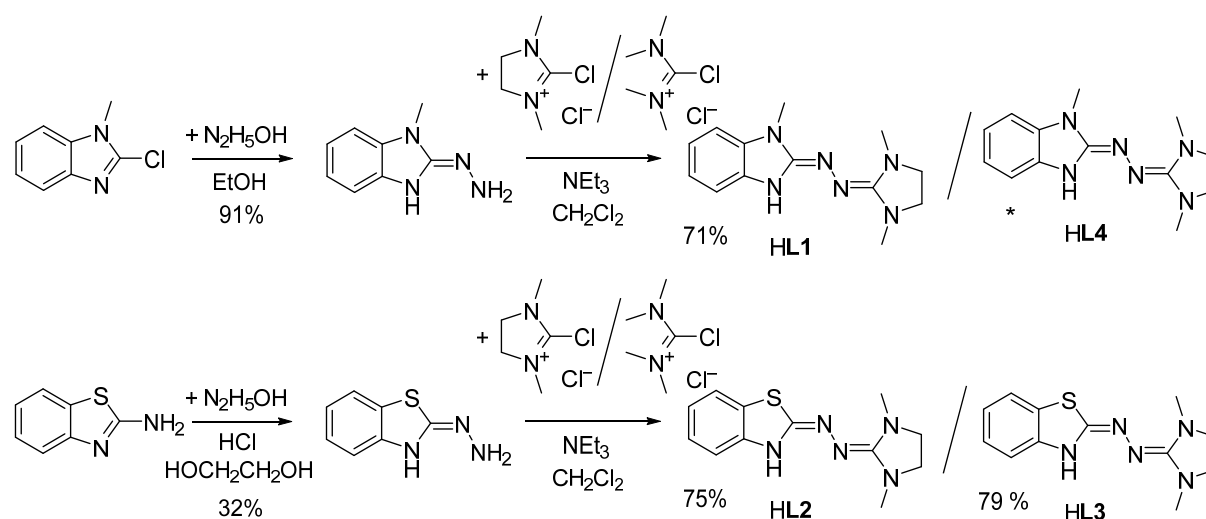
wurden bei den im Rückgrat komplett aromatisch funktionalisierten Vertretern **1**, **2**, **3** und **5** nicht mehr beobachtet.

- Für Verbindung **1**(PF₆) konnte das reversible Schaltverhalten in Verbindung mit der Änderung der optischen Eigenschaften der Redoxstufen in einer elektrochromen Testzelle demonstriert werden.
- Weiterhin konnten die dikationischen Formen (**2,4,5,7**)(BF₄)₂ dargestellt werden, wobei **2**²⁺ und **7**²⁺ strukturell untersucht wurden. Deren besondere weitere Reaktivität wird in den Kapiteln 3.3 & 5.5 beschrieben.
- Untersuchung hinsichtlich des Koordinationsverhaltens der nun stabilen Vertreter offenbarten die Problematik der über die Zyklisierung des Rückgrates induzierten Planarisierung des Harnstoffazingerüsts. Diese führt zu einer ungünstigen Ausrichtung der zweiten, generell schon schwachen, Amin-Koordinationsstelle. Auch eine Erhöhung des Redoxpotentials oder die Verwendung von Schwefel statt der Amin-Bindungsstelle, führten in Verbindung mit Cu^{II}-Salzen letztlich nur zum Elektronentransfer auf das Kupfersalz. Es wurde keine Bildung einer stabilen Koordination beobachtet, womit die Harnstoffazine in diesem Substitutionsmuster ungeeignet zur Verwendung als redoxaktive Liganden sind.
- Die erhaltenen Ergebnisse verdeutlichen jedoch umso mehr das Potential von Harnstoffazinen für Anwendungen innerhalb der organischen Elektronik bzw. Materialchemie. Außerdem vervollständigen sie die Charakterisierung der Verbindungen.

3.1.2 Partiiell alkylierte Harnstoffazinderivate

Um eine Verbesserung der Koordinationseigenschaften der Harnstoffazine zu erreichen, war als zweiter Schritt die Synthese von Harnstoffazinen mit einer N-H-Funktion angedacht. Ebenfalls sollte deren elektronisches Donorverhalten durch Einführung von Schwefels im Harnstoffazingerüst oder einer Modifikation des Rückgrats variiert werden.

Die Darstellung partiell alkylierter Harnstoffazinderivate erfolgte über die teilweise alkylierten Hydrazon-Vorläuferverbindungen (Schema 3-8). Diese konnten nach literaturbekannter Umsetzung von 2-Chloro-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol bzw. 2-Aminobenzothiazol mit Hydrazinhydrat erhalten werden.^[164] Nachfolgend wurden die Hydrazone analog zu den peralkylierten unsymmetrischen Harnstoffazinen mit aktivierten Harnstoffen in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Es wurden die aktivierten Harnstoffe 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid, sowie Chlorotetramethylformamidiniumchlorid verwendet. Dies führte zur Bildung der neuen partiell alkylierten Harnstoffazinderivate **HL1-HL4** (Schema 3-8).



Schema 3-8: Darstellung partiell alkylierter Harnstoffazinderivate,^[165] *keine Bestimmung der Ausbeute, da nur teilweise Umsetzung (~70%) und Aufreinigung nicht erfolgreich.

Der Nachweis der Bildung der entsprechenden partiell alkylierten Harnstoffazine erfolgte zunächst NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch. Für **HL4** zeigt die -spektroskopische Untersuchung ein Stoffgemisch aus **HL4**, dem Hydrazonvorläufer und Tetramethylharnstoff, eine weitere Aufreinigung war nicht erfolgreich. Die Signale im ¹H-NMR Spektrum der partiell alkylierten Harnstoffazine **HL1-HL3** (siehe Abbildung 3-20) lassen sich leicht den entsprechenden Verbindung zuordnen. Im Fall von **HL1** und **HL3** ist das Signal des NH-Protons, wahrscheinlich bedingt durch chemischen Austausch, stark verbreitert. Die Beobachtung mehrerer Signale für die NCH₃-Gruppen am 1,3-Dimethylimidazolidin-2-imin-Teil (**HL1**, **HL2**) und des Tetramethylguanidin-Teils (**HL3**) lassen auf eine eingeschränkte Drehbarkeit um die C=NN-Bindung schließen.

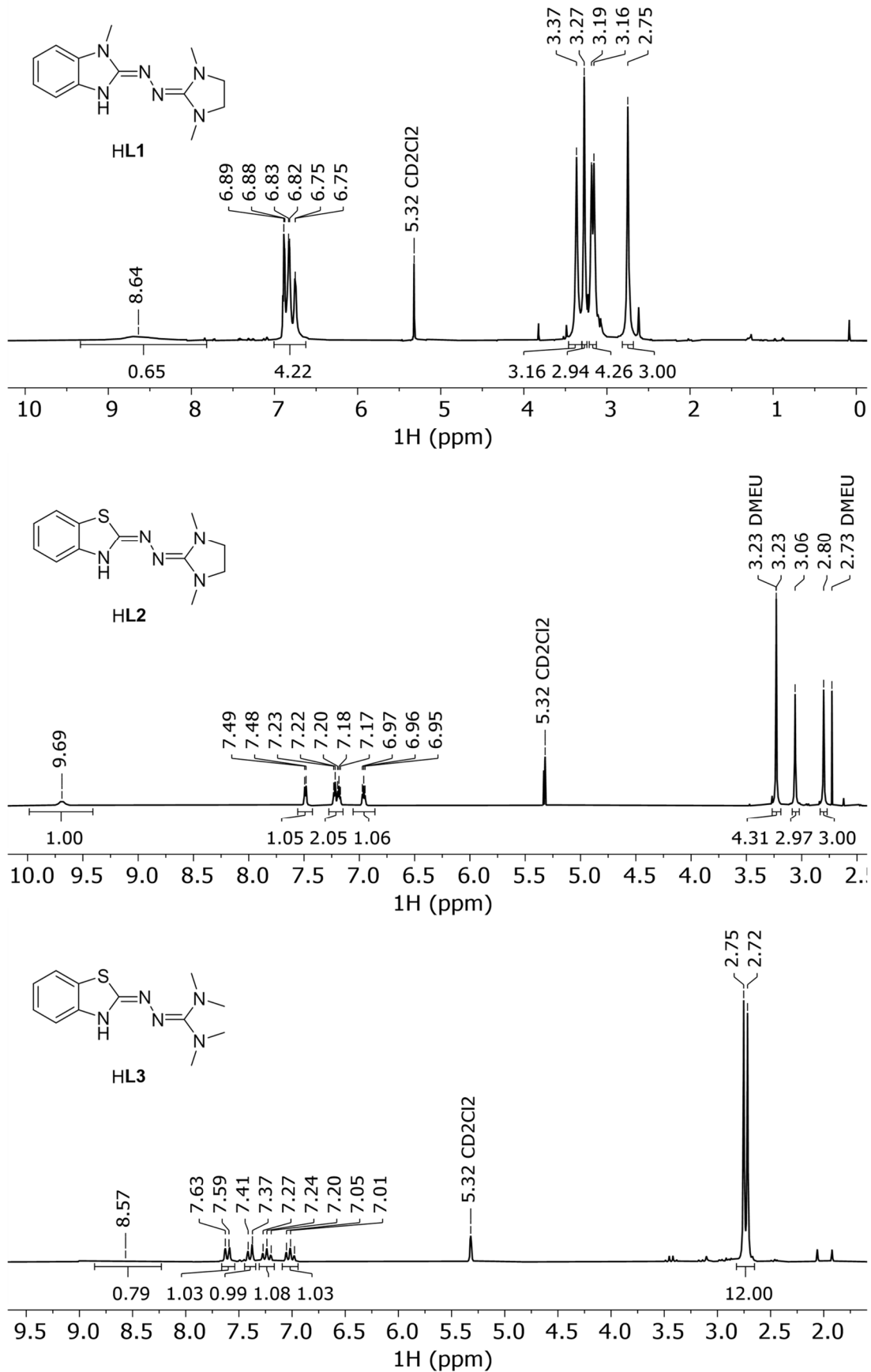


Abbildung 3-20: ^1H -NMR-Spektren der neuen partiell alkylierten Harnstoffazine **HL1** (600.13 MHz, 293 K), **HL2** (600.13 MHz, 295 K, geringe Mengen von während der Reaktion gebildetem 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU) und **HL3** (199.87 MHz, 298 K) in CD_2Cl_2 .

Die Untersuchung mittels UV-Vis-Spektroskopie für **HL1** und **HL2** in CH_2Cl_2 zeigt, wie für die zuvor besprochenen peralkylierten neutralen Vertreter, lediglich Banden im UV-Bereich (**HL1** 329 nm, 252 nm; **HL2** 295 nm, 239 nm).

Des Weiteren gelang es, durch Übersichten einer gesättigten Lösung der Verbindungen **HL1** und **HL4** in 1,2-Difluorbenzol mit *n*-Pentan Kristalle zu erhalten, die sich für die Kristallstrukturanalyse eignen.

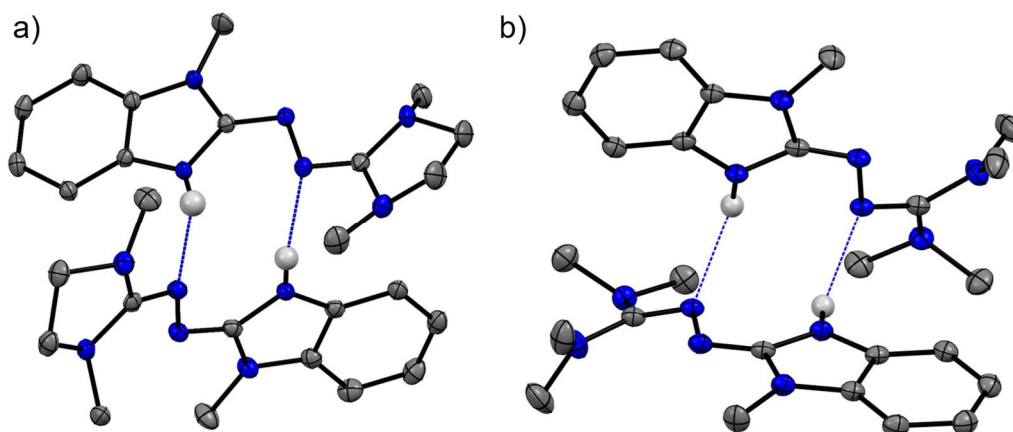
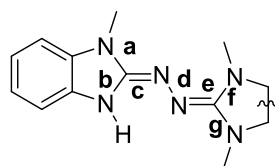


Abbildung 3-21 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **HL1** (a) und **HL4** (b) mit Darstellung der wasserstoffbrücken-gebundenen Dimere.^[165] In der Kristallstruktur von **HL1** befinden sich vier leicht unterschiedliche Moleküle. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome bis auf N-H nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 3-4. Farbcode: N-blau, C-grau, H-weiß.

Tabelle 3-4: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) aus der Kristallstrukturanalyse von **HL1** und **HL4**.

	HL1*	HL4
a	1.385(2)	1.392(2)
b	1.378(2)	1.381(2)
c	1.295(2)	1.289(2)
d	1.424(2)	1.420(2)
e	1.295(2)	1.296(2)
f	1.392(2)	1.382(2)
g	1.392(2)	1.390(2)

*gemittelte Bindungslängen
vier leicht unterschiedliche Moleküle
in der Elementarzelle.



Aus der Kristallstrukturanalyse geht hervor, dass beide Verbindungen im Kristall in der fast planaren Azinform vorliegen (Abbildung 3-21). Die N–N-Einfach- und die Imino-C=N-Doppelbindungslängen (siehe Tabelle 3-4) betragen 1.424(2) und 1.295(2)/1.295(2) Å (**HL1**) bzw. 1.420(2) und 1.289(2)/1.296(2) Å (**HL4**) und liegen damit im Bereich der zuvor diskutierten peralkylierten Harnstoffazine. DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) für **HL1** sagen eine um $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta E_{\text{el+vib0}}$) stabilere Azinform gegenüber der theoretisch gerechneten Hydrazonform in der Gasphase vorher. Durch den 1,3-Shift des Protons der Hydrazonform kommt es der Rechnung nach zu einer Entplanarisierung durch Verdrillung des

aliphatischen GuanidinyI-Restes über die N–N-Bindung (siehe Abbildung 3-22). In der Elementarzelle von **HL1** finden sich vier leicht unterschiedliche Moleküle, in der von **HL4** nur eines. In beiden Fällen werden dimere Einheiten geformt, wobei zwei Moleküle über zwei N–H···N-Wasserstoffbrücken wechselwirken. DFT-Rechnungen an **HL1** sagen eine signifikante Bindungsenergie von $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta E_{\text{el+vib0}}$, B3LYP+D3/def2-TZVP) für das Dimer vorher.

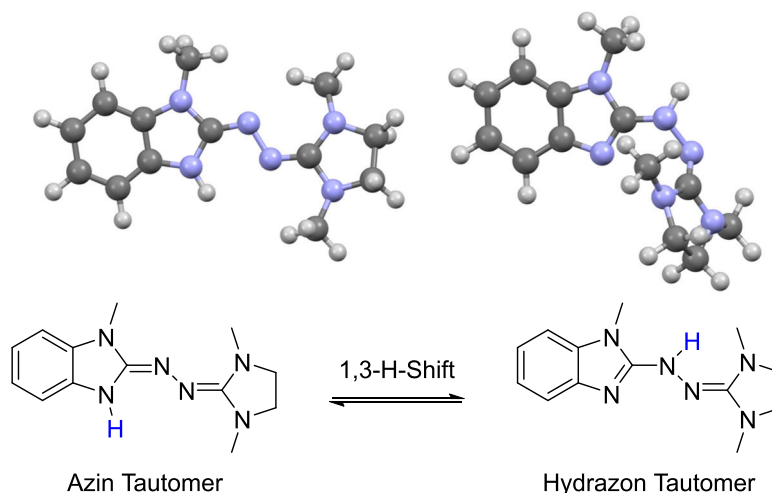


Abbildung 3-22. Mittels DFT-Methoden (B3LYP+D3/def2-TZVP) optimierte Strukturen der tautomeren Formen von **HL1**.^[165]

Die Redoxaktivität der partiell alkylierten Harnstoffazin Derivate **HL1** und **HL2** wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht (siehe Abbildung 3-23). Die aufgenommenen Kurven für **HL1** zeigen zunächst einen scharfen Redoxprozess für **HL1** ($E_{1/2} = -0.49 \text{ V}$) und **HL2** ($E_{1/2} = -0.30 \text{ V}$) sowie in beiden Fällen einen zweiten, breiteren pseudo-reversiblen. Die unterliegenden zwei Ein-Elektronen-Redoxprozesse beinhalten wahrscheinlich eine Änderung der Wasserstoffbindung oder einen Protonentransfer, da die Wasserstoffbrückenbindung durch Oxidation des Wasserstoffbrückendonors gestärkt wird.

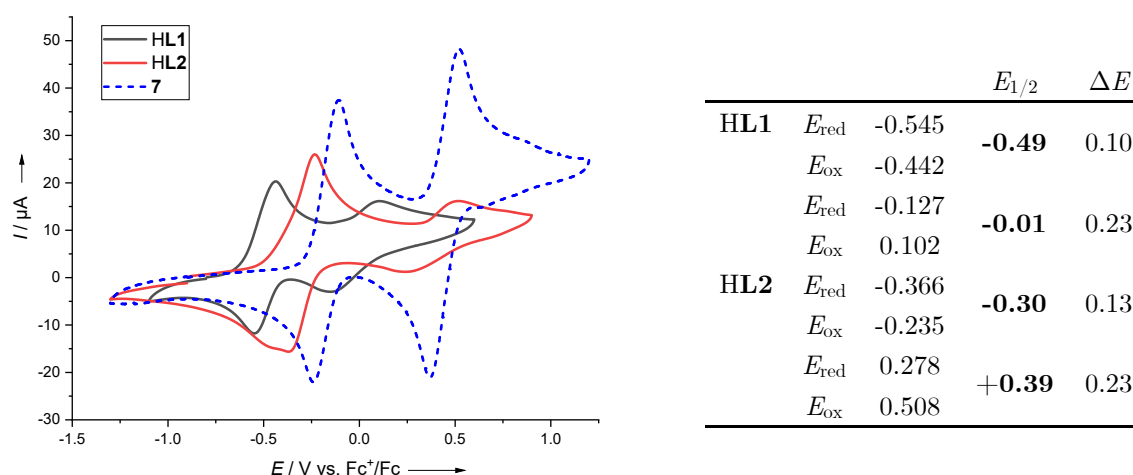
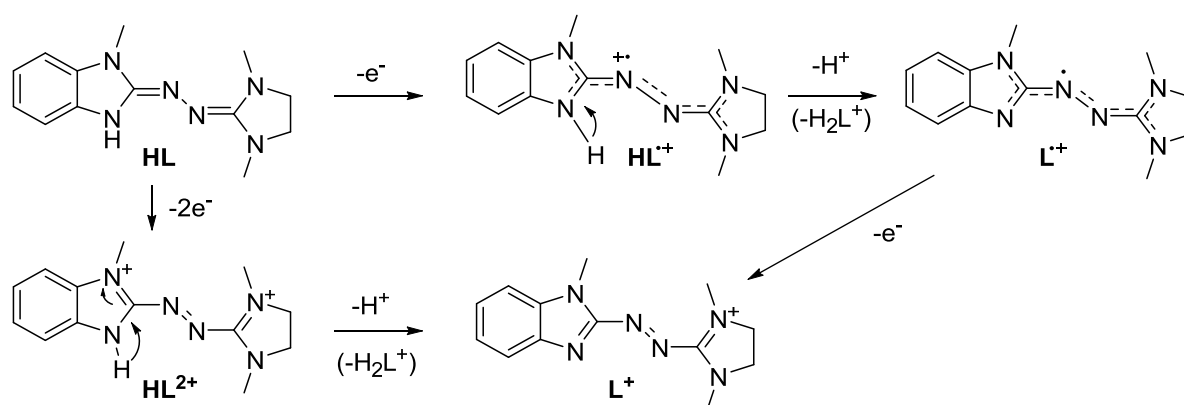


Abbildung 3-23: Cyclovoltammogramme von **HL1** und **HL2** in CH_2Cl_2 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Potentiale in V gegen Fc^+/Fc .

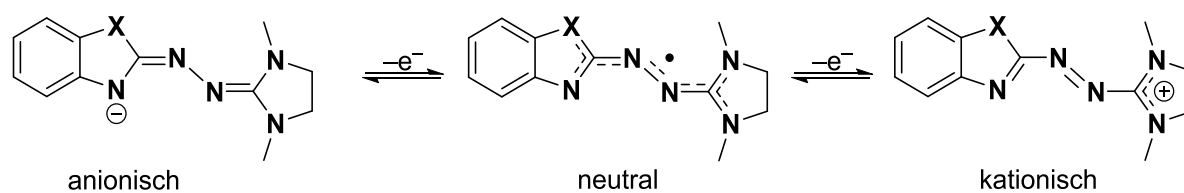
Ein Vergleich mit der zu **HL2** analogen N-methylierten Verbindung **7** zeigt, dass die beobachteten Redoxprozesse von **HL2** ähnlich denen von **7** sind. Das Redoxpotential des ersten

Redoxprozess ist für **HL2** etwas niedriger als für **7**. Interessanterweise ist das Redoxpotential für den zweiten Redoxprozess in beiden Fällen fast gleich, jedoch ist der Spitzenstrom im zweiten Redoxprozess für **HL2** stark verringert im Vergleich zu **7**. Die genauen Prozesse bei der Oxidation von **HL1** und **HL2** sind unklar. Mögliche Vorgänge sind in Schema 3-9 gezeigt. Zwei Prozesse sind denkbar, zum einen könnte eine direkte Zwei-Elektronen-Oxidation zu HL^{2+} führen, welches durch H^+ -Verlust zu L^+ reagiert. Dagegen spricht allerdings die Ähnlichkeit der CV-Ergebnisse von **HL2** und **7** sowie die Beobachtung von zwei Redoxvorgängen. Ein möglicher zweiter Vorgang wird durch eine Ein-Elektronen-Oxidation ausgelöst. Diese führt zur Bildung von $\text{HL}^{\bullet+}$, welches nun H^+ abspaltet (Bildung von L^{\bullet}) und anschließend ein zweites Mal oxidiert werden kann (Bildung von L^+). Die letztlich gebildete Spezies L^+ kann als Analogon zur zweifach oxidierten Form der peralkylierten Harnstoffazine angesehen werden.



Schema 3-9: Mögliche ablaufende Vorgänge nach Oxidation der partiell alkylierten Liganden **HL1** und **HL2**, stellvertretend an **HL1** gezeigt.

In der Theorie sollten die deprotonierten Formen der partiell alkylierten Azine allerdings analog zu den zuvor beschriebenen peralkylierten Harnstoffazine drei unterschiedliche Redoxzustände aufweisen (siehe Schema 3-10).



Schema 3-10: Mögliche Oxidationsstufen der deprotonierten Form der partiell alkylierte Harnstoffazinderivate ($\text{X} = \text{N-Me}, \text{S}$).

3.2 Koordinationschemie der partiell alkylierten Harnstofffазinderivate

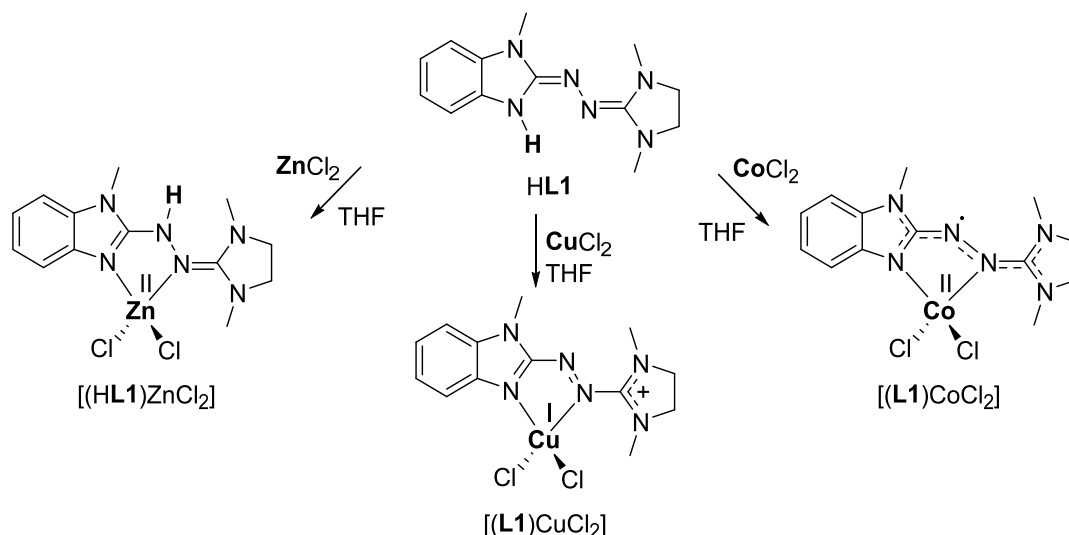
In diesem Kapitel wird die Koordinationschemie der partiell alkylierten Harnstofffазinderivate mit späten Übergangsmetallen ($M = Zn^{II}, Cu^{II}, Co^{II}$) behandelt. Bedingt durch die Möglichkeit der Isomerisierung oder Deprotonierung der N-H-Funktion der partiell alkylierten Harnstoffazine bilden diese erstmals in mehreren Oxidationsstufen stabile Harnstoffazin-komplexe.

Zunächst werden erste Koordinationsversuche mit MCl_2 -Salzen vorgestellt. Aus der Kombination der N-H-Funktion und der Redoxaktivität der Liganden sowie der Metalle, ergibt sich die Herausforderung der Bestimmung des Redoxzustandes von Metall und Ligand.

Im weiteren Verlauf werden homoleptische Komplexe und deren interessantes Redoxverhalten behandelt. Die elektronische Struktur und die Eigenschaften der Oxidationsstufen werden durch die breite Untersuchung mit analytischen Methoden eruiert. Weiterhin wird die katalytische Aktivität der Kupferkomplexe in der aeroben Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden getestet und die weitere Reaktivität der erhaltenen Cobaltkomplexe ausgelotet.

3.2.1 Komplexe mit MCl_2 -Salzen ($M = Zn, Cu, Co$)

Erste Koordinationsversuche wurden zunächst mit dem Harnstoffazin **HL1** durchgeführt. Dabei erfolgte Umsetzung mit $ZnCl_2$, $CuCl_2$ und $CoCl_2$ in THF (siehe Schema 3-11). Innerhalb dieser Reihe besitzt der Ligand, wie die nachfolgenden Daten zeigen, wahrscheinlich unterschiedliche Oxidationsstufen. Zu Verdeutlichung der Unterschiede in den Strukturen werden die Komplexe im Text vergleichend besprochen. Entsprechend sind die Kristallstrukturen und die kritischen Bindungsparameter in Abbildung 3-24 (S. 58) und Tabelle 3-5 (S. 59) zusammengefasst. Ebenso sind die UV-Vis-Ergebnisse in Abbildung 3-27 (S. 65) gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse werden durch DFT-Rechnungen ergänzt.



Schema 3-11: Komplexierungsversuche von **HL1** mit MCl_2 -Salzen ($M = Zn, Cu, Co$). Die Strukturen zeigen die wahrscheinlichste Beschreibung der elektronischen Verteilung, anhand der nachfolgend im Text diskutierten Ergebnisse.

Strukturelle Untersuchung sowie Evaluation der elektronischen Struktur mittels DFT

Für alle Umsetzungen von **HL1** mit ZnCl_2 , CuCl_2 und CoCl_2 konnte die Kristallstrukturanalyse erhaltener Kristalle durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Abbildung 3-24 (S. 58) und Tabelle 3-5 (S. 59) gezeigt.

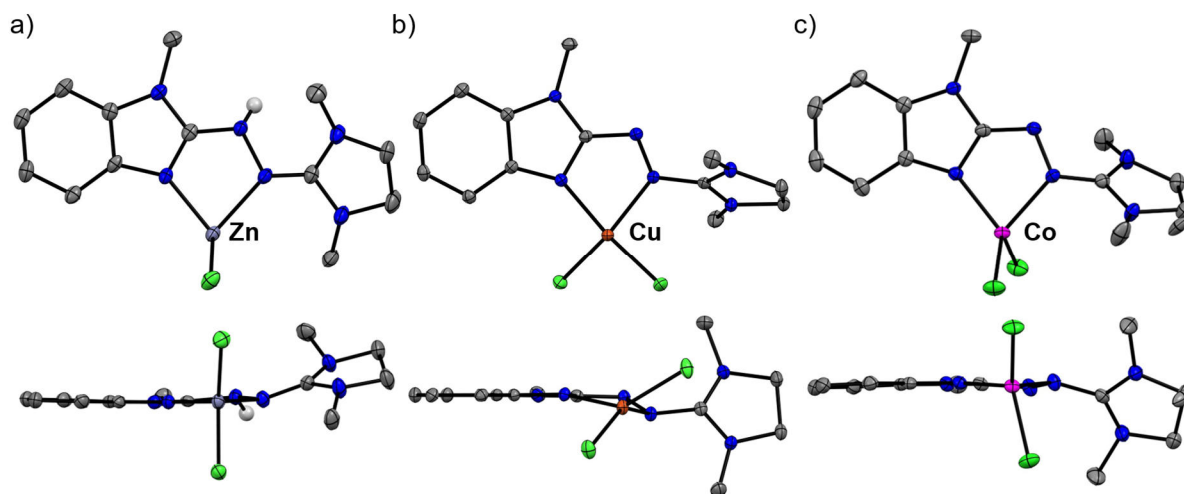


Abbildung 3-24: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen aus zwei Perspektiven. a) $[(\text{HL1})\text{ZnCl}_2]$ in der Kristallstruktur befinden sich zusätzlich zwei Moleküle CH_2Cl_2 (ausgeblendet). b) $[(\text{L1})\text{CuCl}_2]$ c) $[(\text{L1})\text{CoCl}_2]$ das Ethylenrückgrat ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) im aliphatischen Teil weist eine Fehlordnung im Kristall auf. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, H-weiß, Zn-silber, Cu-rot-braun, Co-pink. Die Abwesenheit des NH-Protons in den Cu- und Co-Komplexen wird im Text diskutiert. Ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 3-5.

Die Kristallstruktur des erhaltenen $[(\text{HL1})\text{ZnCl}_2]$ -Komplexes zeigt die chelatisierende Bindung des Metallsalzes durch den **HL1**-Liganden. Man beobachtet die Bildung eines fünfgliedrigen Metallzyklus. Es lässt sich erkennen, dass durch die Komplexierung ein 1,3-Shift des NH-Protons stattfindet und dieses nun an der zentralen N–N-Einheit gebunden ist. Im Vergleich zum freien Liganden sind die CN-Bindungen **c**, **e** aufgeweitet und **b** verkürzt. Dies ist zum einen wahrscheinlich durch das Lewis-saure Zinkatom (Schwächung der CN-Doppelbindung **e**) bedingt und zum andern durch den Shift des Protons, was so auch aus der Lewis-Formel hervorgeht (siehe Tabelle 3-5). Die zentrale N–N-Bindungslänge **d** scheint kaum beeinflusst zu werden und ist ähnlich der des freien Liganden **HL1**. Der Bisswinkel des Liganden beträgt 81.5° und der Interligand-Winkel der Cl-Coliganden beträgt 111.6° . Der Winkel zwischen den N–Zn–N- und Cl–Zn–Cl-Ebenen beträgt 87.2° , somit lässt sich die Koordinationsgeometrie als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Das Benzimidazol-N(H)-N-Gerüst liegt in einer Ebene, der aliphatische Guanidinteil ist leicht aus dieser Ebene herausgedreht. Die längere CN-Bindungslänge **e** sowie deren Verdrehung unterstützen die Vermutung der freien Drehbarkeit um die CN-Bindung. Die Ligand-Metall-N–Zn-Bindungslängen betragen $1.986(3) \text{ \AA}$ (**h**) und $2.067(3) \text{ \AA}$ (**i**). Somit besitzt der Ligand zwei in ihrer Lewis-Basizität unterschiedliche Bindungsstellen. Weiterhin beträgt die Zn–Cl-Abstände $2.203(1)$ bzw. $2.269(1) \text{ \AA}$. Zum Vergleich betragen die Ligand-Metall-N–Zn-Bindungslängen im $[(\text{bdmeua})\text{ZnCl}_2]$ -Komplex welcher eine Imin- und eine Amin-Metallbindung aufweist, $2.020(2)$ und $2.121(2) \text{ \AA}$.^[95] Die partiell alkylierten Harnstoffazine sind also in der Lage das Metall stärker zu binden, behalten dabei aber zwei unterschiedlich starken Bindungsstellen.

Die mittels DFT-Methoden berechnete Gasphasenstruktur von [(HL1)ZnCl₂] (Strukturparameter siehe Tabelle 3-5) stimmt bis auf die Metall-Ligand-Bindungslängen, welche zwei stärker unterschiedliche Bindungen vorhersagen, gut mit der im Kristall überein. Die berechneten Ligand-Bindungslängen liegen nahe an den experimentellen Werten.

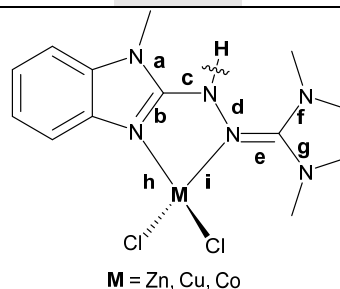
Tabelle 3-5: Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Strukturparameter (in Å) der [(H)L1MCl₂]-Komplexe (M = Zn, Cu, Co). (B3LYP+d3/def2-TZVP). Der Gesamtspin (*S*) beschreibt den berechneten Zustand.[#] Zur einfachen Vergleichbarkeit wurde eine interne Bezeichnung gewählt, die im beigefügten Schema erläutert ist.

	HL1	HL1 ZnCl ₂	HL1 ZnCl ₂ ber. <i>S</i> = 0	L1 CuCl ₂	HL1 CuCl ₂ ber. <i>S</i> = ½	L1 CuCl ₂ ber. <i>S</i> = 0	L1 CuCl ₂ ber. <i>S</i> = 1	L1 CoCl ₂	HL1 CoCl ₂ ber. <i>S</i> = 1.5	L1 CoCl ₂ ber. <i>S</i> = 2
	exp.*	exp.		exp.				exp.		
a	1.385(2)	1.352(4)	1.365	1.358(1)	1.363	1.375	1.372	1.362(2)	1.364	1.373
b	1.378(2)	1.320(5)	1.317	1.347(1)	1.316	1.348	1.339	1.348(2)	1.320	1.340
c	1.295(2)	1.364(4)	1.368	1.358(1)	1.369	1.335	1.343	1.351(2)	1.369	1.347
d	1.424(2)	1.425(4)	1.427	1.339(1)	1.431	1.329	1.343	1.361(2)	1.428	1.343
e	1.295(2)	1.326(4)	1.324	1.394(1)	1.328	1.371	1.339	1.363(2)	1.328	1.337
f	1.392(2)	1.364(5)	1.359	1.325(1)	1.362	1.334	1.346	1.340(2)	1.361	1.358
g	1.392(2)	1.355(4)	1.352	1.321(1)	1.346	1.331	1.340	1.329(2)	1.349	1.340
h	-	1.986(3)	2.070	1.976(1)	2.009	2.011	2.013	1.989(1)	2.036	2.047
i	-	2.067(3)	2.244	1.984(1)	2.173	2.073	2.133	2.015(1)	2.145	2.162
∠	-	87.2°	83.8°	50.5°	50.0°	52.2°	40.0°	81.8°	82.3°	77.9°

[#] Konvergenz des entsprechenden Zustandes bestätigt durch die Überprüfung des erhaltenen $\langle S^2 \rangle$ -Wertes.

* gemittelte Bindungslängen, vier leicht unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle.

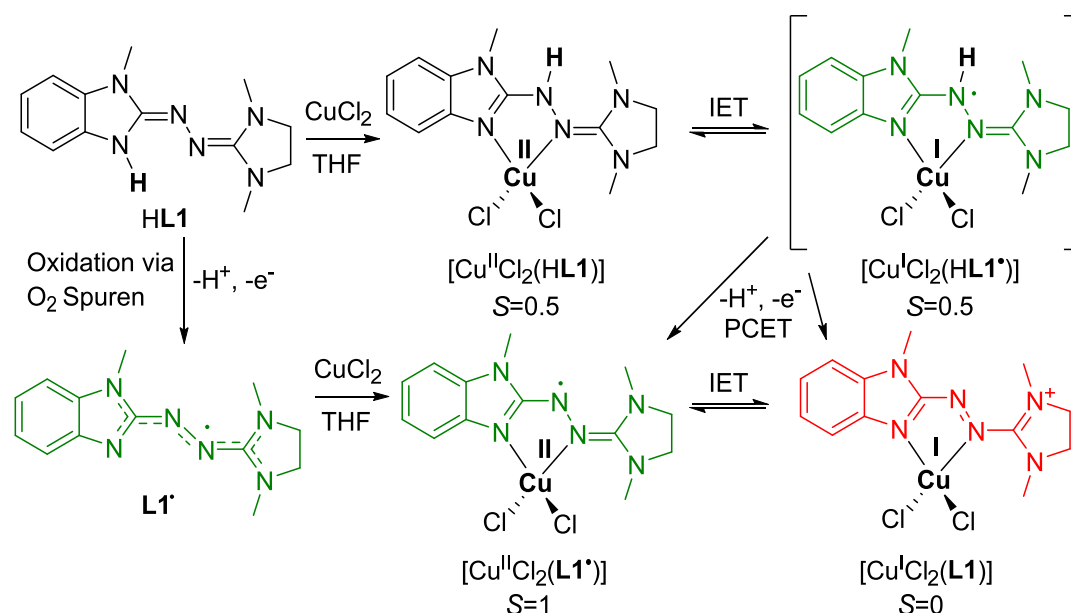
∠ kl. Winkel zwischen den N-M-N & Cl-M-Cl Ebenen.



Die strukturelle Untersuchung der Komplexe von HL1 mit CuCl₂ bzw. CoCl₂ ergab andere Ergebnisse als die Umsetzung mit dem redoxinerten ZnCl₂. (vgl. Abbildung 3-24 und Tabelle 3-5). Im Fall der Umsetzung mit CuCl₂ lässt sich anhand der Kristallstrukturanalyse nicht zuverlässig feststellen, ob noch ein Wasserstoffatom (1,3-Shift) am Liganden gebunden ist. Man erhält, wie bei der Umsetzung mit ZnCl₂, einen fünfgliedrigen Metallazyklus, allerdings unterscheiden sich die Ligandbindungslängen stark von den im [(HL1)ZnCl₂]-Komplex. Aufgrund der Kombination des redoxaktiven Cu^{II} mit dem redoxaktiven Liganden kommen mehrere mögliche Beschreibungen des Komplexes in Frage. Bei einem intermolekularen Elektronentransfer vom Liganden auf das Metall und damit Oxidation des Liganden, als auch bei einer Oxidation des Liganden durch Spuren von Sauerstoff in Lösung, kommt es wahrscheinlich zur Abspaltung des Protons am Liganden. Der erhaltene Feststoff und die Kristalle des Kupferkomplexes sind tiefbraun bis gelb gefärbt. Ein Vergleich erhaltener Strukturparameter des Cu- und Zn-Komplexes mit denen des freien Liganden HL1 zeigt eine stärkere Verlängerung der CN-Bindungen **c**, **e** für den Kupferkomplex (**c** 1.295(2) Å HL1, 1.364(4) Å HL1Zn, 1.358(1) Å L1Cu; **e** 1.295(2) Å HL1, 1.326(4) Å HL1Zn, 1.394(1) Å L1Cu). Weiterhin ist die NN-Bindung stark verkürzt (**d** 1.424(2) Å HL1, 1.425(4) Å HL1Zn,

1.339(1) Å **L1Cu**). Dies deutet auf eine Oxidation des Liganden hin. Die Koordination des Cu-Atoms kann als verzerrt zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch beschreiben werden, wobei der Winkel zwischen den N-Cu-N- und Cl-Cu-Cl-Ebenen 50.5° beträgt. Interessanterweise gleichen sich die Metall-Ligand-Cu-N-Bindungslängen fast an und betragen 1.976(1) bzw. 1.984(1) Å, die Cu-Cl Abstände betragen 2.226(1) bzw. 2.234(1) Å. Der Bisswinkel des Liganden beträgt 79.1°, der Interligand-Winkel der Chlorido-Coliganden beträgt 106.8°. Zusätzlich ist die CNN-Einheit nicht mehr planar, sondern leicht aus der Ebene der aromatischen Einheit herausgedreht (Diederwinkel 22.1°, vgl. Seitenansicht Abbildung 3-24b). Ein Versatz der zwei Einheiten im Harnstoffazin über die NN-Einheit wurde zuvor auch bei der zweifach oxidierten Form der peralkylierten Harnstoffazine beobachtet (vgl. Abbildung 3-10, S.42.).

Zur weiteren Aufklärung der elektronischen Beschreibung wurden mehrere mögliche Zustände des Cu-Komplexes innerhalb der DFT betrachtet (vgl. Schema 3-12).

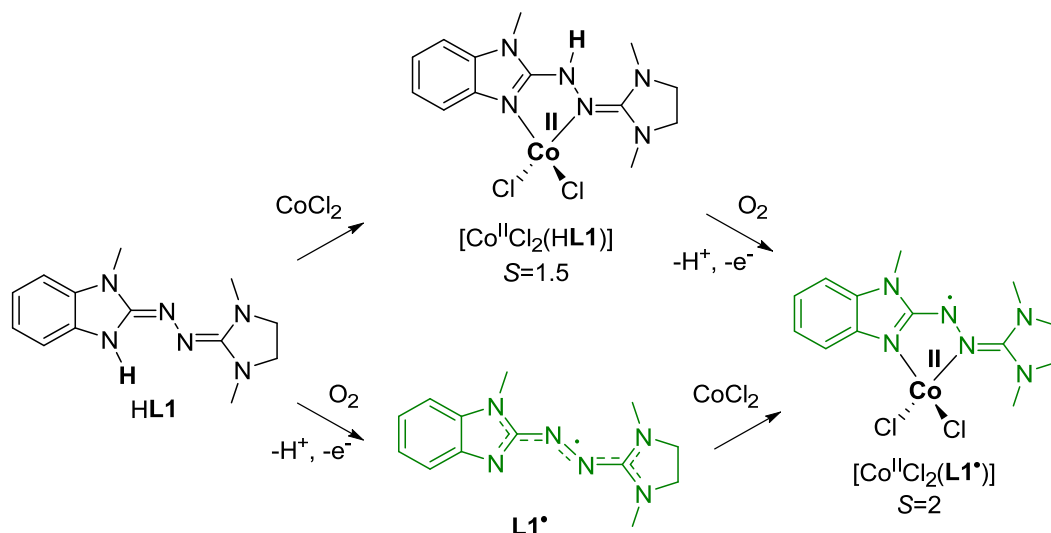


Schema 3-12: Mögliche Zustände des Kupfer-L1-Komplexes und Überlegungen zu dessen Bildungsmechanismus. IET: Intramolekularer Elektronentransfer; PCET: Protonen-gekoppelter Elektronentransfer. S : Gesamtspin des Zustandes.

Dabei wurde zunächst der CuCl_2 -Komplex mit **HL1**-Ligand als Dublettzustand ($S = 0.5$) berechnet. Die berechnete Spindichteverteilung dieses Zustandes liegt hauptsächlich auf dem Cu-Atom (somit Cu^{II} und neutraler **HL1**-Ligand). Die für diesen Zustand erhaltenen Ligand-Bindungslängen lassen sich jedoch nicht mit denen der Kristallstruktur in Einklang bringen. Allerdings stimmen sie gut mit denen der Kristallstruktur des $[(\text{HL1})\text{ZnCl}_2]$ -Komplexes überein. Anschließend wurden die Komplexe mit deprotonierten Formen des Liganden mittels der DFT betrachtet. Es wurde angenommen, dass es sich um einen radikalischen Liganden und Cu^{II} -Atom handelt (Triplettzustand, $S = 1$) oder um den geschlossenschaligen Fall (Singulettzustand, $S = 0$), der sich als kationischer (zweifach oxidiertes, deprotoniertes) Ligand und Cu^{I} -Atom verstehen lässt. Energetisch liegt der gerechnete Triplettzustand ($\langle S^2 \rangle_{\text{Triplett}} = 2.013$) niedriger ($\Delta E_{\text{el+vib0}} = -29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als der geschlossenschalige Singulettzustand. Die Energie des offenschaligen Singulettzustands, welcher in der DFT

indirekt über die Broken-Symmetry-Lösung ($\langle S^2 \rangle_{\text{BS}} = 0.959$) abgeschätzt werden kann, liegt nach Rechnung noch unter dem Triplettzustand ($\langle S^2 \rangle_{\text{Triplett}} = 2.013$). Die berechnete antiferromagnetische Austauschwechselwirkung beträgt $J = -123 \text{ cm}^{-1}$ ($\mathbf{H} = -2J_{\text{ab}}\mathbf{S}_{\text{a}}\cdot\mathbf{S}_{\text{b}}$), die Energiedifferenz zwischen offenschaligem Singulett und Triplett beträgt $2J$.^[166-167] Keiner der gerechneten Zustände gibt die Festkörperstruktur ausreichend wieder (vgl. Tabelle 3-5). Jedoch zeigen die Rechnungen, dass sich im Fall eines deprotonierten radikalischen Liganden (Triplettzustand) die Bindungslängen im CNNC-Gerüst angleichen sollten, die stark verlängerte CN-Bindungslänge **e** in der Festkörperstruktur, sowie das Abwinkeln des CNN-Gerüsts aus der Ebene des Aromaten (NCNN-Diederwinkel: geschlossenschaliger Singulett 23.4°, Triplett 6.4°, exp. 22.1°) könnten ein Hinweis auf das Vorliegen des geschlossenschaligen Singulettzustandes im Festkörper sein (eventuelle Stabilisierung durch Packungseffekte). Weiterhin wird der Winkel zwischen den N-Cu-N- und Cl-Cu-Cl-Ebenen ebenfalls besser durch die berechnete geschlossenschalige Singulett-Struktur wiedergegeben. Dieser zeigt, wie für Cu^I zu erwarten ist, eher in Richtung einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie als in die für Cu^{II} zu erwartende quadratisch-planare (\angle : geschlossenschaliger Singulett 52.2°, Triplett 40.0°, BS 45.1°, exp. 50.5°).

Auch die Beschreibung des erhaltenen Komplexes aus der Umsetzung von CoCl₂ mit **HL1** ist nicht eindeutig. Die Festkörperstruktur zeigt ebenfalls einen fünfgliedrigen Metallazyklus (siehe Abbildung 3-24c). Im Vergleich zum freien Liganden **HL1** sind auch hier die CN-Bindungen **c**, **e** aufgeweitet und **b** verkürzt (siehe Tabelle 3-5). Im Gegensatz zum [(**HL1**)ZnCl₂]-Komplex ist die zentrale NN-Bindung **d** nun ebenfalls signifikant verkürzt allerdings nicht so stark, wie bei dem erhaltenen Kupferkomplex. Insgesamt gleichen sich die Bindungslängen im CNNC-Gerüst an. Die Koordination des Cobaltatoms kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden, wobei der Winkel zwischen den N-Co-N- und Cl-Co-Cl-Ebenen 81.8° beträgt. Die Metall-Ligand-Co-N-Bindungslängen sind ebenfalls stärker angeglichen als beim Zn-Komplex und betragen 1.989(1) und 2.015(1) Å, die Co-Cl-Abstände betragen 2.231(1) und 2.223(1) Å. Der Bisswinkel des Liganden beträgt 79.9°, der Interligand-Winkel der Chlorido-Coliganden beträgt 113.3°. Im Gegensatz zum Kupferkomplex ist die CNN-Einheit fast planar. Aufgrund der tetraedrischen Koordination handelt es sich wahrscheinlich um ein Co^{II}-d⁷-Atom (High-Spin). Die Bildung von Co^I (d⁸) ist unwahrscheinlich, da hier bedingt durch die Ligandenfeldstabilisierungsenergie eine quadratisch-planare Struktur zu erwarten ist, Co^{III} (d⁶) kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da dies fast ausschließlich im oktaedrischen Ligandenfeld beobachtet wird.^[168] Dementsprechend werden im folgenden nur Kombinationen aus Co^{II} mit dem Liganden diskutiert. Anhand der Ligand-Bindungslängen im Festkörper ist auch hier davon auszugehen, dass dieser deprotoniert vorliegt. Dies wird weiter durch die DFT-berechnete Gasphasenstruktur des hypothetischen [(**HL1**)CoCl₂]-Komplexes (Quartettzustand, $S = 1.5$) gestützt (vgl. Schema 3-13 und Tabelle 3-5). Die berechneten Bindungslängen des Liganden passen nicht zur Festkörperstruktur des erhaltenen Cobaltkomplexes, jedoch passen sie gut zu der von [(**HL1**)ZnCl₂].



Schema 3-13: Überlegungen zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Cobalt-L1-Komplexes und dessen Bildungsmechanismus. S Gesamtspin des Zustandes.

Ebenso wie beim Kupferkomplex ist eine Oxidation des Liganden durch Spuren von Sauerstoff, denkbar, was zur Abspaltung des Protons und Bildung eines radikalisch neutralen Liganden L1^\bullet führt. Das Angleichen der Bindungslängen der CNNC-Einheit ist ein starker Hinweis hierfür. Dementsprechend wurde mittels DFT-Methoden ein Co^{II} -Komplex mit radikalischem Liganden (Quintettzustand, $S = 2$) berechnet (vgl. Schema 3-13 und Tabelle 3-5). Dieser gibt die elektronische Verteilung zu der im Festkörper allerdings nicht ausreichend gut wieder. Zwar zeigt die Strukturoptimierung in der Gasphase ein Angleichen der CNNC-Bindungslängen, diese sind allerdings kürzer (**c** 1.347, **d** 1.343, **e** 1.337 Å) als in der Festkörperstruktur (**c** 1.351(2), **d** 1.361(2), **e** 1.363(2) Å). Womöglich sind die Unterschiede auch durch Packungseffekte im Kristall bedingt bzw. gibt die Rechnung die Metall-Ligand-Wechselwirkung nicht ausreichend wieder, was sich auch in den Metall-Ligand-Bindungslängen zeigt. Es wurden deshalb weitere spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

NMR- und UV-Vis-spektroskopische Untersuchung

Das ¹H-NMR-Spektrum von erhaltenen Kristallen des [(HL1)ZnCl₂]-Komplexes mit ZnCl₂ in MeCN-d₃ ist in Abbildung 3-25 gezeigt. Es lassen sich sieben Signale erkennen, vier im aromatischen und drei im N-Alkyl-Bereich. Anhand der Integrale lässt sich das am stärksten tieffeldverschobene Singulettsignal mit einem Integral von eins einem NH-gebunden Proton zuordnen. Es folgen drei aufgespaltene Signale im aromatischen Bereich, welche den vier Protonen im aromatischen Rückgrat zugeordnet werden können. Interessanterweise ergeben sich für die drei N-Methylgruppen nur zwei Signale und für das Ethylenrückgrat (-CH₂CH₂-) nur ein Singulettsignal. Dies deutet daraufhin, dass die zwei NCH₃- sowie die zwei CH₂-Gruppen untereinander im chemischen Austausch stehen und durch einen dynamischen Prozess (wahrscheinlich eine Rotation der Imidazolidiniumeinheit um die CN-Bindung) ineinander überführt werden. Im ¹H,¹H-NOESY-Experiment zeigen die N-Methyl-Signale (3.49 ppm und 3.10 ppm) zudem räumliche Nähe zum N-H-Signal (7.71 ppm). Dies bestätigt die Erkenntnisse aus der Festkörperstruktur, dass durch die Komplexbildung ein 1,3-Shift des Protons stattfindet und welches nun an der zentralen N-N-Einheit gebunden ist.

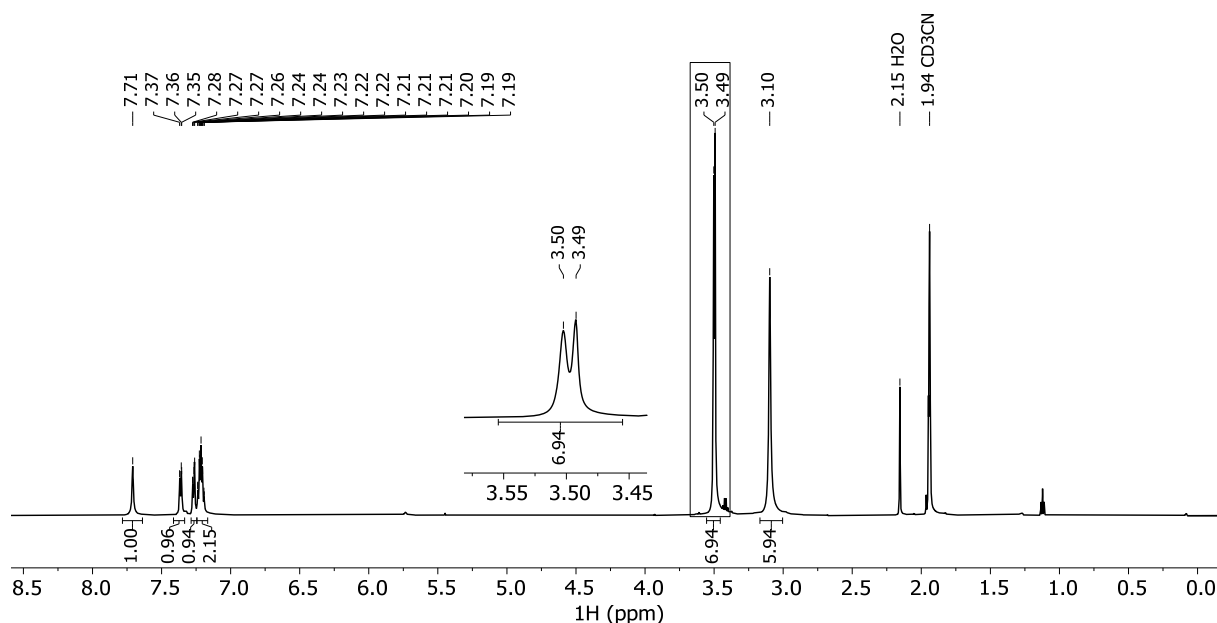


Abbildung 3-25: ¹H-NMR-Spektrum (600.13 MHz, MeCN-d₃, 295 K) von [(HL1)ZnCl₂].

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Kristalle des Kupferkomplexes [(L1)CuCl₂] in MeCN-d₃ (siehe Abbildung 3-26) zeigt interessanterweise verbreiterte Signale im diamagnetischen Bereich. Diese sind allerdings schwach und könnten eventuell durch Verunreinigungen/Zersetzungsprodukte in Lösung hervorgerufen werden oder ein teilweiser Austausch zum Cu^{II} führt zu einer Signalverbreiterung. Die Anzahl der Signale und deren Integralwert sowie eine leichte Tieffeld-Verschiebung aller Signale im Vergleich zum freien Liganden (HL1) sind allerdings im Einklang mit einem zweifach oxidierten deprotonierten Liganden an einem Cu^ICl₂-Atom.

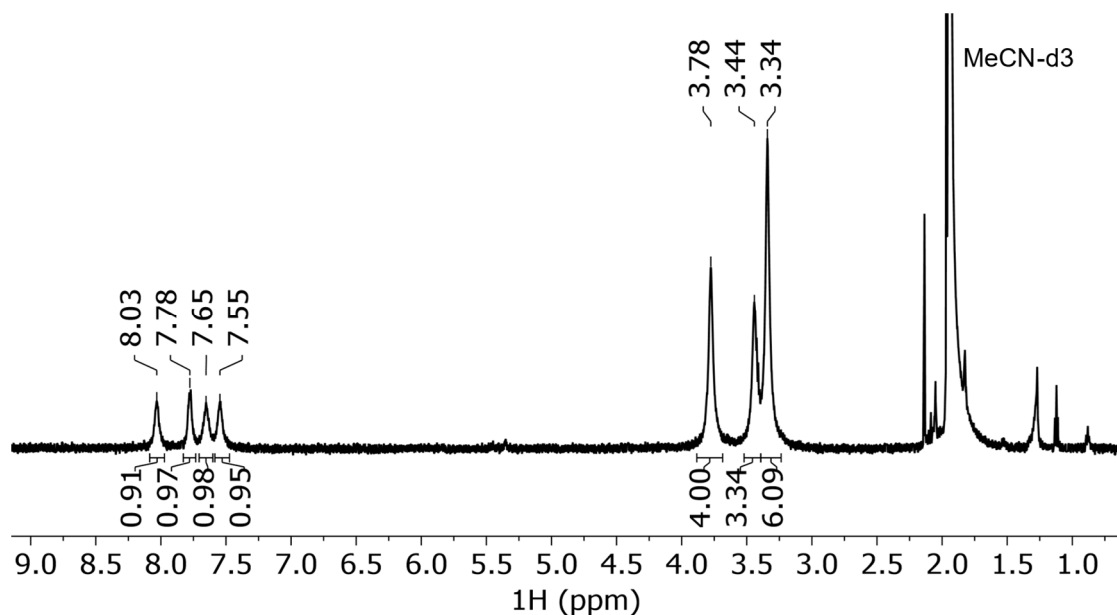


Abbildung 3-26: ^1H -NMR Spektrum (600.13 MHz, 294 K, MeCN- d_3) von $[(\text{L1})\text{CuCl}_2]$.

Das UV-Vis-Spektrum der erhaltenen Kristalle von $[(\text{HL1})\text{ZnCl}_2]$ in MeCN (siehe Abbildung 3-27) zeigt nur Banden im UV-Bereich, die Bande niedrigster Energie (288 nm) ist hypsochrom zu der des freien Liganden verschoben (exp. 329 nm CH_2Cl_2 ; TD-DFT ber. Azintautomer 325 nm, Hydrazontautomer 277 nm).

Im Gegensatz dazu zeigt das UV-Vis-Spektrum des erhaltenen Kupferkomplexes in MeCN (siehe Abbildung 3-27) eine Bande bei 421 nm mit einer schwachen bathochromen Schulter. Die Bande besitzt einen ähnlichen Extinktionskoeffizienten wie die Bande niedrigster Energie im $[(\text{HL1})\text{ZnCl}_2]$ -Komplex (288 nm). TD-DFT-Rechnungen der elektronischen Übergänge des hypothetischen freien radikalischen Liganden (L1^\bullet , Dublettzustand) und des freien deprotonierten zweifach oxidierten Liganden (L1^+ , Singulettzustand), ergeben unter anderem für L1^\bullet drei intensive Übergänge (556 nm, 481 nm, 342 nm) und für L1^+ einen intensiven (400 nm) sowie zwei schwache energieärmere Übergänge (512 nm, 549 nm). Das simulierte Anregungsspektrum von L1^+ gibt das experimentelle erhaltene Spektrum des Kupferkomplexes gut wieder (siehe Abbildung 3-27). Dies stützt somit weiterhin die Beschreibung des Komplexes, bestehend aus einem zweifach oxidiertem deprotoniertem Liganden L1^+ an einem $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2$ -Atom.

Im UV-Vis-Spektrum des Cobaltkomplexes in MeCN (siehe Abbildung 3-27) treten vier teilweise überlappende Banden im sichtbaren Bereich auf (648, 556, 490, 398 nm). Außerdem werden zwei Banden im UV-Bereich (336 nm, 284 nm) beobachtet, in Lösung ist der Komplex violett gefärbt. Ein Vergleich des experimentellen Spektrums des Cobaltkomplexes mit dem simulierten Spektrum des hypothetischen freien neutralen radikalischen Liganden L1^\bullet (688, 556, 480, 342 nm) zeigt große Ähnlichkeit im Vis-Bereich. Entsprechend scheint die Beschreibung des Komplexes bestehend aus radikalischem Ligand L1^\bullet am $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ am geeignetsten.

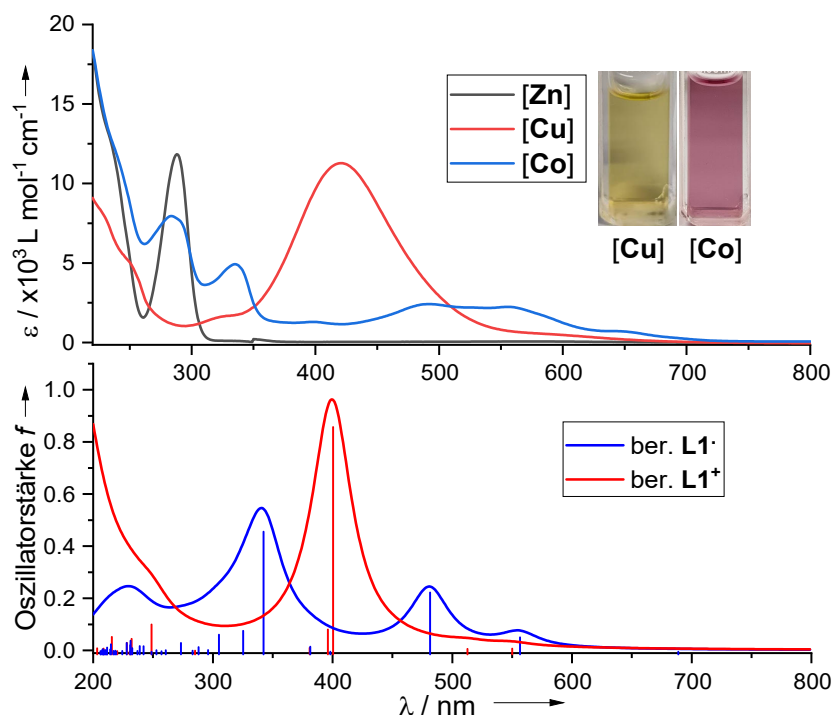


Abbildung 3-27: Oben: UV-Vis-Spektren der Komplexe $[(\text{HL1})\text{ZnCl}_2]$ (65.5 μM), $[(\text{L1})\text{CuCl}_2]$ (47.2 μM) und $[(\text{L1})\text{CoCl}_2]$ (108.0 μM) in MeCN sowie Fotos der Probenküvetten der Cu- und Co-Komplexe. Unten: TD-DFT (B3LYP+D3/def2-TZVP) berechnetes vertikales Anregungsspektrum (40 Übergänge, simulierte Lorentzverbreiterung Stdw. 20) des hypothetischen freien L1^\bullet und L1^+ .

Fazit

Die durchgeführten Komplexierungsversuche des HL1-Liganden mit MCl₂-Salzen (M = Zn, Cu, Co) zeigen das Potential des neuen partiell alkylierten Strukturmotivs der Harnstoffazine:

- Der Ligand ist in der Lage die untersuchten Metalle über einen Imin-Imin-Bindungsmodus zu komplexieren. Beide Bindungsstellen sind in ihrer Lewis-Basizität unterschiedlich. Gleichzeitig ist das Komplexierungsvermögen nun stärker als bei den bisher untersuchten Harnstoffazinkomplexen (**bdmeua**, **tmua**, **iPrHua**), welche den Imin-Amin-Bindungsmodus aufweisen.
- Das redoxaktive Verhalten des Liganden konnte beobachtet werden. Zum einen führt die Komplexierung von HL1 mit dem redoxinierten ZnCl₂ zu einem 1,3-NH-Shift, sodass der Ligand in seiner neutralen Hydrazonform koordiniert. Bei den redoxaktiven Metallen Cu und Co wurde eine Änderung des Redoxzustandes des Liganden unter Abspaltung des NH-Protons beobachtet.
- Anhand der analytischen Untersuchung in Kombination mit DFT-Rechnungen wurden Vorschläge zur wahrscheinlichsten Beschreibung der elektronischen Struktur gemacht. Für den $[(\text{L1})\text{CuCl}_2]$ -Komplex deuten die Ergebnisse stark auf das Vorliegen eines Cu^ICl₂-Atoms mit einem zweifach oxidierten und deprotoniertem Liganden L1^+ hin. Für $[(\text{L1})\text{CoCl}_2]$ erscheint dagegen die Beschreibung als Komplex bestehend aus einem radikalischen Ligand L1^\bullet und Co^{II}Cl₂-Atom am geeignetsten.

Die Umstände die letztlich zur Ligand Oxidation und Wasserstoffabspaltung führen konnten nicht abschließend geklärt werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass durch den hohen Elektronenreichtum des Liganden in Verbindung mit den verfügbaren Protonen des Liganden

leicht Oxidationsprozesse durch Spuren von Luftsauerstoff ablaufen können. Gerade beim redoxaktiven Kupfer (CuCl_2) sind intramolekulare Elektronentransferprozesse denkbar, die wahrscheinlich in der Abspaltung des Wasserstoffs resultieren. Um dieses „unspezifische“ Verhalten zu umgehen, wurde der Fokus auf die Bildung von homoleptischen ML_2 -Komplexe (anionische L^- -Liganden) gelegt. Durch die Verwendung eines geeigneten Metallsalzes mit basischen Coliganden sollten die NH-Protonen unter ML_2 -Bildung abgeführt werden.

3.2.2 Homoleptische Harnstoffazinkomplexe

In diesem Unterkapitel werden die Darstellung und die Eigenschaften homoleptischer ML_2 -Komplexe ($M = Zn, Cu, Co$) mit anionischen Harnstoffazinliganden (L^-) beschrieben. In allen Fällen wurden die ML_2 -Komplexe über die Umsetzung der HL-Liganden mit Metallsalzen, die basische Coliganden enthalten, dargestellt.

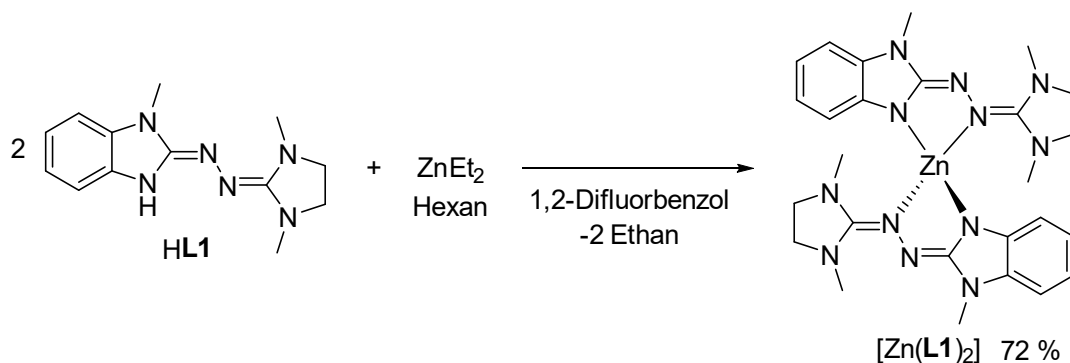
Bedingt durch die Verwendung der redoxaktiven Harnstoffazinliganden besitzen die Komplexe oft mehrere Oxidationsstufen. Aus der Wechselwirkung mit dem jeweiligen Metall ergeben sich weitere Besonderheiten. Das Kapitel untergliedert sich deshalb in die unterschiedlichen Metalle, wobei jeweils sowohl auf die synthetischen Besonderheiten als auch auf die Beschreibung der elektronischen Struktur der Oxidationsstufen eingegangen wird.

Es werden zunächst Komplexierungsversuche am einfachsten Fall, dem redoxinerten Zink(II), vorgestellt, wobei so nur die Wechselwirkung von zwei Redoxzentren zu beachten ist. Anschließend werden die komplizierteren Kupfer- und Cobaltkomplexe behandelt, welche drei Redoxzentren aufweisen. Dabei wird auf deren Besonderheiten und weitere Reaktivitäten eingegangen. Abschließend werden erste Ergebnisse zur katalytischen Aktivität der redoxaktiven Kupferkomplexe in der aeroben Oxidation von Alkoholen vorgestellt.

3.2.2.1 Zink

Synthese und analytische Untersuchung der neutralen Form

Zur Bildung von homoleptischen ZnL_2 -Komplexen mit partiell alkylierte Harnstoffazinliganden (HL) wurden zwei Äquivalente des Liganden HL1 mit $ZnEt_2$ (1 M in Hexan) in 1,2-Difluorbenzol umgesetzt (Schema 3-14). Der Komplex wurde nach Aufarbeitung in guter Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 3-14: Darstellung des homoleptischen $[Zn(L1)_2]$ -Komplexes.

Die Bildung des Komplexes wird durch die strukturanalytische Untersuchung (siehe Abbildung 3-28 und Tabelle 3-6) erhaltener Kristalle (durch Übersichten einer Lösung des Produktes in 1,2-Difluorbenzol mit *n*-Pentan) gestützt. $[Zn(L1)_2]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Die asymmetrische Einheit zeigt ein halbes Molekül des Komplexes. In der Kristallstruktur sind somit beide Liganden identisch. Der Bisswinkel der Liganden beträgt 82.2° . Der kleinste Winkel zwischen den zwei N-Zn-N-Ligandenebenen beträgt 79.4° . Die Koordination des zentralen Zinkatoms kann als verzerrt tetraedrisch angesehen werden. Die Metall-Ligand-Bindungslängen unterscheiden sich mit $1.958(1)$ und $2.052(1)$ Å signifikant, so dass zwei in ihrer Lewis-Basizität unterschiedliche Koordinationsstellen vorliegen.

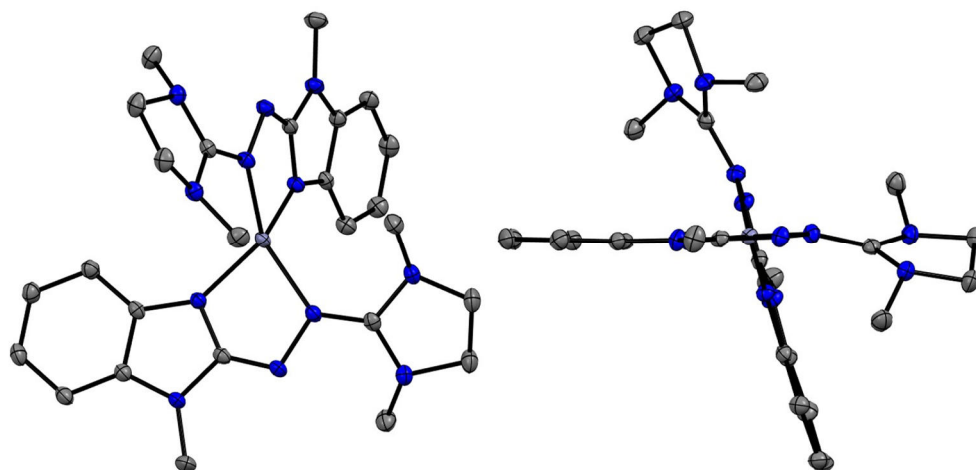
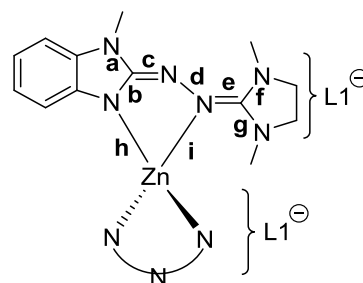


Abbildung 3-28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $[Zn(L1)_2]$ -Komplexes aus zwei Perspektiven.^[165] Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, Zn-silber. Für ausgewählte Bindungsparameter siehe Tabelle 3-6.

Die kritischen Bindungsparameter des CNNC-Gerüsts des Liganden (**c** 1.307(1), **d** 1.432(1), **e** 1.307(1) Å) sind im Vergleich zum freien protonierten Liganden leicht aufgeweitet (siehe Tabelle 3-6). Die (Benzimidazol-C)NN-Einheit ist planar und liegt somit in der gleichen Ebene wie der aromatische Teil. DFT-Rechnungen (Strukturoptimierung ausgehend von der Festkörperstruktur) sagen für die Gasphase eine leicht andere Verteilung der Elektronendichte vorher (siehe Tabelle 3-6). Die größte Abweichung im Vergleich zur Festkörperstruktur liegt in einer Verkürzung der NN-Bindungslänge **d** (1.432(1) vs. 1.413 Å) und einer geringeren Verdrillung der Liganden zueinander ($\angle \text{ZnL}_2$ 79.4° vs. 66.5°).

Tabelle 3-6: Vergleich ausgewählter, experimenteller und berechneter Strukturparameter (in Å) des $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ Komplexes und des freien Liganden **HL1** (B3LYP+D3/def2-TZVP).

	HL1 exp.*	$[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ exp.	$[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ ber.
a	1.385(2)	1.387(1)	1.389
b	1.378(2)	1.365(1)	1.368
c	1.295(2)	1.307(1)	1.305
d	1.424(2)	1.432(1)	1.413
e	1.295(2)	1.307(1)	1.302
f	1.392(2)	1.376(1)	1.381
g	1.392(2)	1.381(1)	1.375
h	-	1.958(1)	1.960
i	-	2.052(1)	2.091
$\angle \text{ZnL}_2$	-	79.4°	66.5°



*gemittelte Bindungslängen von vier leicht unterschiedlichen Molekülen in der Elementarzelle.
 \angle kl. Winkel zwischen den zwei N-M-N-Ebenen.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung (siehe Abbildung 3-29) des $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes zeigt ein Multiplett im Aromatenbereich (6.73-6.67 ppm, CH_{arom}) drei Singulett Signale (3.42, 3.33, 2.61 ppm; N- CH_3), sowie ein weiteres Multiplett im N-Alkylbereich (3.30-3.17 ppm (CH_2CH_2 -Einheit)). Die Signale lassen sich dem homoleptischen Zinkkomplex zuordnen. Zusätzlich lässt sich im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experiment ein Kreuzsignal der Methylgruppen (3.42 und 2.61 ppm) beobachten, welches aufgrund der Phase chemischen bzw. konformationellen Austausch anzeigt. Dies deutet daraufhin, dass ein konformerer Prozess die Methylgruppen ineinander überführt, wobei hier am ehesten eine Drehung der aliphatischen Einheit um die NN-C-Bindung (**e**) denkbar ist, die trotz des Doppelbindungscharakters somit ermöglicht scheint.

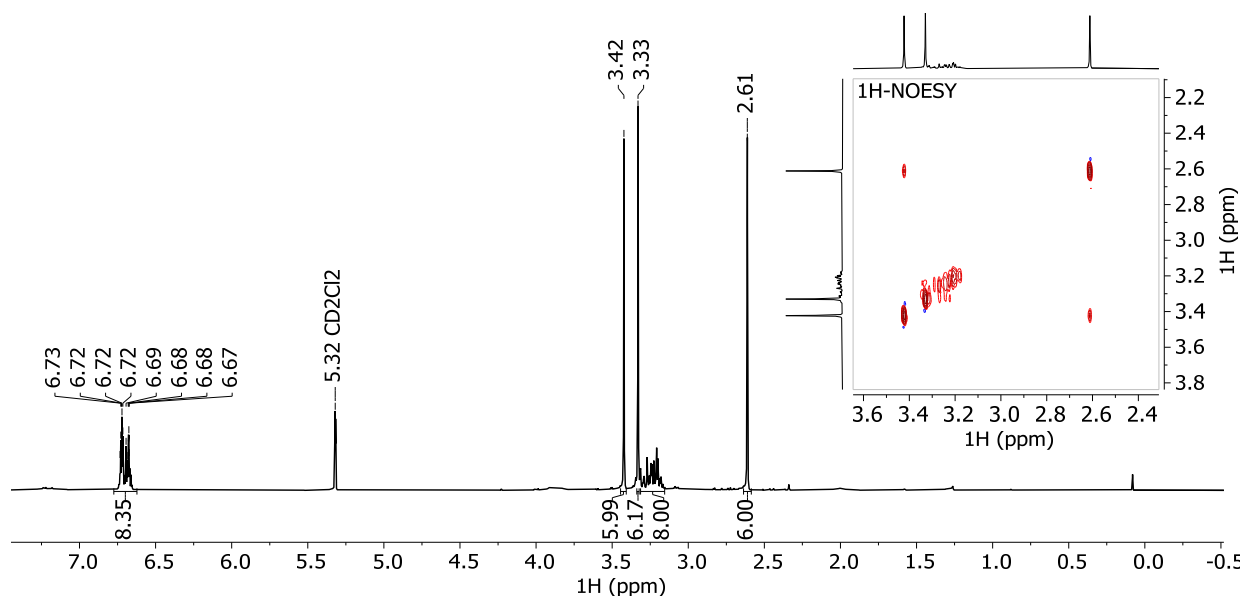


Abbildung 3-29: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (399.89 MHz, 295.2 K, CD_2Cl_2) des $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes, sowie Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H-NOESY}$ Spektrum (399.89 MHz, Mischzeit 0.4 s). Die Kreuzsignale besitzen die gleiche Phase wie die Diagonale (\rightarrow chemischer Austausch).

Die optische Untersuchung mittels UV-Vis-Spektroskopie zeigt für $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ nur Banden im UV-Bereich. Hierbei liegt die energetisch niedrigste Bande mit hoher Intensität bei 337 nm (siehe Abbildung 3-30). Nach der TD-DFT Rechnung setzt sich die Bande aus mehreren Übergängen zusammen, wobei der Übergang mit der höchsten Oszillatorstärke bei 319 nm den Hauptbeitrag darstellt. Dieser besteht aus einer Mischung von Übergängen aus über beide Ligandeneinheiten delokalisierten π -Orbitalen (vom HOMO-1 ins LUMO sowie HOMO ins LUMO-1, siehe Abbildung 3-30).

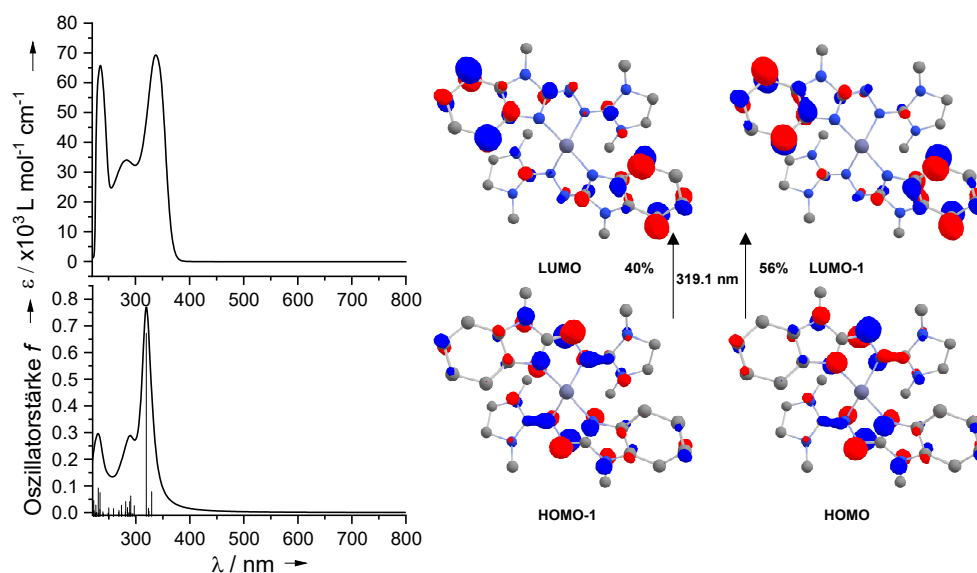


Abbildung 3-30: Vergleich zwischen experimentellem UV-Vis-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ in CH_2Cl_2 ($c = 1.9385 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und TD-DFT simuliertem vertikalem Anregungsspektrum (40 Übergänge, Lorentzprofil Stdw. 10). Die am intensiven Übergang bei 319.1 nm beteiligten Orbitale sind gezeigt (Isowert 0.05).

Redoxverhalten

Die Untersuchung des Redoxverhaltens des $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplexes in CH_2Cl_2 mittels Cyclovoltammetrie zeigt mehrere Redoxvorgänge (Abbildung 3-31). In Oxidationsrichtung lassen sich zunächst zwei reversible Oxidationsvorgänge $-0.43 \text{ V}/-0.59 \text{ V}$ ($E_{\text{ox1}}/E_{\text{red1}}$) und $-0.23 \text{ V}/-0.37 \text{ V}$ ($E_{\text{ox2}}/E_{\text{red2}}$) mit geringem Abstand zueinander beobachten, wobei der kathodische Spitzenstrom des zweiten Redoxvorgangs nur als Schulter zu erkennen ist. Aus dem Abstand der $E_{1/2}$ -Werte des ersten und zweiten Redoxvorgangs kann die freie Disproportionierungsenergie ΔG^0 der einfach oxidierten Form und die Disproportionierungskonstante K_{disp} abgeschätzt werden (siehe Gl. 1, Kapitel 3.1.1.2, S. 35). Aus den zuvor aufgeführten Werten ergibt sich ein $\Delta E_{1/2}$ -Wert von etwa 0.21 V , wodurch sich eine endergonische Disproportionierung des einfach oxidierten Komplex $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]^+$ mit ΔG^0 von $+21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ableiten lässt. Die Gleichgewichtskonstante für die Disproportionierung K_{disp} kann somit unter Standardbedingungen mit etwa $2.44\cdot 10^{-4}$ angegeben werden. Bei höherem Potential folgt ein weiterer Oxidationsvorgang $+0.30 \text{ V}/+0.05 \text{ V}$ ($E_{\text{ox3}}/E_{\text{red3}}$), der aufgrund des auch bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten noch zu beobachtenden, zugehörigen, kathodischen Spitzenstroms wohl quasi-reversibel ist. Weiterhin lässt sich bei hohem Potential noch ein weiterer Oxidationsvorgang ($+0.86 \text{ V}$, E_{ox4}) erkennen. Die starke Verbreiterung sowie das Ausbleiben des zugehörigen kathodischen Spitzenstroms lassen darauf schließen, dass die Oxidation zur Zersetzung des Analyten führt.

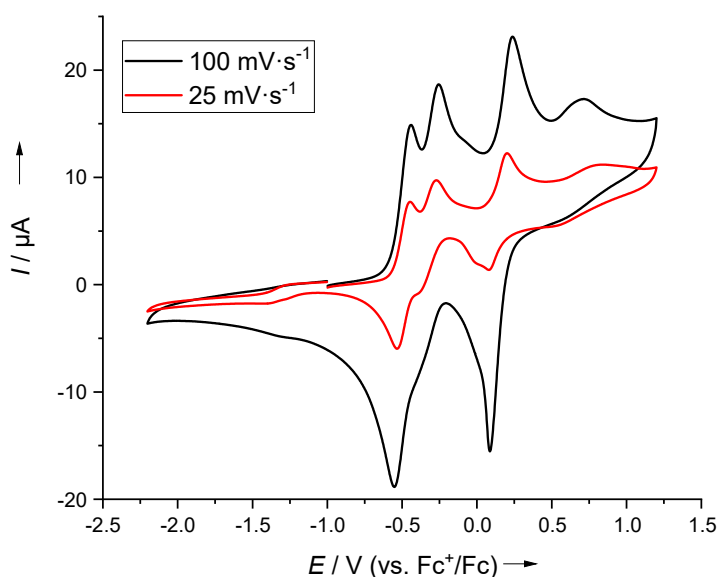


Abbildung 3-31: Cyclovoltammogramm von $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Die präparative Oxidation des farblosen $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplex mit einem oder zwei Äquivalenten Ferrocenium(PF_6) in CH_2Cl_2 führte in beiden Fällen zu tief violett gefärbten Lösungen. Dies deutet auf das Vorliegen des radikalischen Liganden hin. Die präparative Isolierung beider Oxidationsstufen, sowie die strukturelle Charakterisierung blieben bisher allerdings erfolglos. Die weitere Evaluation der Oxidationsstufen anhand von DFT-Methoden kann dem weiterführenden Teil (Kapitel 5.2) entnommen werden. Außerdem werden dort Besonderheiten der Komplexbildung bei der Verwendung der Lösungsmittel THF und CH_2Cl_2 besprochen (Kapitel 5.1).

3.2.2.2 Kupfer - neutrale reduzierte Komplexe

Aus der Kombination der redoxaktiven, partiell alkylierten Harnstoffazinliganden und dem Kupferatom mit einem leicht veränderbaren Redoxzustand ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxpaar) ergeben sich $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ -Komplexe, für die mehrere Grenzstrukturen der elektronischen Beschreibung in Frage kommen.

Im Folgenden werden zunächst die neutralen $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ -Komplexe mit den Liganden **HL1-HL4** vorgestellt (siehe Abbildung 3-32). Anschließend werden die oxidierten Formen der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ näher betrachtet. Die Liganden **L1⁻** und **L2⁻** besitzen strukturell große Ähnlichkeit und unterscheiden sich nur durch die Substitution einer NCH_3 -Gruppe im Harnstoffazingerüst durch Schwefel. Wie bereits in Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde, bedingt dies eine Änderung Redoxpotentials. Dabei ist **HL1** elektronreicher als **HL2** und besitzt ein niedrigeres Redoxpotential. Entsprechendes wird auch für die deprotonierten Formen erwartet. Durch die Unterschiede im Redoxpotential ist eine Beeinflussung der Wechselwirkung mit dem redoxaktiven Cu^{II} -Atom zu erwarten. Die Beschreibung der elektronischen Struktur, also der Redoxzustände der Liganden und des Metalls, ist nicht immer trivial und stützt sich auf verschiedene analytische Methoden sowie auf die theoretische Betrachtung auf Basis der DFT. Dieses Kapitel untergliedert sich deshalb zum einen in die Oxidationsstufen der Kupferkomplexe und zum anderen in die analytischen Methoden, mit den diese erforscht wurden.

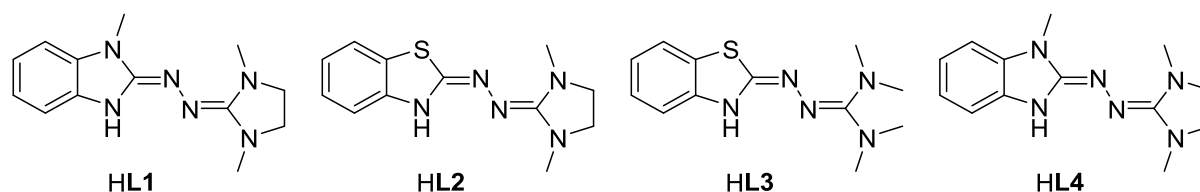


Abbildung 3-32: Übersicht der verwendeten, partiell alkylierten Harnstoffazinliganden.

Synthese und strukturelle Charakterisierung

Zur Darstellung homoleptischer Kupferkomplexe wurden Komplexierungsversuche mit **HL1**-**HL4** und $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in THF durchgeführt. Dabei wurde aufgrund der basischen Acetat-Liganden anfangs auf eine Hilfsbase verzichtet. Allerdings zeigte die Umsetzung von **HL1** mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in THF zunächst die Bildung einer farblosen Suspension. Der gebildete farblose Rückstand konnte nicht weiter analysiert werden, da dieser schnell, durch Spuren von Sauerstoff, einen grünen Feststoff bildet (später als $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ nachgewiesen). Ein Überschuss an O_2 führte zur Bildung einer tiefvioletten Lösung. Es ist anzunehmen, dass Acetat als Base zu schwach ist um **HL1** zu deprotonieren. In Gegenwart von O_2 scheint die Bildung von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ katalysiert zu werden. Ein Überschuss führt letztlich zur Oxidation des $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ -Komplexes. Ein möglicher Sauerstoff katalysierter Bildungsmechanismus ist in Abbildung 3-33 gezeigt.

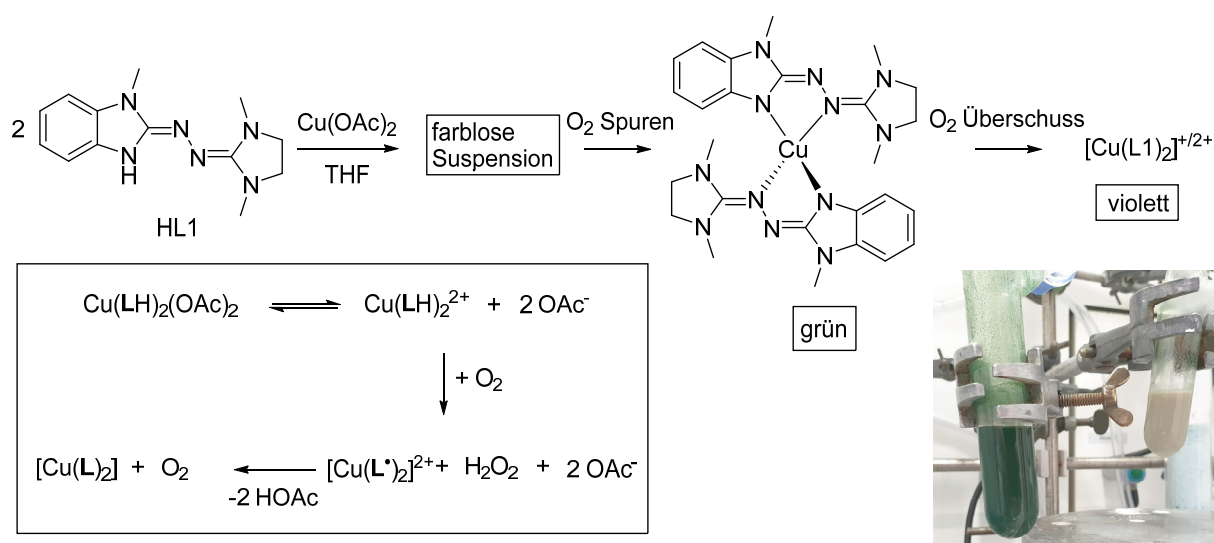


Abbildung 3-33: Beobachte Vorgänge bei der Umsetzung von **HL1** mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in THF und Foto der Reaktionsgefäße. Grünes Gefäß nach kurzem belüften mit O_2 . Kasten: Vorschlag für eine mögliche Sauerstoff katalysierte Bildungsreaktion des homoleptischen $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ -Komplexes.

Weiterhin konnten aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ mit **HL4** in THF wenige Kristalle erhalten werden, welche die Bildung des Komplexes $[\text{Cu}(\text{HL4})_2](\text{OAc})$ zeigen (siehe Abbildung 3-35 und Abbildung 3-34). Die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Cu}(\text{HL4})_2]^+$, ein Acetat-Anion sowie zwei CH_2Cl_2 Lösungsmittelmoleküle. Im Kristall verbrücken Acetat-Anionen jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen mit der N-H-Funktion Komplexeinheiten untereinander. Beide **HL4**-Liganden sind nur leicht unterschiedlich. Wie sich anhand der Strukturparameter erkennen lässt, liegen zwei neutrale **HL4**-Liganden vor, wobei ein 1,3-Shift des Protons stattgefunden hat. Im Vergleich zum freien **HL4**-Liganden (siehe Abbildung 3-34, inkludierte Tabelle) führt die Koordination und der Shift des Protons zu einer Verkürzung der CN-Bindungen **a**, **b** sowie Verlängerung der CN-Bindung **c**. Die NN-Bindung **d** sowie die aliphatische Guanidinseite (**e**, **g**, **f**) sind nur wenig beeinflusst. Die entsprechende strukturelle Änderung geht auch aus der Lewis-Struktur des Komplexes hervor. Mit den zwei neutralen **HL4**-Liganden ergibt sich ein kationischer Cu^{I} -Komplex mit einem Acetat Gegenion. Das Vorliegen eines Cu^{I} -Atoms wird durch eine eher tetraedrische als quadratisch-planar verzerrte Koordinationsgeometrie sowie die starke Verlängerung der zweiten Koordinationsstelle

gestützt. Der Bisswinkel der Liganden beträgt 78.3° bzw. 78.0° . Der kleinste Winkel zwischen den beiden N-Cu-N-Ligandenebenen beträgt 76.0° . Die Ligand-Metall-N-Cu-Bindungslängen betragen $1.941(2)$ (h) und $2.260(1)$ Å (i) bzw. $1.936(2)$ (h) und $2.263(2)$ Å (i).

Die Reduktion des Cu^{II} -Atoms lässt sich womöglich durch einen Elektronentransfer ausgehend von einem zusätzlichen HL4 Molekül erklären (siehe Abbildung 3-34).

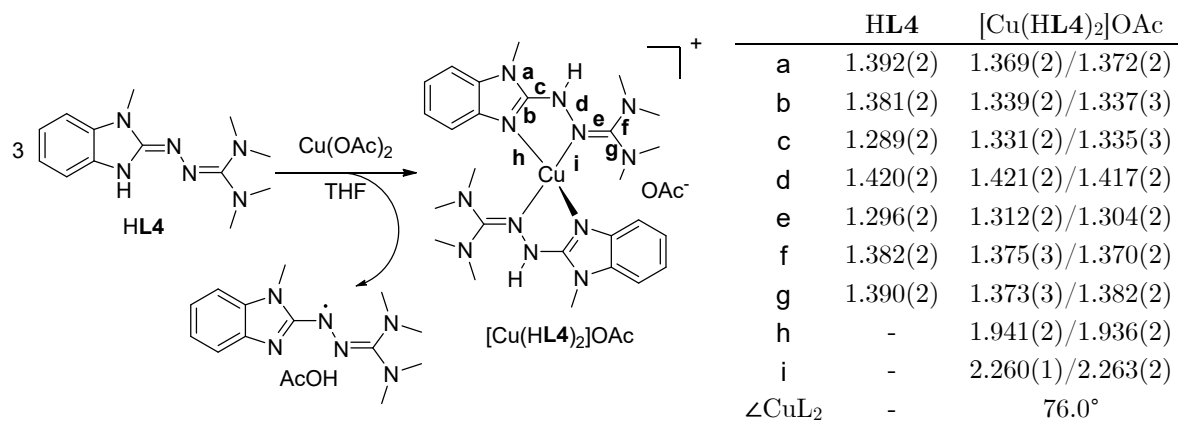


Abbildung 3-34: Reaktionsschema zur Bildung des Komplexes $[\text{Cu}(\text{HL4})_2]\text{OAc}$. Tabelle mit ausgewählten Strukturparametern (in Å) aus der Kristallstruktur von HL4 und $[\text{Cu}(\text{HL4})_2]\text{OAc}$. Zur einfachen Vergleichbarkeit wurde auf die interne Bezeichnung zurückgegriffen.

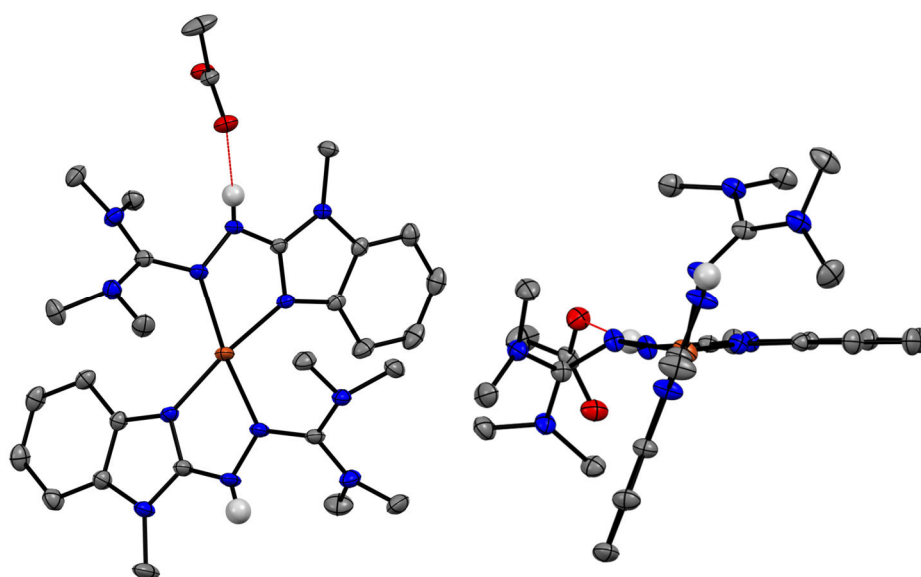
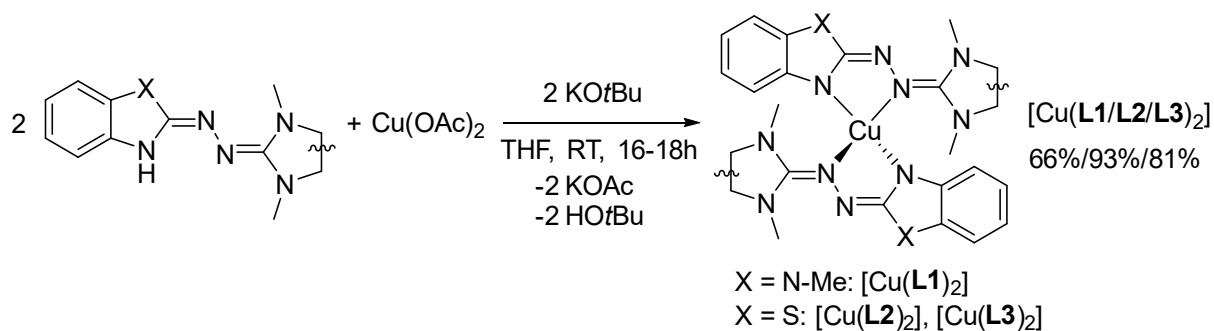


Abbildung 3-35: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{HL4})_2]\text{OAc}$ in zwei Perspektiven. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffsubstituenten der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Cokristallisiertes CH_2Cl_2 ist nicht gezeigt. Im Kristall verbinden die Acetat anionen über Wasserstoffbrückenbindungen mit der N-H Funktion Komplexeinheiten untereinander. Farbcode: N-blau, H-weiß, O-rot, C-grau, Cu-rot-braun. Ausgewählte Bindungsparameter in Abbildung 3-34.

Um die zuvor beschriebenen Konkurrenz-/Nebenreaktion zu unterbinden, wurde im folgenden KO t Bu als Hilfsbase bei der Deprotonierung der HL-Liganden für die Komplexbildung eingesetzt. Hierbei konnten die homoleptischen Kupferkomplexe [Cu(L1/L2/L3) $_2$] in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema 3-15). Überdies gelang auch deren strukturanalytische Untersuchung (siehe Abbildung 3-36). Alle erhaltenen Komplexe stellen grün gefärbte Feststoffe dar.



Schema 3-15: Synthese der homoleptischen [Cu(L1/L2/L3) $_2$]-Komplexe.^[165]

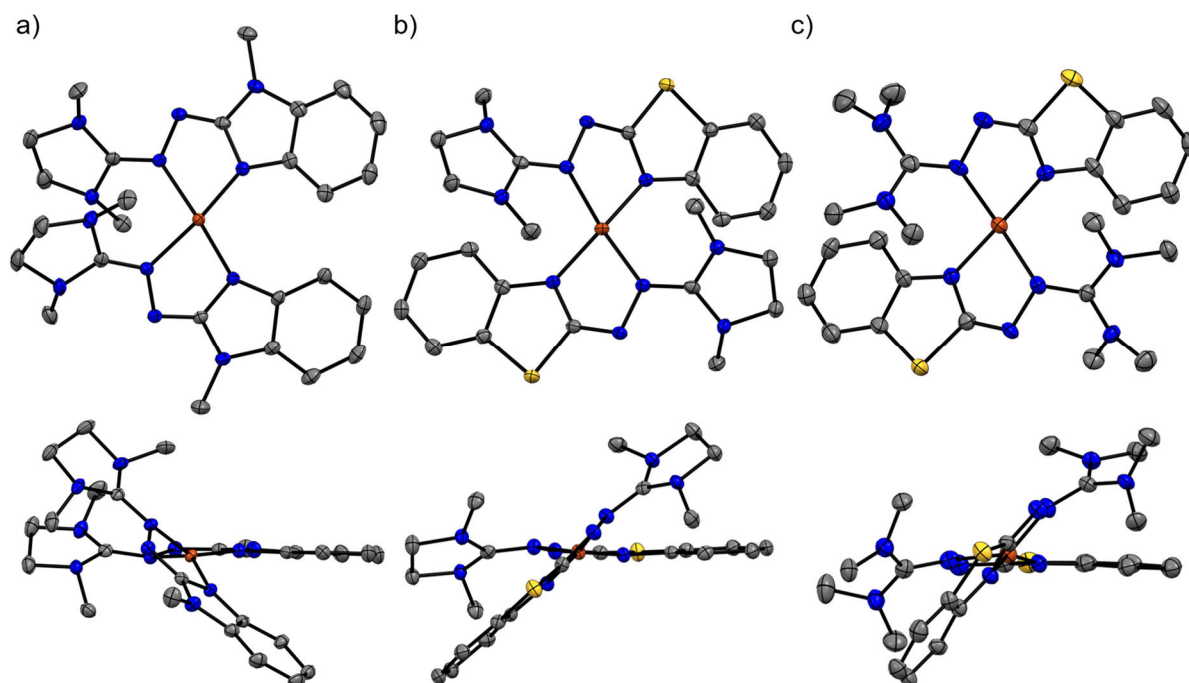
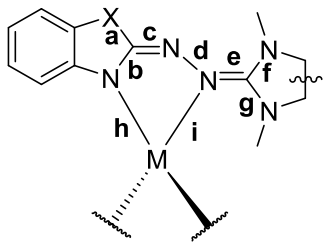


Abbildung 3-36: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der homoleptischen Kupferkomplexe aus zwei Perspektiven.^[165] a) [Cu(L1) $_2$], b) [Cu(L2) $_2$], c). [Cu(L3) $_2$]. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffsubstituenten der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, S-gelb, C-grau, Cu-rot-braun.

Tabelle 3-7: Ausgewählte Strukturparameter (in Å) aus der Kristallstrukturanalyse der Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2}/\mathbf{L3})_2]$ und $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ im Vergleich.

	$[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$	$[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$	$[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$	$[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$	
a	1.387(1)	1.381(2)/1.381(2)	1.765(3)	1.778(7)/1.765(7)	
b	1.365(1)	1.371(2)/1.369(2)	1.365(3)	1.367(8)/1.387(8)	
c	1.307(1)	1.305(2)/1.307(2)	1.304(3)	1.285(9)/1.292(8)	
d	1.432(1)	1.426(2)/1.426(2)	1.420(2)	1.423(7)/1.431(7)	
e	1.307(1)	1.313(2)/1.313(2)	1.326(3)	1.336(8)/1.328(8)	
f	1.376(1)	1.362(2)/1.359(2)	1.365(3)	1.353(8)/1.373(9)	
g	1.381(1)	1.381(2)/1.381(2)	1.351(3)	1.367(7)/1.352(9)	
h	1.958(1)	1.924(2)/1.942(2)	1.944(2)	1.929(5)/1.912(5)	
i	2.052(1)	2.007(2)/1.976(2)	1.985(2)	1.992(6)/1.985(6)	
$\angle \text{ML}_2$	79.4°	51.5°	54.0°	50.5°	

$\text{X} = \text{N-Me}$: $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$, $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$
 $\text{X} = \text{S}$: $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$, $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$

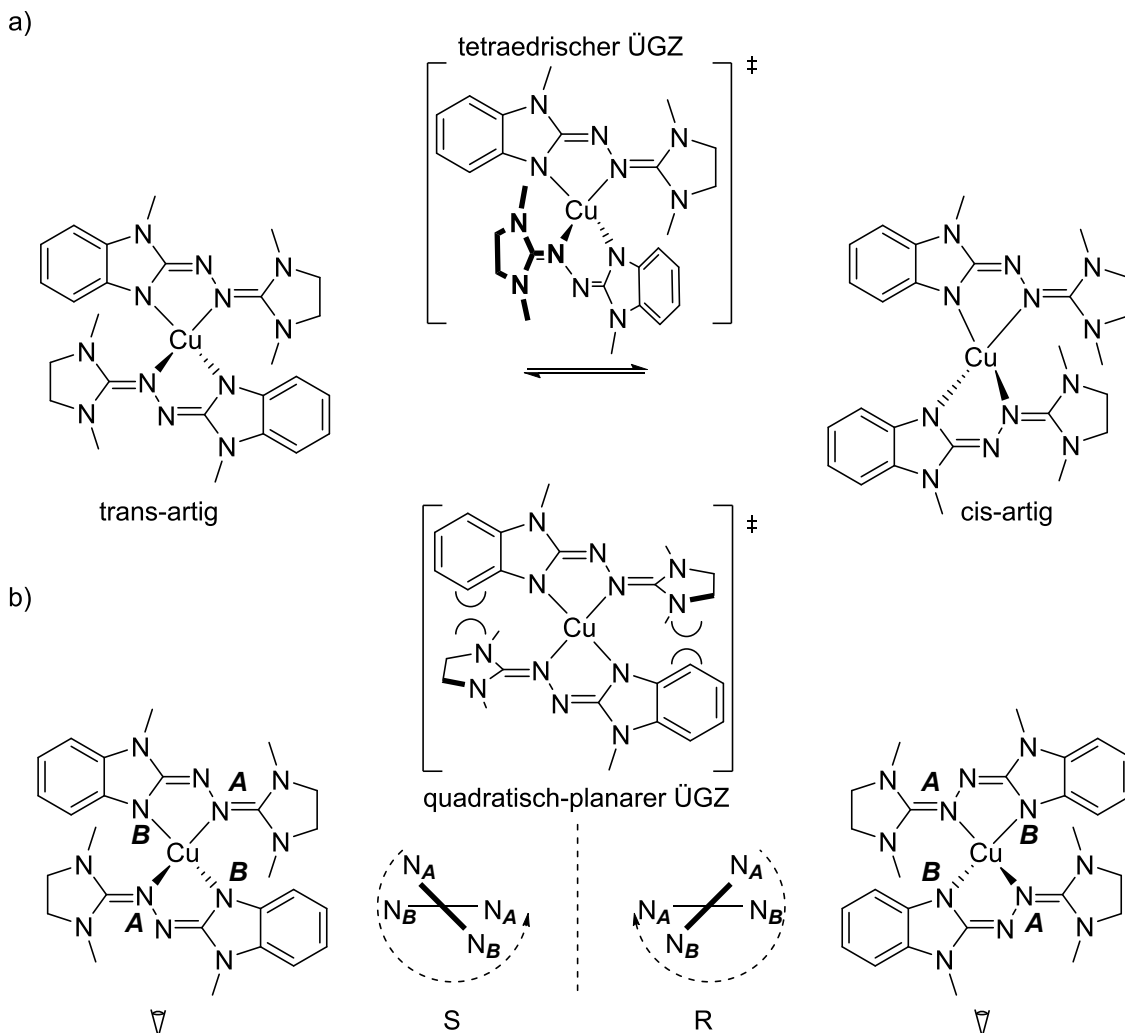
\angle kl. Winkel zwischen den zwei Ligand N-M-N-Ebenen.

Die asymmetrische Einheit von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ zeigt ein Kupferatom koordiniert von zwei leicht unterschiedlichen $\mathbf{L1}/\mathbf{L3}$ -Liganden. Die von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ zeigt ein halbes Molekül. Hier sind beide Liganden demnach gleich. Durch die nur geringen Bindungsunterschiede ist anzunehmen, dass beide Liganden auch in $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ den gleichen Redoxzustand besitzen. Die kritischen Bindungslängen des Ligandrückgrats (siehe Tabelle 3-7) sind vergleichbar mit denen des $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplexes. Dementsprechend kann hier davon ausgegangen werden, dass es sich in allen Fällen um ein Cu^{II} -Atom koordiniert von \mathbf{L}^- Liganden handelt. Die Koordination des Kupferatoms liegt zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch. Die kleinsten Winkel zwischen den N-Cu-N-Ligand-Metall-Ebenen betragen 51.5° $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$, 54.0° $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ und 50.5° $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$. Die Bisswinkel der Liganden betragen $81.6(1)^\circ/81.6(1)^\circ$ $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$, 81.7° $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ und $81.9(2)^\circ/82.3(2)^\circ$ $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$. Die N-Cu-Ligand-Metall-Bindungslängen (h, i) betragen $1.924(2)/1.942(2)$ bzw. $2.007(2)/1.976(2)$ Å in $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$, $1.944(2)$ bzw. $1.985(2)$ Å in $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ und $1.929(5)/1.912(5)$ Å bzw. $1.992(6)/1.985(6)$ Å in $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ und sind damit im Vergleich zum Zinkkomplex einander angeglichen. Dies lässt eine stärkere elektronische Wechselwirkung der Liganden mit dem Kupferatom erahnen.

Durch das unsymmetrische Design der Harnstoffazinliganden sind cis- und trans-artige Konformationen möglich. Im Kristall beobachtet man für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ die cis-artige Konformation für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ wird eine trans-artige Konformation beobachtet. Der mittels der strukturoptimierten Konformere in der DFT (B3LYP+D3/def2-TZVP) abgeschätzte Energieunterschied zeigt eine um $+9.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta E_{\text{el+vib0}}(\text{cis-trans})$) ungünstigere cis-Konformation in der Gasphase. Demgegenüber ist die berechnete cis-Form für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ um $+12.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta E_{\text{el+vib0}}(\text{cis-trans})$) ungünstiger als die trans-Form. Die cis-Form könnte durch Packungseffekte im Kristall stabilisiert sein. Je nach Größe der Aktivierungsbarriere ist eine Isomerisierung in Lösung ermöglicht. Dabei könnte dies über einen tetraedrischen Übergangszustand (ÜGZ) verlaufen (siehe Schema 3-16a).

Neben der Möglichkeit der cis-trans-artigen Konformation beobachtet man bei den homoleptischen ML_2 -Komplexen noch axiale Chiralität (siehe Schema 3-16b). Diese wird aus der gehinderten Rotation der Liganden zueinander bedingt. Hierbei wird für die Umwandlung

ein quadratisch-planarer ÜGZ erwartet. In dieser Konformation ist der aliphatische Teil des Harnstofffzingerüstes sterisch ungünstig ausgerichtet und sollte sich wahrscheinlich teilweise aus der planaren Ebene, durch Drehung um die C=N-Doppelbindung, herausdrehen (siehe Schema 3-16b). Im Kristall liegen jeweils beide Enantiomere in der Elementarzelle vor.

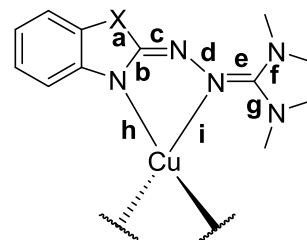


Schema 3-16: Isomerie der homoleptischen $[ML_2]$ -Komplexe am Beispiel von $[Cu(L1)_2]$. a) Innerhalb der unterschiedlichen Komplexe werden cis- und trans-artige Konformere beobachtet, es ein für den Isomerisierungsprozess möglicher, tetraedrischer Übergangszustand (ÜGZ) gezeigt. b) Axiale Chiralität bedingt durch die nicht quadratisch-planare Koordination der unsymmetrischen Harnstofffzingerüstliganden und ein möglicher quadratisch-planarer ÜGZ.

Ein Vergleich der kritischen Bindungsparameter der berechneten Strukturen und experimentellen Ergebnisse von $[Cu(L1)_2]$ und $[Cu(L2)_2]$ ist in Tabelle 3-8 gezeigt. Für $[Cu(L1)_2]$ ist auch die von der Festkörperstruktur abweichende aber nach der Rechnung energetisch niedrigere trans-artige Struktur aufgeführt. Es handelt sich in allen Fällen um Minimastrukturen. Der auffälligste Unterschied zwischen den experimentellen Festkörperstrukturen und der berechneten Gasphasenstrukturen ist der Bindungslängenunterschied der zweiten Cu-N-Bindung (i), der sich umgekehrt auch in den CN-Bindungslängen der aliphatischen Guanidineinheit (e, f, g) widerspiegelt. Scheinbar ergibt die Rechnung hier eine schwächere Bindungsstelle, bei der weniger Elektronendichte durch das Lewis-saure Cu-Atom vom Liganden entfernt wird.

Tabelle 3-8: Ausgewählte, berechnete und experimentelle Strukturparameter (in Å) der homoleptischen Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2})_2]$ (B3LYP+D3/def2-TZVP, Dublettzustände, $\langle S^2 \rangle$ nahe 0.75).

	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]$	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]$	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]$	$[\text{Cu}(\text{L2})_2]$	$[\text{Cu}(\text{L2})_2]$
	cis	cis	trans	trans	trans
	exp.	ber.	ber.	exp.	ber.
a	1.381(2)/1.381(2)	1.384	1.390	1.765(3)	1.779
b	1.371(2)/1.369(2)	1.363	1.367	1.365(3)	1.361
c	1.305(2)/1.307(2)	1.309	1.304	1.304(3)	1.296
d	1.426(2)/1.426(2)	1.405	1.404	1.420(2)	1.402
e	1.313(2)/1.313(2)	1.302	1.310	1.326(3)	1.315
f	1.362(2)/1.359(2)	1.378	1.378	1.365(3)	1.372
g	1.381(2)/1.381(2)	1.391	1.367	1.351(3)	1.362
h	1.924(2)/1.942(2)	1.948	1.940	1.944(2)	1.948
i	2.007(2)/1.976(2)	2.064	2.090	1.985(2)	2.068
$\angle \text{CuL}_2$	51.5°	53.1°	57.2°	54.0°	59.2°



X = N-Me: $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$

X = S: $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$

\angle kl. Winkel zwischen den zwei N-Cu-N-Ligandebenen.

ESR-spektroskopische Untersuchung

Die ESR-spektroskopische Untersuchung (siehe Abbildung 3-37) der beiden Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ in gefrorener Lösung, zeigt bei tiefen Temperaturen ein anisotropes Signal mit einem g -Wert größer dem des freien Elektrons, was auf ein kupferzentriertes Radikal hindeutet. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ wird ein axiales Spektrum, mit abgelesenen Hauptwerten des g -Tensors von $g_{\parallel} = 2.174$ und $g_{\perp} = 2.064$ erhalten. Die g_{\parallel} Resonanz zeigt teilweise Aufspaltung durch die axiale Hyperfeinkopplung (hfc) zum Kupferkern ($I = 3/2$, $\text{Cu}^{63/65}$, $A_{\parallel} = 15.4$ mT). Für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ ist das erhaltene Spektrum nicht eindeutig und zeigt eher rhombischen Charakter, mit drei Hauptwerten für den g -Tensor (abgelesen ca. $g_x = 2.179$, $g_y = 2.067$, $g_z = 2.011$). Auch hier lässt sich die Hyperfeininteraktion zum Kupferkern erkennen ($A_x = 14.0$ mT). Ein schwaches Signal nahe dem des freien Elektrons deutet auf ein organisches Radikal hin, was entweder durch eine organische, paramagnetische Verunreinigung hervorgerufen wird oder ein teilweises Vorliegen eines ligandzentrierten Radikals anzeigt. Auch das zusätzliche Signal nahe g_x ist ungewöhnlich und wird eventuell durch teilweise ungelösten Komplex verursacht, wobei keine hfc zum Cu-Kern sichtbar ist.

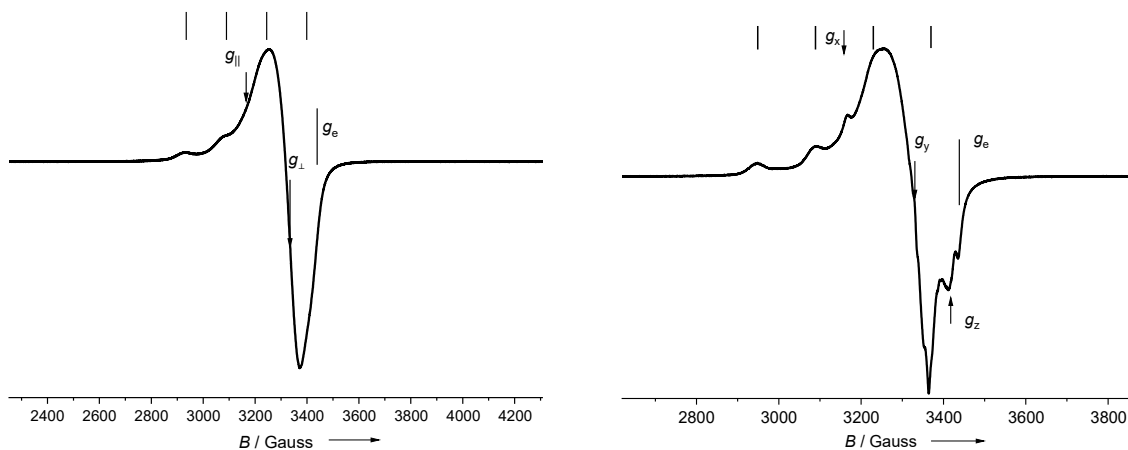


Abbildung 3-37: X-Band ESR-Spektren in gefrorener Lösung (CH_2Cl_2 , 6.4 K).^[165] Links: $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ (9.63338 GHz, $g_{\parallel} = 2.174$, $g_{\perp} = 2.064$, $A_{\parallel} = 15.4$ mT). Rechts: $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ (9.632366 GHz, $g_x = 2.179$, $g_y = 2.067$, $g_z = 2.011$, $A_x = 14.015$ mT). g_e markiert die Resonanz des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$).

Auch bei Raumtemperatur in Lösung zeigen beide Verbindungen im ESR-Experiment ein Signal (siehe Abbildung 3-38). Die erhaltenen Spektren sind jedoch nicht eindeutig. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ zeigt das Spektrum wahrscheinlich rhombischen Charakter mit drei g -Werten. Insgesamt ist der g -Wert größer als der des freien Elektrons, was auf ein kupferzentriertes Radikal hindeutet. Allerdings zeigt das Spektrum auch ein schwaches Signal in der Nähe des freien Elektrons. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ ist das erhaltene Spektrum ähnlich, jedoch ist das Signal in der Nähe der Resonanz des freien Elektrons intensiver.

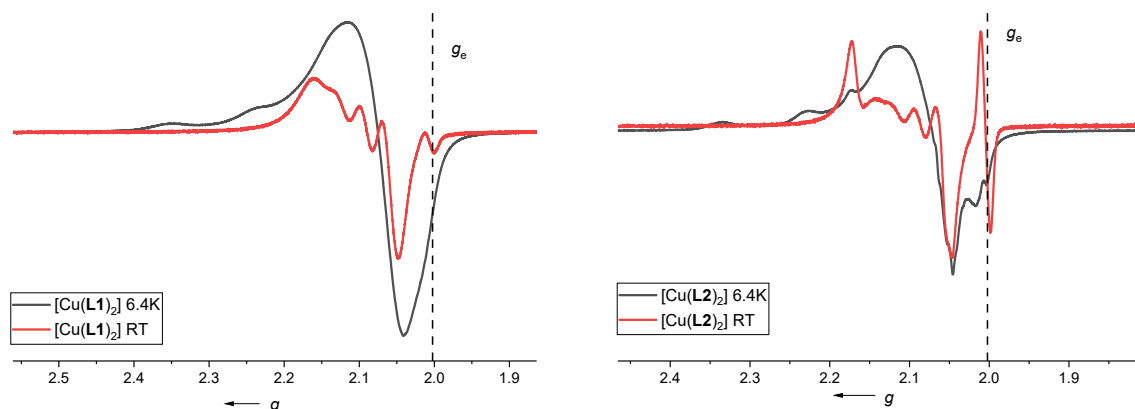


Abbildung 3-38: X-Band ESR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$.^[165] Vergleich zwischen gefrorener Lösung und bei Raumtemperatur (RT) in CH_2Cl_2 . g_e markiert die Resonanz des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$).

Die aus DFT-Rechnungen erhaltenen Spindichteverteilungen (siehe Abbildung 3-39) zeigen sowohl für die cis-artige als auch für die trans-artige Form von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ das Vorliegen von Spindichte am Kupferatom an. Teilweise erstreckt sich diese auch auf die N-Atome des Harnstoffazingerüsts. Dabei sind die erhaltenen Spinbesetzungszahlen (NPA, *natural population analysis*) trotz unterschiedlichem Redoxpotential der **L1/L2** Liganden für beide Komplexe annähernd gleich (vgl. Abbildung 3-39).

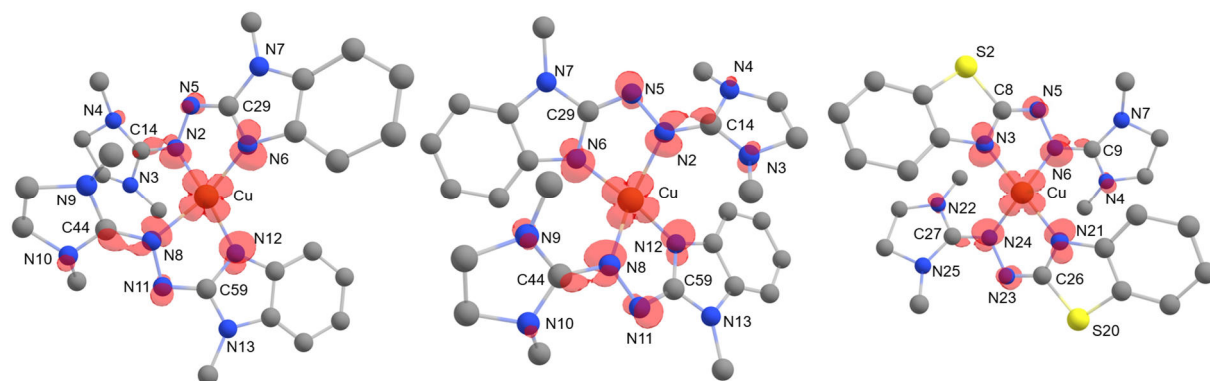


Abbildung 3-39: DFT-berechnete Spindichteverteilung (B3LYP+D3/def2-TZVP, Isowert 0.005). Links: cis-artige Form von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$. Die Spin-Besetzungszahlen der NPA betragen: Cu 0.61, N2 0.03, N4 0.02, N5 0.03, N6 0.06, N8 0.03, N10 0.02, N11 0.03, N12 0.06. Rechts: trans-artige Form von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ Spin-Besetzungszahlen der NPA: Cu 0.55, N2 0.05, N5 0.04, N6 0.05, N8 0.05, N11 0.04, N12 0.05. Unten: $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ Spin-Besetzungszahlen der NPA: Cu 0.55, N3 0.05, N5 0.04, N6 0.06, N21 0.05, N23 0.04, N24 0.05.

Die ESR-Untersuchungen zeigen, dass die Komplexe bei tiefen Temperaturen, in gefrorener Lösung als Cu^{II} -Komplexe mit reduzierten Liganden zu verstehen sind. Bei Raumtemperatur scheint teilweise Spindichte auf den Liganden vorzuliegen. Eventuell ist dies auf eine partielle Elektronenübertragung der elektronenreichen Liganden auf das Cu-Atom unter Bildung eines ligandzentrierten Radikals zurückzuführen.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchung

Die UV-Vis-NIR-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ sind in Abbildung 3-41 gezeigt. Für beide Komplexe werden ähnliche Absorptionsbanden beobachtet. Im Gegensatz zum Zinkkomplex $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ werden schwache Banden im sichtbaren sowie im NIR-Bereich beobachtet. Insbesondere letztere lassen auf eine Interaktion der elektronenreichen Liganden mit dem redoxaktiven Cu^{II} -Atom schließen. Im UV-Bereich werden für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ zwei starke Banden bei 243 nm und 338 nm sowie eine Schulter bei ca. 283 nm beobachtet. Darüber hinaus treten mehrere breitere, schwächere Banden bei 450 nm, 630 nm und eine Schulter bei ca. 570 nm im sichtbaren Bereich auf. Die Bande bei 630 nm fällt bis etwa 1200 nm ab, was auf weitere schwache Übergänge in diesem Bereich hindeutet. Weiterhin wird eine schwache Bande im NIR-Bereich mit Absorptionsmaximum ca. 1845 nm beobachtet. Für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ werden im UV-Bereich Banden mit Absorptionsmaxima bei 229 nm und 324 nm beobachtet. Im sichtbaren Bereich treten schwächere Banden bei 450 nm, 559 nm und 609 nm auf. Auch hier fällt die Bande bei 609 nm bis ca. 1200 nm ab. Für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ lässt sich im NIR-Bereich ebenfalls eine schwache Bande bei ca. 1880 nm ausmachen.

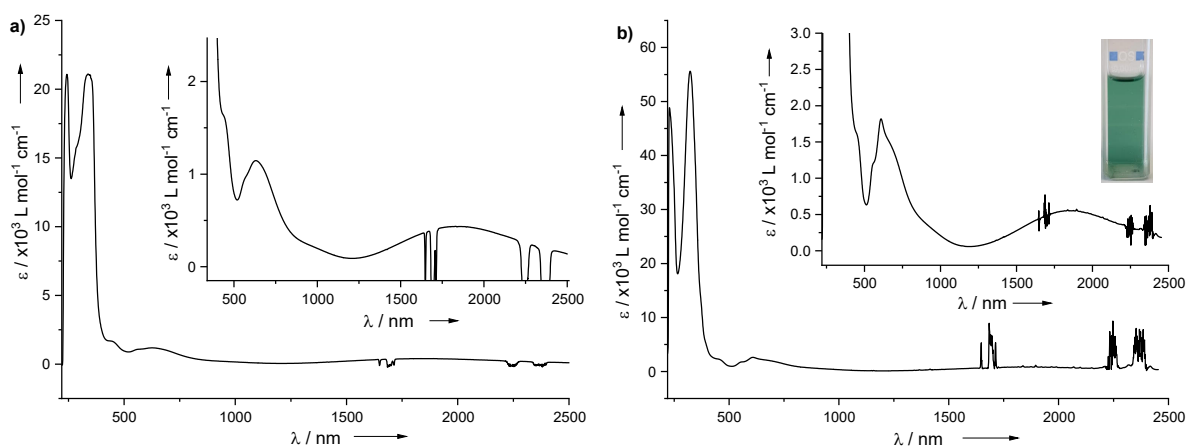


Abbildung 3-40: UV-Vis-NIR Spektren (CH_2Cl_2) von a) $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ ($c = 1.48 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) mit Ausschnittvergrößerung höherer Konzentration ($c = 5.19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und b) $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ ($c = 1.83 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) mit Ausschnittvergrößerung höherer Konzentration ($c = 3.35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) sowie Foto der Probenküvette.^[165]

Trotz unterschiedlicher Redoxpotentiale der Liganden sind die UV-Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1/L2})_2]$ recht ähnlich. Zur Eruiierung der beobachteten Übergänge wurden TD-DFT Rechnungen durchgeführt.

Die Betrachtung der berechneten vertikalen Anregungen für $[\text{Cu}(\text{L1/L2})_2]$ zeigt Übergänge in der Nähe der experimentellen Anregungsspektren (siehe Abbildung 3-41 und Abbildung 3-42). Auch die beobachtete Bande im NIR wird vorhergesagt. So erhält man aus der Rechnung für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ einen Übergang bei $4206 \text{ cm}^{-1}/2378 \text{ nm}$ bzw. für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ einen Übergang bei $4455 \text{ cm}^{-1}/2245 \text{ nm}$, der somit wahrscheinlich der schwachen Bande im NIR bei $5420 \text{ cm}^{-1}/1845 \text{ nm}$ bzw. $5319 \text{ cm}^{-1}/1880 \text{ nm}$ zugeordnet werden kann. Die Betrachtung der am berechneten Übergang maßgeblich beteiligten Orbitale zeigt für beide Komplexe einen Übergang vom β -HOMO (mit Koeffizienten hauptsächlich an beiden Ligandeneinheiten) ins β -LUMO (Koeffizienten an den koordinierenden Stickstoff-Atomen sowie am Kupferatom, d-Orbital Charakter). Somit kann der beobachtete Übergang als Charge-Transfer-Bande verstanden werden, bei dem Elektronendichte von den elektronenreichen Liganden auf das

elektronenarme Kupfer(II)-Atom übertragen wird. Die TD-DFT Rechnung zeigt außerdem Übergänge im sichtbaren Bereich. Diese liegen für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ bei $13510 \text{ cm}^{-1}/740 \text{ nm}$ und $20326 \text{ cm}^{-1}/492 \text{ nm}$ bzw. für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ bei $13578 \text{ cm}^{-1}/737 \text{ nm}$, $14571 \text{ cm}^{-1}/686 \text{ nm}$ und $20434 \text{ cm}^{-1}/489 \text{ nm}$ (jeweils nur Übergänge mit höherer Oszillatorstärke). Die Betrachtung der an diesen Übergängen beteiligten Orbitale zeigt in beiden Fällen stark gemischte Übergänge (Kombination aus mehreren Orbitalpaaren) die sowohl Koeffizienten am Metall als auch am Ligand aufweisen. Sie lassen sich am ehesten als eine Mischung aus d-d-, Ligand-Metall- und inter-/intra-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen verstehen. Die relativ niedrigen Extinktionskoeffizienten der sichtbaren sowie der NIR-Banden deuteten auf reduzierte Liganden hin und stützen die Cu^{II} -Beschreibung.

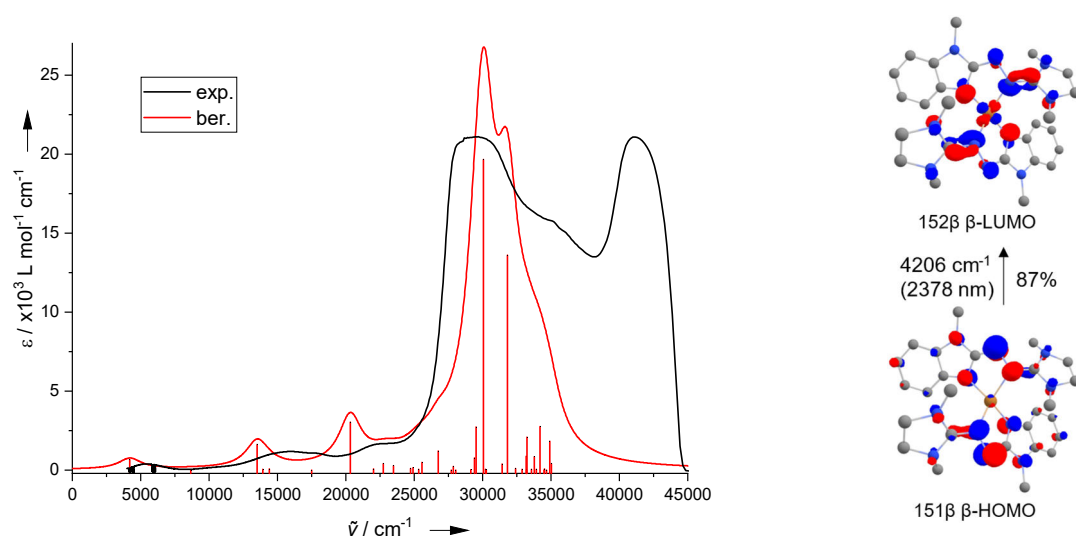


Abbildung 3-41: Links: Vergleich zwischen dem experimentell erhaltenen UV-Vis-NIR Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ und dem TD-DFT (B3LYP+d3/def2-TZVP) simulierten Spektrum (Lorentzprofil, Stdw. 1000). Rechts: Visualisierung der am berechneten Übergang im NIR maßgeblich beteiligten Orbitale (Isovalue 0.05, exp. Übergang bei $5420 \text{ cm}^{-1}/1845 \text{ nm}$).

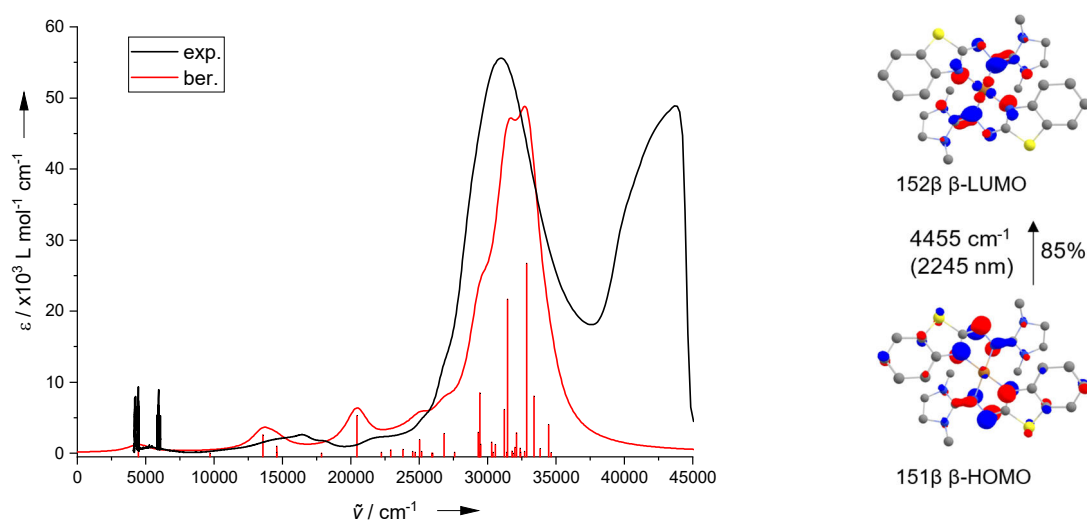


Abbildung 3-42: Links: Vergleich zwischen dem experimentell erhaltenen UV-Vis-NIR Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ und dem TD-DFT (B3LYP+d3/def2-TZVP) simulierten Spektrum (Lorentzprofil, Stdw. 1000). Rechts: Visualisierung der am berechneten Übergang niedrigster Energie maßgeblich beteiligten Orbitale (Isowert 0.05, exp. Übergang bei $5319 \text{ cm}^{-1}/1880 \text{ nm}$).

Elektrochemische Charakterisierung

Die cyclovoltammetrische Untersuchung des Redoxverhaltens der Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2}/\mathbf{L3})_2]$ offenbart einige Unterschiede im Vergleich zum $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplex (siehe Abbildung 3-43 und Tabelle 3-9). Im Gegensatz zu $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ lassen sich für $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]$ vier reversible Ein-Elektronen-Redoxprozesse erkennen. Bei $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ sind die Redoxprozesse nur teilweise reversibel, was sich am verringerten kathodischen Spitzenstrom sowie am vergrößerten Abstand zwischen anodischem und kathodischem Spitzenstrom des zugehörigen Redoxvorgangs zeigt. Die Redoxpotentiale der Kupferkomplexe nehmen in der Reihe von **L1**, **L2**, **L3** zu (weniger negativ). Für alle Kupferkomplexe beobachtet man einen Redoxprozess bei niedrigem Potential (E_1), welcher für $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ nicht beobachtet wird. Dessen Potential ist zu niedrig für einen ligandzentrierten Redoxprozess und wird deshalb dem $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxpaar zugeordnet, was die Beschreibung der neutralen Kupferkomplexe als Cu^{II} -Komplexe zusätzlich stützt. Für diesen metallzentrierten Redoxprozess besitzt $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ neben $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ das niedrigste Potential (E_1). Der verringerte anodische Spitzenstrom bei $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L3})_2]$ zeigt jedoch, dass die Redoxvorgänge hier nur bedingt reversibel sind. Der zweite Redoxprozess (E_2) ist im direkten Vergleich zwischen $[\text{Zn}/\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ für den Kupferkomplex erniedrigt und der dritte (E_3) etwas erhöht. Damit ergibt sich eine höhere Disproportionierungsstabilität der einfach oxidierten Form für den Kupferkomplex. Generell zeigen die untersuchten Kupferkomplexe einen größeren Abstand der Redoxprozesse E_2 und E_3 , was ein Hinweis auf die Beteiligung des Metalls sein könnte. Aufgrund der Beschreibung der neutralen Komplexe, bestehend aus Cu^{II} und zwei reduzierten anionischen L^- Liganden, sollte der zweite Redoxprozess E_2 (Bildung der einfach oxidierten Form, $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+ / [\text{Cu}(\text{L})_2]$) ligandzentriert sein ($\text{L}^- \rightarrow \text{L}^{\bullet 0}$). Darauf folgend werden noch zwei weitere Redoxprozesse beobachtet (E_3/E_4). Deren Quasi-Reversibilität zeigt zumindest für $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]$ die Stabilität der Komplexe in mehreren Oxidationszuständen. Die Variation der Vorschubgeschwindigkeit (25, 100, 200, 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) zeigt keine signifikante Veränderung der Redoxvorgänge für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ lässt sich bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten eine Verbreiterung des kathodischen Spitzenstroms von E_3 erkennen. Möglicherweise ist dies durch redoxinduzierte strukturelle und/oder elektronische Änderungen bedingt.

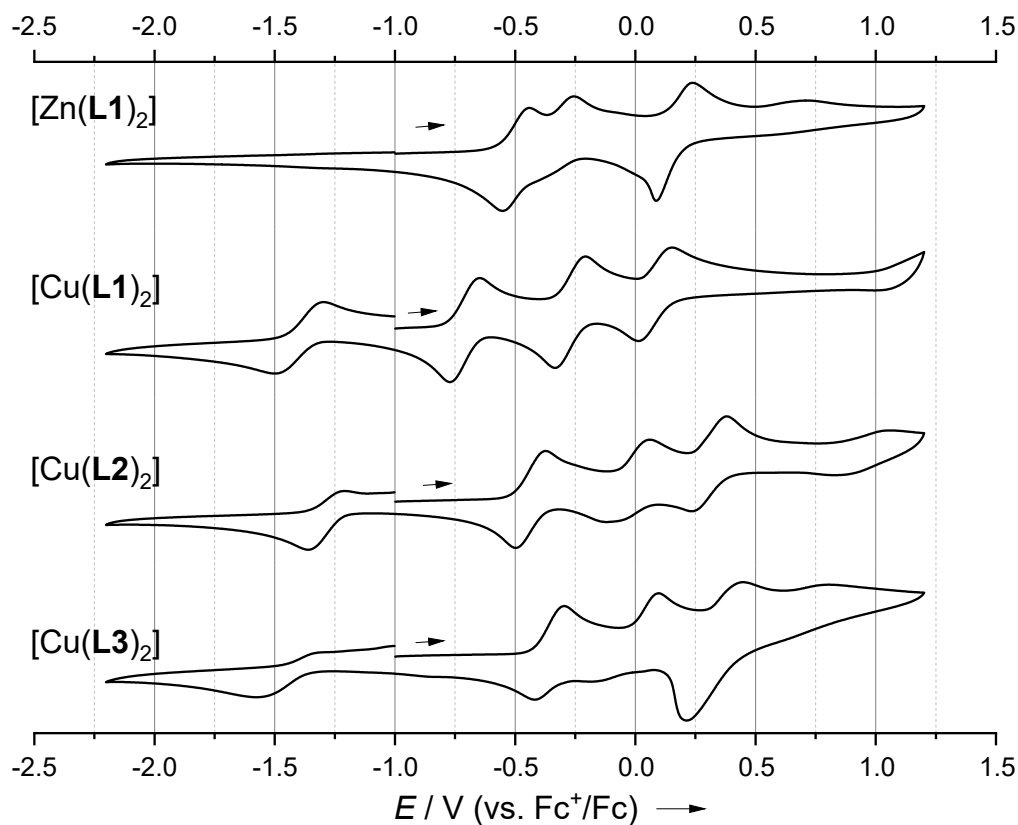


Abbildung 3-43: Vergleich der Cyclovoltammogramme der homoleptischen Komplexe $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2}/\text{L3})_2]$ (CH_2Cl_2 , $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

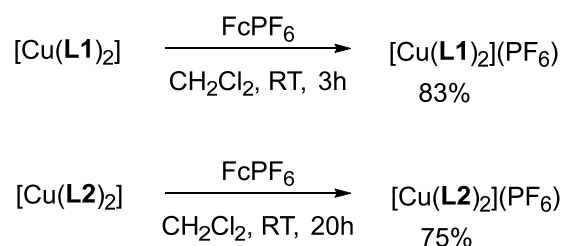
Tabelle 3-9: Potentiale (in V) der homoleptischen Komplexe $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2}/\text{L3})_2]$. Die Potential-Werte der Strommaxima ($E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$) und die Halbstufenpotentiale ($E_{1,2,3,4}$) sind gegen Fc^+/Fc referenziert (CH_2Cl_2 , $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Die geklammerten Halbstufenpotentiale zeigen Redoxvorgänge an die nur bedingt reversibel sind.

	$E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$	E_1	$E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$	E_2	$E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$	E_3	$E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$	E_4
$[\text{Zn}(\text{L1})_2]$	-	-	-0.43/-0.59	-0.51	-0.23/-0.37	-0.30	+0.30/+0.05	(0.18)
$[\text{Cu}(\text{L1})_2]$	-1.31/-1.49	-1.40	-0.65/-0.77	-0.71	-0.21/+0.33	-0.27	-0.15/+0.02	0.09
$[\text{Cu}(\text{L2})_2]$	-1.36/-1.23	(-1.29)	-0.38/-0.50	-0.44	+0.05/-0.11	-0.03*	+0.38/+0.25	0.31
$[\text{Cu}(\text{L3})_2]$	-1.57/-1.35	(-1.46)	-0.30/-0.42	-0.36	+0.09/-0.15	(-0.03)	+0.44/+0.22	(0.33)

*bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten verbreitert in Reduktionsrichtung.

3.2.2.3 Kupfer - einfach oxidierte Komplexe (L1/L2)

Zur näheren Untersuchung der elektronischen Struktur der oxidierten Formen wurde versucht diese präparativ über die Umsetzung mit $\text{FcPF}_6/\text{AgSbF}_6$ zu isolieren. Dabei konnten die einfach oxidierten Formen $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{PF}_6)$ isoliert werden (Schema 3-17). Die strukturanalytische Untersuchung gelang über erhaltene Kristalle der jeweiligen SbF_6 -Salze.



Schema 3-17: Darstellung der einfach oxidierten Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2})_2]^+$.

Für die einfach oxidierten Formen $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2})_2]^+$ kommen mehrere Beschreibungen der Ladungsverteilung in Frage. Diese sind in Abbildung 3-44 gezeigt. Struktur A^+ stellt einen Cu^{II} -Komplex dar, der sowohl einen neutralen, radikalischen Liganden als auch einen anionischen Liganden enthält. Das ungepaarte Elektron könnte auch über beide Ligandeneinheiten delokalisiert sein. Struktur B^+ und C^+ zeigen Cu^{I} -Komplexe. In B^+ sind beide Ligandeneinheiten neutral radikalisch. C^+ zeigt einen kationischen Liganden und einen anionischen Liganden. Im Folgenden wird die Beschreibung der elektronischen Struktur der einfach oxidierten Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2})_2]^+$ mittels unterschiedlicher analytischer Methoden und mithilfe von DFT-Methoden eruiert.

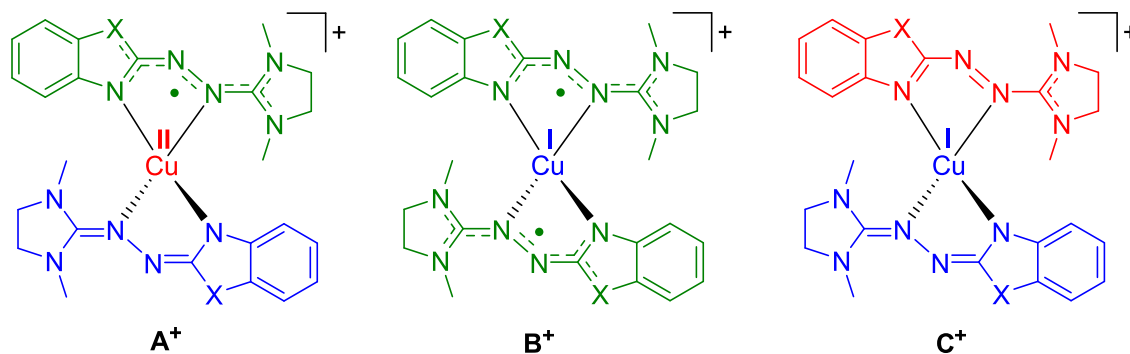


Abbildung 3-44: Mögliche Grenzstrukturen zur Beschreibung der elektronischen Struktur der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$.^[165] X = NMe (**L1**), S (**L2**).

Strukturelle Untersuchung und Beschreibung der Zustände mittels DFT-Methoden

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Kristalle von $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2})_2](\text{SbF}_6)$ sind in Abbildung 3-45 gezeigt. Kritische Bindungsparameter der Komplexe sind in Tabelle 3-10 aufgeführt.

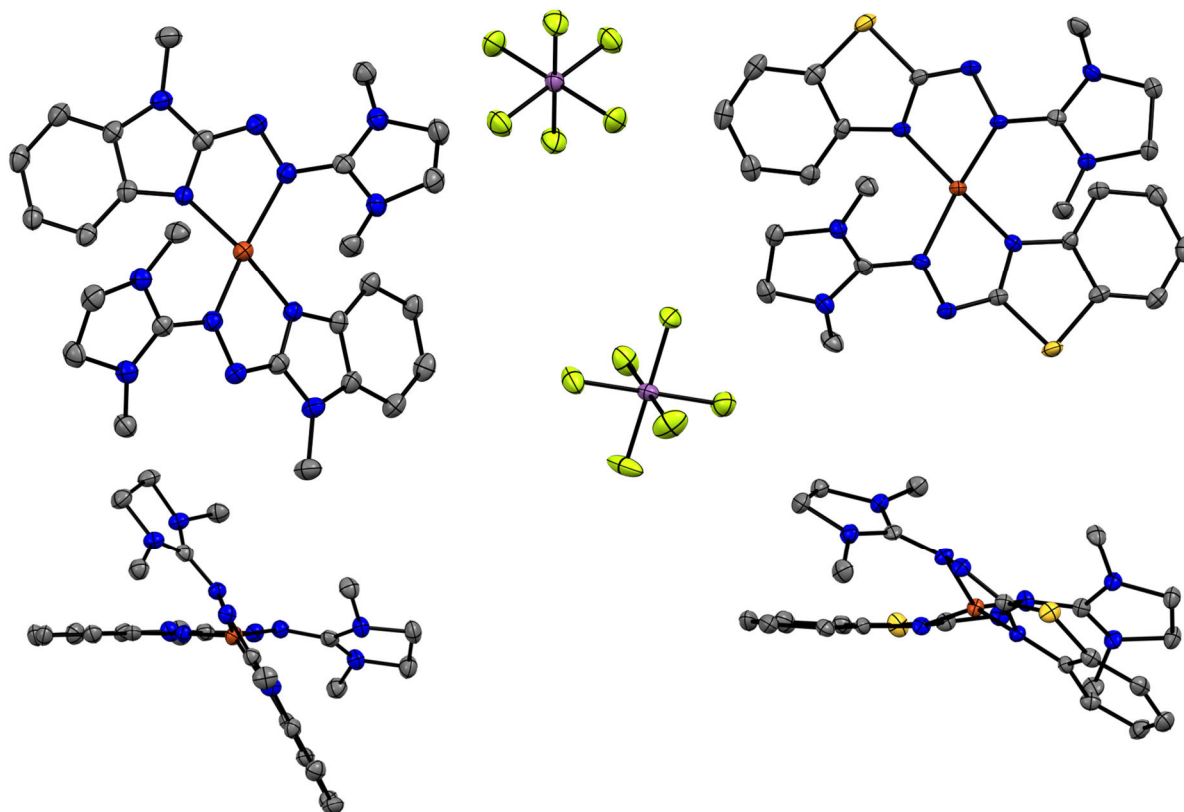


Abbildung 3-45: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der einfach oxidierten homoleptischen Kupferkomplexe $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)$ (links) und $[\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{SbF}_6)$ (rechts) aus zwei Perspektiven.^[165] Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 3-10 zu finden. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffsubstituenten der Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Das Anion ist in der Seitenansicht ausgeblendet. Cokristallisiertes 1,2-Difluorbenzol (ein Molekül) bei $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)$ ist nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, S-gelb, C-grau, Cu-rot-braun, Sb-mauve, F-grün.

Die asymmetrische Einheit von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)$ zeigt ein halbes Molekül. Die beiden Liganden sind identisch. Die asymmetrische Einheit von $[\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{SbF}_6)$ zeigt ein ganzes Molekül. Die beiden Liganden sind signifikant unterschiedlich. Im Gegensatz zu den neutralen Komplexen beobachtet man im Kristall nun auch für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ das Vorliegen der trans-artigen Konformation. Für beide Komplexe ist die zentrale NN-Bindung (**d**) nach der Oxidation verkürzt, von 1.426(2) Å in $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ auf 1.369(4) Å in $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ und von 1.420(2) Å in $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ auf 1.405(4)/1.371(4) Å in $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$. Im Gegensatz dazu sind die zwei Imino-NC Bindungen (**c**, **e**) der neutralen Komplexe aufgeweitet (1.305(2)/1.307(2)/1.313(2)/1.313(2) Å in $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ bzw. 1.304(3)/1.326(3) Å in $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ auf 1.340(5)/1.341(5) Å in $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ bzw. 1.310(4)/1.327(4)/1.340(4)/1.362(4) Å in $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$).

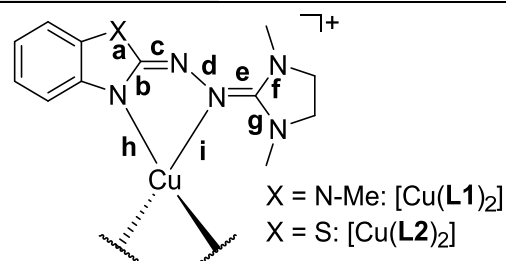
Die Koordination des Kupferatoms ist, wie bei den neutralen Komplexen, verzerrt und liegt zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch. Der kleinste Winkel zwischen den N-Cu-N-Ligand-Metal-Ebenen ist jedoch vergrößert auf 65.4° in $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ (51.5° $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$) und 60.9° in $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ (54.0° $[\text{Cu}(\text{L2})_2]$). Die Bisswinkel der Liganden sind mit 79.7(1)° in $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$

bzw. $82.7(1)^\circ/81.1(1)^\circ$ $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ ähnlich denen der neutralen Komplexe. Dahingegen weichen die N-Cu-Ligand-Metall-Bindungslängen (h, i) mit $1.933(3)$ Å bzw. $2.095(3)$ Å in $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ stärker voneinander ab als im neutralen Komplex ($1.924(2)/1.942(2)$ Å bzw. $2.007(2)/1.976(2)$ Å in $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$, cis-Form). Demgegenüber fällt der N-Cu-Bindungslängenunterschied (h, i) in $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ mit $1.909(3)/1.922(3)$ Å bzw. $1.962(3)/1.986(3)$ Å geringer aus und ist ähnlich zum neutralen Komplex ($1.944(2)$ bzw. $1.985(2)$ Å in $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$). Auffällig ist zudem, dass die CNN-Einheit beider Liganden in $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ nicht mehr planar ist. Sie ist leicht aus der Ebene der aromatischen Einheit herausgedreht ($13.2^\circ/17.4^\circ \angle \text{NCNN}$), während diese für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ mit 7.1° fast planar und ähnlich der der neutralen Komplexe ($8.6^\circ/7.3^\circ$ $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und 6.3° $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$) ist.

Tabelle 3-10: Vergleich ausgewählter, berechneter und experimenteller Strukturparameter (in Å) der oxidierten homoleptischen Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]^+$ (B3LYP+D3/def2-TZVP, Triplettzustände $\langle S^2 \rangle$ nahe 2.0).

	$[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{SbF}_6)$ exp.	$[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ ber. $S = 1$	$[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ ber. $S = 0$	$[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{SbF}_6)$ exp.	$[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ ber. $S = 1$	$[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ ber. $S = 0$
a	1.376(5)	1.377	1.380	1.758(3)/1.746(3)	1.759	1.761
b	1.343(5)	1.348	1.363	1.367(4)/1.351(4)	1.341	1.356
c	1.340(5)	1.338	1.317	1.310(4)/1.327(4)	1.326	1.310
d	1.369(4)	1.347	1.366	1.405(4)/1.371(4)	1.357	1.366
e	1.341(5)	1.331	1.343	1.340(4)/1.362(4)	1.341	1.348
f	1.342(5)	1.359	1.353	1.345(4)/1.338(4)	1.347	1.343
g	1.368(5)	1.354	1.350	1.342(4)/1.336(5)	1.348	1.346
h	1.933(3)	1.949	1.938	1.909(3)/1.922(3)	1.970	1.944
i	2.095(3)	2.275	2.101	1.962(3)/1.986(3)	2.110	2.049
$\angle \text{CuL}_2$	65.4°	62.9°	61.6	60.9°	58.8	61.9

\angle kl. Winkel zwischen den zwei Ligand-N-Cu-N-Ebenen.



Zur weiteren Evaluation der elektronischen Struktur wurden die Komplexe in verschiedenen Zuständen innerhalb der DFT betrachtet. In allen Fällen wurden als Eingangsstruktur die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse verwendet. Es wurde jeweils der offenschalige Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen (Triplettzustand) sowie der geschlossenschalige Singulettzustand berechnet. Weiterhin wurde versucht, ausgehend vom Triplettzustand mittels der Broken-Symmetry-Lösung, die Energie des offenschaligen Singulettzustandes sowie der magnetischen Austauschwechselwirkung abzuschätzen.

Für alle Gasphasen-gerechneten Strukturen von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ erhält man Minima mit identischen Liganden sowohl für den Triplett als auch den geschlossenschaligen Singulettzustand. Den Rechnungen für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ zufolge liegt der Triplettzustand ($\langle S^2 \rangle = 2.020$) energetisch niedriger als der geschlossenschalige Singulettzustand ($\Delta E_{\text{el}+\text{vib}0} = -37.2$ kJ·mol⁻¹). Die über den Broken-Symmetry-Zustand ($\langle S^2 \rangle = 1.008$)

berechnete Austauschwechselwirkung ist ferromagnetisch ($J = 124 \text{ cm}^{-1}$, $\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$). Somit liegt der Triplettzustand der Rechnung nach energetisch unter dem offenschaligen Singulettzustand ($\Delta E_{S-T} = J$).

Auch für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ liegt laut Rechnung der Triplettzustand ($\langle S^2 \rangle = 2.027$) unter dem geschlossenschaligen Singulettzustand ($\Delta E_{\text{el+vib}0} = -29.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die über den Broken-Symmetry-Zustand ($\langle S^2 \rangle = 0.983$) berechnete Austauschwechselwirkung ist ebenfalls ferromagnetisch ($J = 531 \text{ cm}^{-1}$, $\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$). Die Betrachtung der kritischen Bindungsparameter in Tabelle 3-10 offenbart teilweise signifikante Unterschiede in den kritischen Bindungslängen zwischen Kristallstruktur und gerechneter Gasphasenstruktur. Dies lässt auf eine nicht ausreichende Beschreibung der elektronischen Struktur bzw. Metall-Ligand Wechselwirkung bei der verwendeten Methode schließen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich die elektronische Struktur in Gasphase und im Kristall tatsächlich signifikant unterscheidet.

Aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse und den DFT-Rechnungen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ besitzen beide Liganden den gleichen Redoxzustand, wobei das Kupferatom reduziert ist. Somit kann die elektronische Struktur am ehesten mit der Grenzformel \mathbf{B}^+ (Abbildung 3-44 (S. 85)) beschrieben werden.
- Für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ werden unterschiedliche Oxidationszustände der Liganden gefunden. Die unsymmetrische Ladungsverteilung gibt einen Hinweis auf die Beteiligung der Grenzstrukturen \mathbf{A}^+ oder \mathbf{C}^+ (Abbildung 3-44 (S. 85)).
- Die mittels der DFT berechneten Gasphasenstrukturen weichen von den erhaltenen Festkörperstrukturen ab. Dies ist entweder auf signifikante Unterschiede im Festkörper, womöglich bedingt durch Packungseffekte, oder aber auf einen stark ausgeprägten Multireferenz-Charakter des Systems zurückzuführen. Letzteres stellt ein Problem innerhalb der DFT dar. In der DFT wird nur eine elektronische Konfiguration in Form einer Slater-Determinante behandelt. Dies ist in den meisten Fällen ausreichend. Falls es allerdings weitere, energetisch nahe beieinander liegende Konfigurationen gibt, werden diese bei der Optimierung der Orbitale nicht berücksichtigt.

Um ein besseres Verständnis für die elektronischen Struktur zu erhalten, wurden weitere analytische Experimente durchgeführt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Klärung des Redoxzustandes des Kupferatoms in den Komplexen $[\text{Cu}(\text{L1}/\text{L2})_2]^+$ wurden diese in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Zharnikovⁱⁱ mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, kurz XPS) untersucht. Hauptaugenmerk lag dabei auf den Cu 2p XP-Spektren, da diese Aussagen über den Redoxzustand des Kupfers im Festkörper ermöglichen. Die hintergrundkorrigierten Spektren sind in Abbildung 3-46 gezeigt. Daneben wurden auch C 1s, N 1s und S 2p XP-Daten aufgenommen. Diese können der Literatur entnommen werden.^[99]

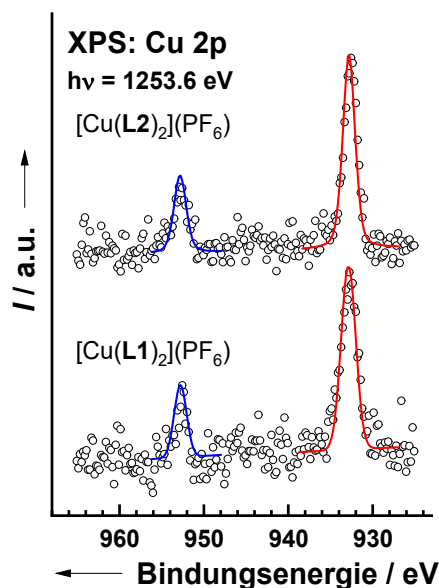


Abbildung 3-46: Hintergrundkorrigierte Cu 2p XP-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{PF}_6$ (offene Kreise).^[165] Die Cu 2p_{3/2} und Cu 2p_{1/2} Komponenten wurden versuchsweise mit symmetrischen Voigt-Peaks gefittet (durchgezogene rote bzw. blaue Linien).

Die Cu 2p XP-Spektren in Abbildung 3-46 zeigen die Cu 2p_{3/2} und Cu 2p_{1/2} Komponenten bei den Bindungsenergien 932.8 eV und 952.6 eV für den Komplex $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{PF}_6$ sowie 932.6 eV und 952.8 eV für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{PF}_6$.^[165] Diese Bindungsenergien sind charakteristisch für Kupfer in der Oxidationsstufe +1^[169] mit einer 3d¹⁰ Elektronenkonfiguration.^[170] Die Cu 2p_{3/2} und Cu 2p_{1/2} Komponenten zeigen gut definierte Peaks (ohne Spuren anderer Komponenten), welche für Kupfer in der Oxidationsstufe +2 charakteristisch und bei einer Bindungsenergie von 934.3–934.7 eV für Cu 2p_{3/2} (3d⁹ Konfiguration) zu erwarten sind.^[171] Für die letztgenannte Spezies ist außerdem eine intensive Satellitenstruktur im post-peak Bereich charakteristisch.^[172] Diese wird in den gemessenen Spektren nicht beobachtet. Die XPS-Daten zeigen also, dass $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ im Festkörper als Cu^I-Komplexe aufgefasst werden sollten. Dies stützt die Beschreibung der elektronischen Struktur nach den Grenzstrukturen **B**⁺ und **C**⁺ in Abbildung 3-44 (S. 85).^[165]

ⁱⁱ Messung und Auswertung der XP-Spektren wurden von Andika Asyuda und Prof. Michael Zharnikov (Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg) durchgeführt.

UV-Vis-Spektroskopie

Die isolierten Verbindungen $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$ sind im Festkörper und in Lösung tiefviolett gefärbt. In den UV-Vis-NIR Spektren (Abbildung 3-47) zeigen beide Verbindungen neben intensiven Banden im UV auch Banden mit hohem Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Bereich bei 505 nm und 555 nm (Schulter) für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ und 485 nm und 720 nm (Schulter) für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$, was auf das Vorliegen von oxidierten Liganden hinweist. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$ sind die sichtbaren Banden im Vergleich zu $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ verbreitert. Zusätzlich wird für beide Komplexe im NIR-Bereich eine Bande bei ca. 1900 nm beobachtet, diese zeigt für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$ eine höhere Intensität als für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$. Wie im neutralen Komplex, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um eine Charge-Transfer-Bande. Auffällig ist, dass diese energetisch nahe der NIR-Bande der neutralen Komplexe liegt.

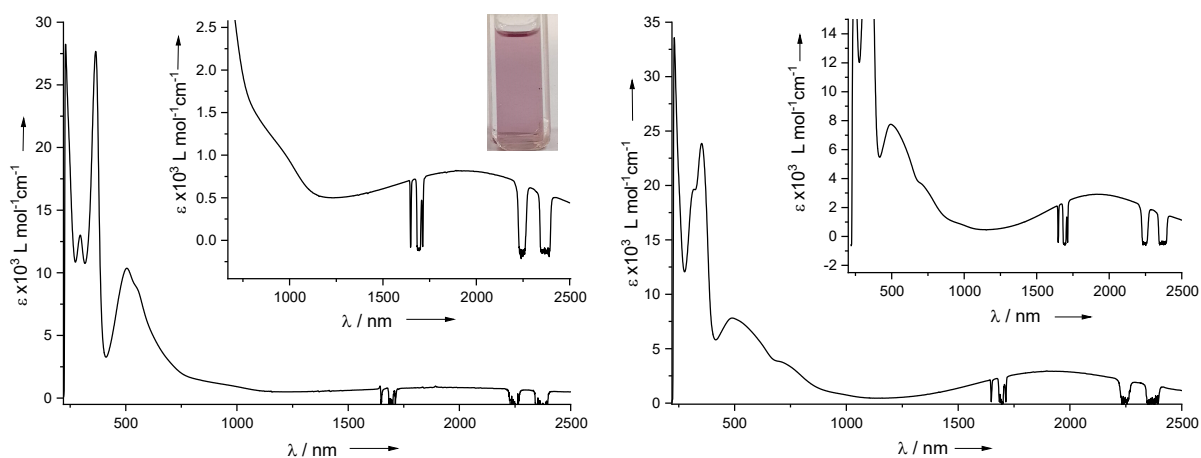


Abbildung 3-47: UV-Vis-NIR-Spektren (CH_2Cl_2). Links: $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{PF}_6)$ ($c = 3.97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) mit Foto der Probenküvette und Ausschnittvergrößerung höherer Konzentration ($c = 6.68 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Rechts: $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ ($c = 4.23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) mit Ausschnittvergrößerung mit höherer Konzentration ($c = 1.64 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Das TD-DFT simulierte Spektrum von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ gibt das experimentell erhaltene Spektrum teilweise wieder (vgl. Abbildung 3-48 und Abbildung 3-49). Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ wird im NIR-Bereich ein Übergang bei 1477 nm/6771 cm^{-1} vorhergesagt, der möglicherweise der experimentell beobachteten NIR-Bande (1900 nm/5263 cm^{-1}) zugeordnet werden kann. Entsprechend wurde das berechnete Spektrum energetisch verschoben, sodass der energetisch niedrigste, berechnete Übergang mit dem des experimentellen Spektrums übereinstimmt. Die Betrachtung der bei diesem Übergang beteiligten Orbitale zeigt einen Übergang vom β -HOMO-1 mit Koeffizienten hauptsächlich am Cu-Atom und d-Orbital-Charakter in das β -LUMO mit Koeffizienten hauptsächlich an beiden Liganden und π -Charakter. Somit ist dieser Übergang invers zu dem NIR-Übergang im neutralen Komplex (Ligand-Metal- vs. Metal-Ligand-Charge-Transfer). Die Banden im sichtbaren Bereich werden durch die Rechnung teilweise wiedergegeben. Der intensivste Übergang im sichtbaren ist stark gemischt und kann als Inter-/Intraligand Charge-Transfer-Übergang mit teilweiser Beteiligung des Metalls verstanden werden. Das erhaltene Spektrum von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ ähnelt außerdem stark dem simulierten Spektrum des freien oxidierten Liganden $\mathbf{L1}^\bullet$. Entsprechend kann hier eventuell davon ausgegangen werden, dass die Beteiligung des Metalls relativ gering ist und sich fast nur in der Charge-Transfer-Bande im NIR zeigt.

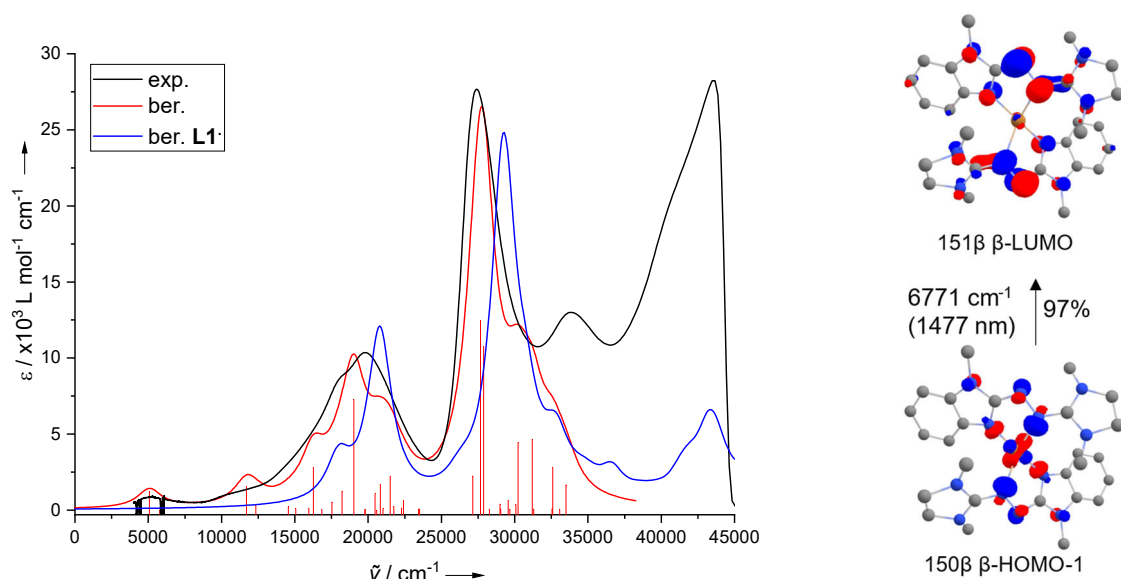


Abbildung 3-48: Links: Vergleich zwischen dem experimentell erhaltenen UV-Vis-NIR Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)$ und dem TD-DFT simulierten Spektrum (40 Übergänge, B3LYP+D3/def2-TZVP) von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ und L1^\bullet (Lorentzprofil, Stdw. 1000). Das simulierte Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ wurde um 1687 cm^{-1} verschoben, um dem experimentellen Übergang mit der niedrigsten Energie zu entsprechen. L1^\bullet wurde nicht verschoben. Rechts: Visualisierung der am berechneten Übergang niedrigster Energie maßgeblich beteiligten Orbitale (Isowert 0.05).

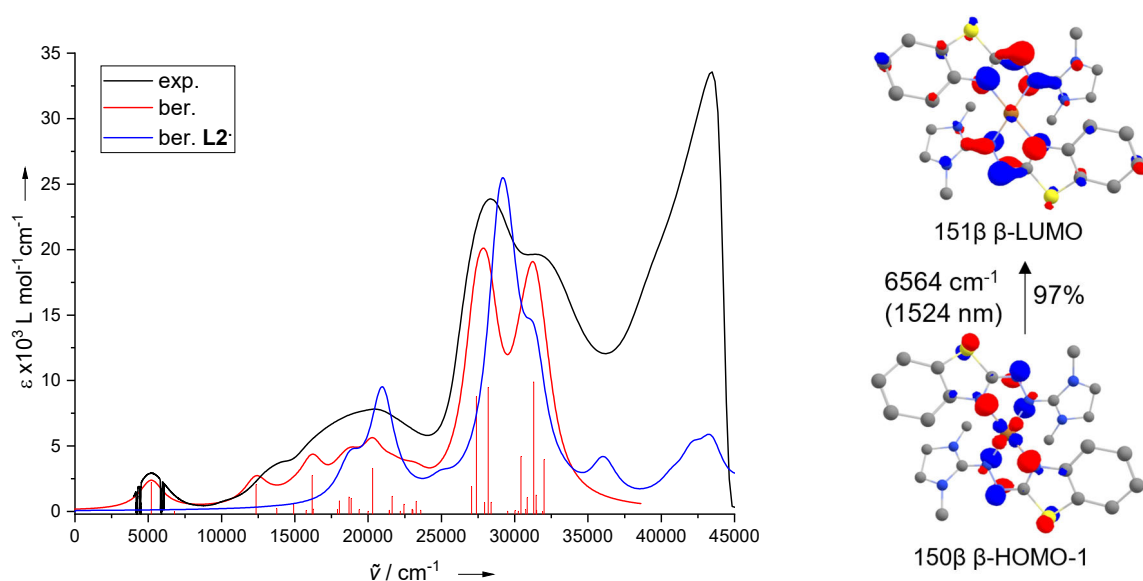


Abbildung 3-49: Links: Vergleich zwischen dem experimentell erhaltenen UV-Vis-NIR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{PF}_6)$ und dem TD-DFT simulierten Spektrum (40 Übergänge, B3LYP+D3/def2-TZVP) von $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ und L2^\bullet (Lorentzprofil, Stdw. 1000). Das simulierte Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ wurde um 1361 cm^{-1} verschoben, um dem experimentellen Übergang mit der niedrigsten Energie zu entsprechen. L2^\bullet wurde nicht verschoben. Rechts: Visualisierung der am berechneten Übergang niedrigster Energie maßgeblich beteiligten Orbitale (Isovalue 0.05).

Für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ zeigt das TD-DFT simulierte Spektrum (Abbildung 3-49) ebenfalls einen Übergang im NIR-Bereich ($1477 \text{ nm}/6771 \text{ cm}^{-1}$). Dieser besitzt den gleichen Charakter wie der bereits erläuterte NIR-Übergang von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$. Entsprechend wurde das berechnete elektronische Anregungsspektrum auch hier auf den energetisch niedrigsten Übergang verschoben. Es zeigt sich, dass trotz der vom Festkörper abweichenden Struktur eine gewisse

Ähnlichkeit der Banden im sichtbaren Bereich vorhanden ist, die breite Bande im sichtbaren Bereich wird der Simulation nach durch eine Vielzahl an Übergängen hervorgerufen. Die intensivsten Übergänge stellen ebenfalls Inter-/Intraligand-Charge-Transfer-Übergänge dar, jedoch mit einer höheren Beteiligung des Metalls. Das experimentelle Spektrum ähnelt nun weniger dem des hypothetischen, freien, radikalischen **L2•** Liganden, was wahrscheinlich auf eine größere Interaktion der Liganden mit dem Metall bzw. der Liganden untereinander zurückzuführen ist.

Zusammenfassend lässt sich anhand der UV-Vis-Daten (in Lösung) in Verbindung mit den TD-DFT simulierten Anregungsspektren im Bild der in Abbildung 3-44 (S. 85) gezeigten Grenzstrukturen feststellen, dass die elektronische Struktur der beiden Komplexe unterschiedlich ist. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ scheint ein eher vollständiger Elektronenübertrag des zweiten Liganden durch Oxidation eines Liganden auf das Kupferatom stattzufinden (RIET-Prozess), was auf Grenzstruktur **B⁺** hindeutet. Im Gegensatz dazu wird für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ eine stärkere Beteiligung des Metalls und der Liganden beobachtet (Beiträge von **A⁺** und/oder **C⁺**). Trotz der vom Festkörper abweichenden Struktur stimmen die simulierten Spektren gut mit den experimentellen überein und geben ebenfalls die ungewöhnliche Bande im NIR-Bereich wieder.

ESR-Spektroskopie

Die ESR-spektroskopische Untersuchung der einfach oxidierten Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ zeigt sowohl in gefrorener Lösung bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur ein Signal mit einem g -Wert nahe des freien Elektrons (siehe Abbildung 3-50). Dies steht im Gegensatz zu den neutralen Komplexen $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]$, die, typisch für Cu^{II} -Systeme, einen größeren g -Wert besitzen. Allerdings ist das beobachtete Signal der oxidierten Komplexe nicht isotrop sondern zeigt in beiden Fällen Anzeichen für ein axiales Spektrum was für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ stärker ausgeprägt ist. Im Fall von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{PF}_6)$ lässt sich bei tiefen Temperaturen die Kopplung zum Cu-Kern schwach erkennen. Im Umkehrschluss und mit den Erkenntnissen der bisher diskutierten analytischen Ergebnisse, zeigt die Beobachtung des g -Wertes nahe des freien Elektrons das Vorliegen von organischen (ligandzentrierten) Radikalen. Das beobachtete Cu-Signal bzw. die hfc ist wahrscheinlich durch das teilweise Vorliegen von Spindichte auf dem Cu-Atom bedingt.

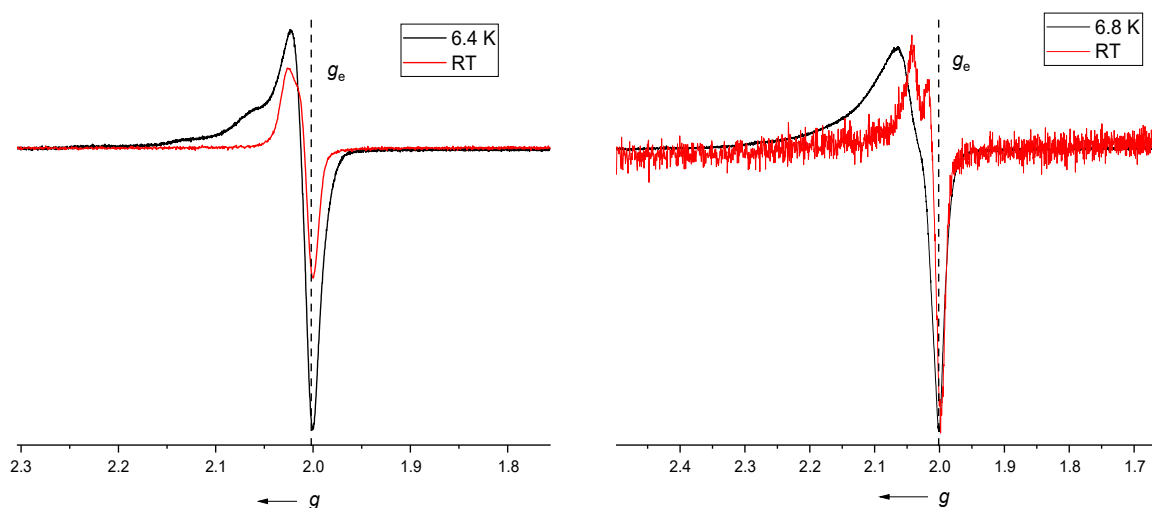


Abbildung 3-50: X-Band ESR Spektren von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$.^[165] Vergleich zwischen gefrorener Lösung und bei Raumtemperatur (RT) in CH_2Cl_2 .^[165] g_e markiert die Resonanz des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$).

Die DFT berechnete Spindichteverteilung (siehe Abbildung 3-51) ist im Einklang mit der Verteilung von Spindichte auf die Ligandeneinheiten und Verringerung der Spindichte am Kupferatom. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ überein. Die vorhergesagte Verschiebung der Spindichte fällt für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ größer aus als für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$. Dies ist Einklang mit dem niedrigeren Redoxpotential von $\mathbf{L1}^-$ (im Gegensatz zu $\mathbf{L2}^-$). Wobei man so eher einen Elektronenübertag auf das Metall bei $\mathbf{L1}^-$ erwartet. Jedoch lässt sich für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ keine unsymmetrische Verteilung der Spindichte erkennen, wie man sie aus den Ergebnissen der Kristallstruktur erwarten würde.

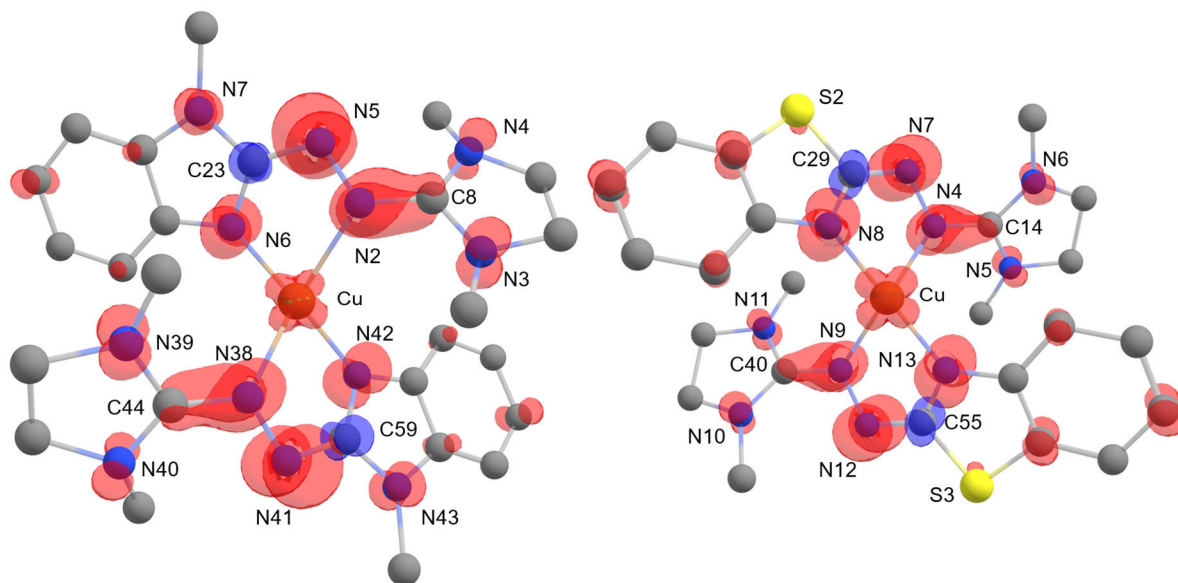


Abbildung 3-51: DFT berechnete Spindichteverteilung (B3LYP+D3/def2-TZVP, Triplettzustände, Isowert 0.005). Links: $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$. Hauptbeiträge der durch NPA ermittelten Spinbesetzungszahlen sind: Cu 0.14, N2 0.18, N5 0.36, N6 0.11, C23 -0.06, N38 0.18, N41 0.36, N42 0.11, C59 -0.06. Rechts: $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$. Hauptbeiträge der durch NPA ermittelten Spinbesetzungszahlen sind: Cu 0.31, N4 0.18, N7 0.30, N8 0.15, C29 -0.07, N9 0.15, N12 0.30, N13 0.15, C55 -0.07.

NMR-Experimente

Weiterhin wurden die Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ NMR-spektroskopisch in Zusammenarbeit mit Prof. Markus Endersⁱⁱⁱ untersucht.

Für gewöhnlich ergeben organische Radikale bedingt durch langsame Relaxationsprozesse meist keine NMR Spektren.^[173] In paramagnetischen Stoffen ist die Spin-Gitter-Relaxation (T_1) in aller Regel bestimmt durch die Kopplung (Wechselwirkung) mit dem ungepaarten Elektron und deshalb bestimmt durch die Elektronen-Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_{1e}).^[173] Organische Radikale besitzen eine langsame Elektronen-Spin-Gitter-Relaxation (lange T_{1e}) und ergeben deshalb typischerweise keine aufgelösten Spektren im NMR- aber dafür im ESR-Experiment.^[173-174] Jedoch, kann die Gegenwart eines (paramagnetischen) Metalls (welches zu einem gewissen Grad Spindichte trägt) bzw. die Wechselwirkung mehrerer ungepaarter Elektronen zu einer effektiven und damit schnelleren Relaxation führen was in einer kürzeren T_{1e} resultiert.^[174-175] Wenn die Relaxation schnell genug ist können ausreichend scharfe Signale in ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren (auch „paramagnetisches NMR (pNMR)“ genannt, Messung von NMR-Spektren von paramagnetischen Substanzen) beobachtet werden.^[174-175]

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ sind in Abbildung 3-52 und Abbildung 3-53 für den Temperaturbereich von ca. 200 bis 309 K gezeigt. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{PF}_6)$ werden bei hohen Temperaturen sieben Signale beobachtet. Deren Zuordnung wurde anhand der Integration in der Nähe befindlicher Signale, sowie aus dem temperaturabhängigen Verhalten gemacht.^[165] Entsprechend gehören diese sieben Signale zu vier aromatischen (eine exakte Zuordnung der entsprechenden H-Atome ist nicht möglich), zwei Methyl- und einem Methylen-Wasserstoffsignalen.^[165] Letzteres Signal gehört zu vier nicht äquivalenten H-Atomen, die sich wahrscheinlich in einem schnellen, chemischen Austausch befinden (diastereotope H-Atome jeder CH_2 -Gruppe und Nicht-Äquivalenz der zwei CH_2 -Gruppen durch eingeschränkte Rotation um die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung).^[165] Bei tieferen Temperaturen spaltet das Signal zunächst in zwei dann in vier Signale auf.^[165] Die Äquivalenz der Wasserstoffatome der Ethylen-Brücke rührt wahrscheinlich von zwei dynamischen Prozessen (vgl Schema 3-18) her.^[165] Ein Prozess tauscht die Kohlenstoffatome durch Rotation um die $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung aus, ein zweiter die diastereotopen H-Atome jeder CH_2 -Gruppe.

ⁱⁱⁱ Die temperaturabhängige Messung von ^{13}C -NMR-Spektren und 2D-NMR-Experimente der Verbindungen $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]^+$ wurden von Prof. Markus Enders (Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg) durchgeführt, der außerdem unterstützend bei der Auswertung der Spektren half.

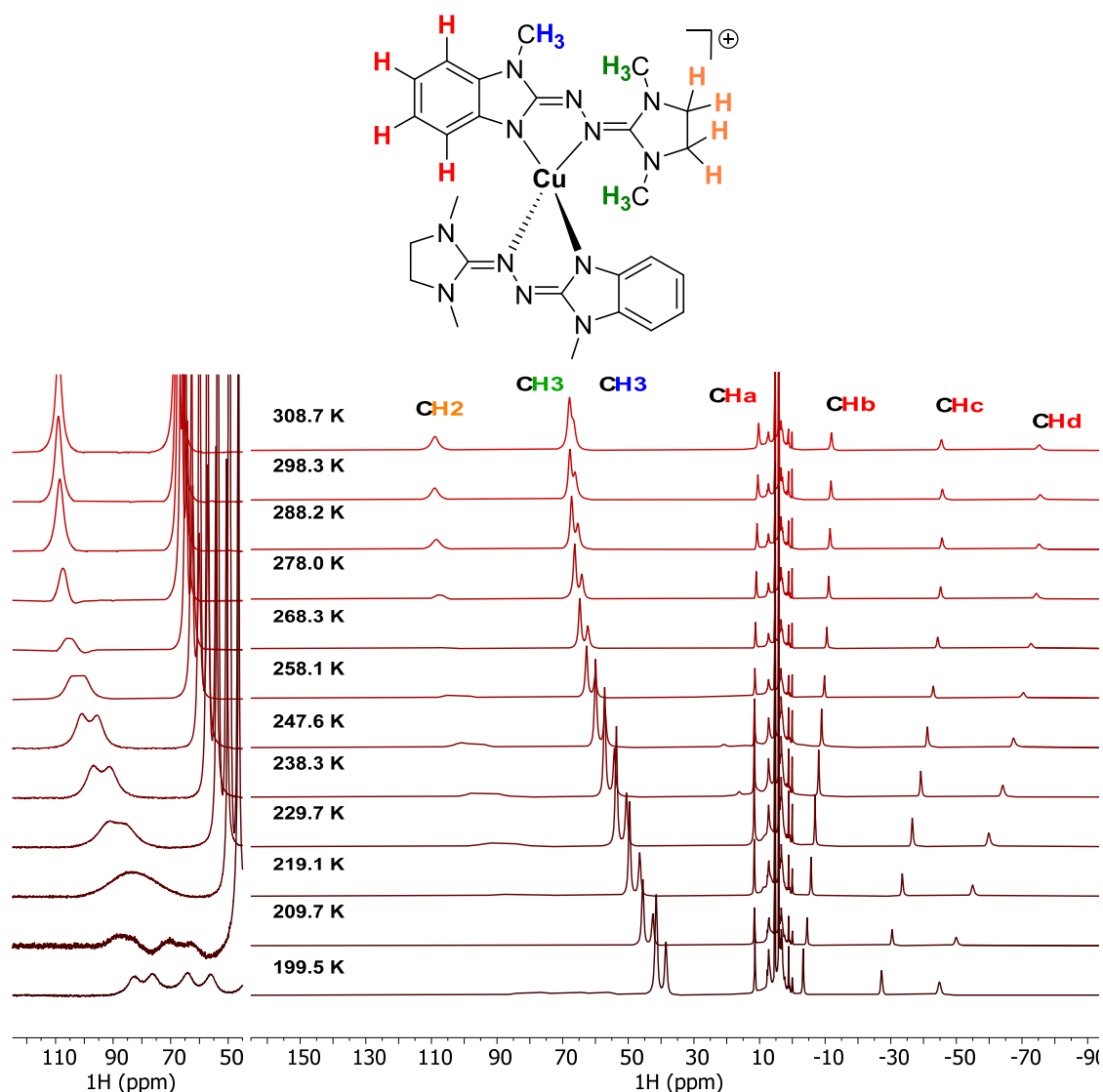


Abbildung 3-52: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{PF}_6$ in CD_2Cl_2 (399.89 MHz, Temperaturbereich 199.5 K-308.7 K) und Zuordnung der Signale.^[165] Ausschnittvergrößerung des Bereiches 50-120 ppm. Es sind Spuren von Ferrocen zu erkennen (4.05 ppm).

Für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^+$ kann das beobachtete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3-53) bei hohen Temperaturen ähnlich dem von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ zugeordnet werden. Im direkten Vergleich ist die geringere Dispersion der Signale ein Hinweis auf eine verringerte Spindichte an den Liganden.^[165] Die aromatischen Protonen ergeben zwei tieffeld- und zwei hochfeldverschobene Signale. Die NCH_3 -Gruppen der aliphatischen Guanidineinheit sind chemisch äquivalent im Spektrum (nur ein Signal ist zu beobachten). Jedoch ergeben die CH_2 -Gruppen zwei Signale bei Raumtemperatur, wobei das 2D-NOESY Experiment zeigt, dass diese im chemischen Austausch stehen (vgl. dynamische Prozesse, Schema 3-18).

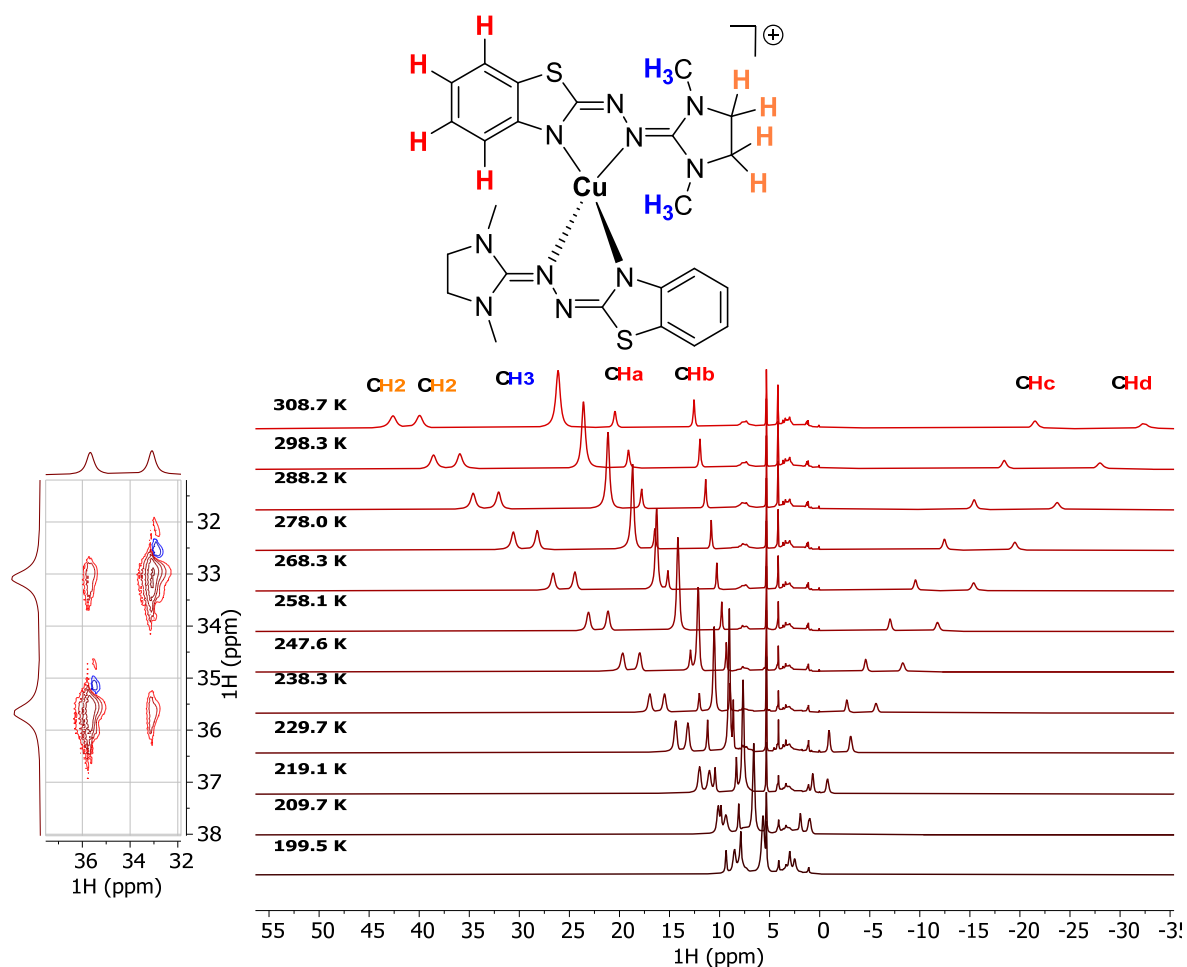
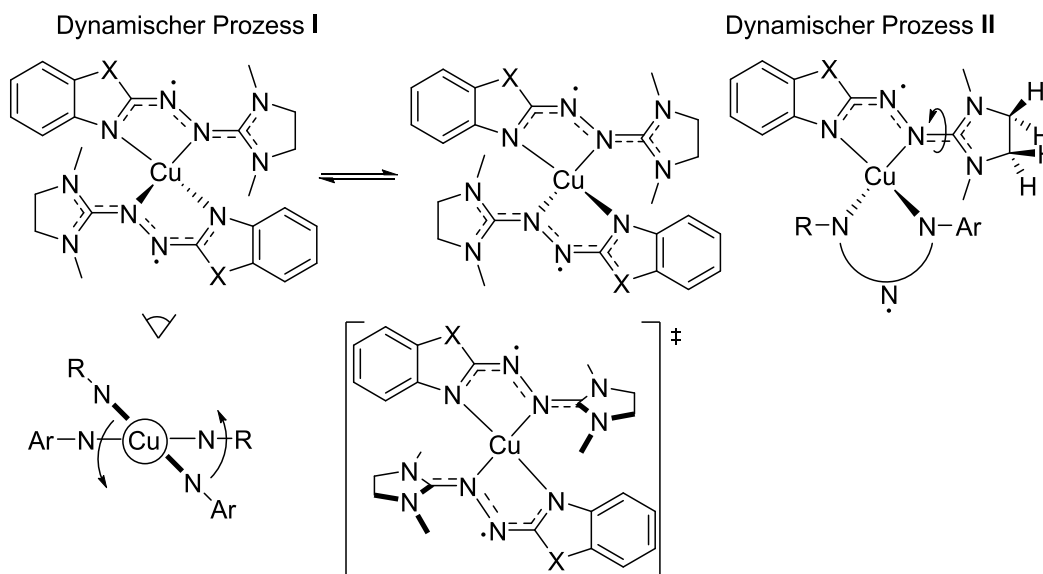


Abbildung 3-53: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L}2)_2]\text{PF}_6$ in CD_2Cl_2 (399.89 MHz, Temperaturbereich 199.5 K–308.7 K) und Zuordnung der beobachteten Signale.^[165] Links: ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum (CD_2Cl_2 , 600.20 MHz, 293 K, Mischzeit 0.1 s) der zwei tieffeldverschobenen Signale. Die Kreuzsignale zeigen chemischen Austausch (positive, in Phase Signale). Es sind Spuren von Ferrocen (4.05 ppm) zu erkennen.



Schema 3-18: Postulierte (dynamische), chemische Austauschprozesse I und II,^[165] als Ansatz zur Erklärung des beobachteten temperaturabhängigen Verhaltens der ^1H -NMR-Untersuchung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L}1/\text{L}2)_2]\text{PF}_6$. X = N-Me (**L1**), S (**L2**).

Anhand des temperaturabhängigen Verhaltens der Signale im NMR können Erkenntnisse über die magnetische Austauschwechselwirkung erhalten werden.^[174] Dies soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Die chemische Verschiebung $\delta_{Obs,T}$ einer paramagnetischen Probe/Substanz kann als Summe einer „diamagnetischen“ Verschiebung δ_{Orb} (dem sogenannten Orbital-Shift, T unabhängig) und einer „paramagnetischen“ Verschiebung $\delta_{HF,T}$ (sogenannter Hyperfein-Shift, T abhängig) ausgedrückt werden.^[174,176-177] Der Hyperfein-Shift selbst besteht aus dem über Bindungen vermittelten Fermi-Kontakt-Shift $\delta_{FC,T}$ (skalare Kopplung zwischen ungepaartem Elektron und NMR-Kern) und dem durch den Raum vermittelten Pseudokontakt-Shift $\delta_{PC,T}$ (dipolare Kopplung, d.h. Interaktion des magnetischen Dipols des ungepaarten Elektronen-Spins mit dem magnetischen Dipol des NMR-Kerns durch den Raum).^[174] Wenn der Pseudokontaktaustausch klein ist, wird der paramagnetische Beitrag des Hyperfein-Shifts hauptsächlich durch den Fermi-Kontakt-Shift bestimmt:

$$\delta_{Obs,T} = \delta_{Orb} + \delta_{con,T} \cong \delta_{Orb} + \delta_{FC,T} + \delta_{PC,T} \text{ für } |\delta_{FC,T}| \gg |\delta_{PC,T}| \quad \delta_{Obs,T} = \delta_{Orb} + \delta_{FC,T}$$

In Abwesenheit spezieller Interaktionen besitzt der Fermi-Kontakt-Shift eine T^{-1} -Abhängigkeit (Curie-Verhalten) mit folgendem Zusammenhang:^[174-175]

$$\delta_{FC,T} = 10^6 \cdot A \cdot \frac{g_e \mu_B}{3 \gamma_{Nuc} k_B T} S(S+1) \text{ mit } A = \frac{\mu_0}{3S} \gamma_{Nuc} g_e \mu_B \rho_{\alpha\beta}$$

Hierbei ist g_e der g -Faktor des Elektrons, μ_B das Bohrsche Magneton, k_B die Boltzmann Konstante, S die Spin-Quantenzahl des d-Metall-Atoms (oder organischen Radikals), γ_{Nuc} das gyromagnetische Verhältnis des NMR-Kerns. A ist die Isotrope-Hyperfein-Kopplungskonstante des gemessenen NMR-Kerns (in Hz) und der Faktor 10^6 dient der Konvertierung in ppm. Weiterhin stellt μ_0 die Vakuumpermeabilität dar und $\rho_{\alpha\beta}$ die Spindichte (Überschuss von α bzw. β Spin). Somit ergibt sich eine direkte Abhängigkeit des Fermi-Kontakt-Shifts von der Spindichte am NMR-Kern. Für Systeme mit $S > \frac{1}{2}$ Grundzustand und Nullfeldaufspaltung ergeben sich komplexere Zusammenhänge, jedoch ist die oben gezeigte Formel oft eine gute Näherung.^[174]

Die Betrachtung der bei variabler Temperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ offenbart in beiden Fällen eine Abweichung vom Curie-Verhalten (T^{-1} -Abhängigkeit), welches man für ein nicht gekoppeltes System für den Fermi-Kontakt-Shift erwarten würde. Die Signale beider Komplexe werden mit abnehmender Temperatur in Richtung des diamagnetischen Bereiches des Spektrums verschoben. Im vorliegenden Fall erscheint es am wahrscheinlichsten, dass die Abweichung vom Curie-Verhalten durch Interaktion zweier Spinzentren, die somit ein magnetisch gekoppeltes System ergeben, hervorgerufen wird. Deshalb wurde versucht die experimentellen Daten mittels einer entsprechenden Gesetzmäßigkeit anzupassen. Die Zusammenhänge werden im Folgenden näher beschrieben.

Hyperfein-Shift und Elektron-Relaxation sind in magnetisch gekoppelten Systemen beeinflusst.^[175] Der Hamilton-Operator, welcher die Kopplung in einem magnetisch gekoppelten, binuklearen System beschreibt kann hierfür wie folgt ausgedrückt werden:^[175,178]

$$\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2$$

J stellt hierbei die Kopplungskonstante der isotropen Austauschwechselwirkung dar und \mathbf{S}_1 bzw. \mathbf{S}_2 sind lokale Spin-Operatoren für jede Quelle an ungepaarten Elektronen (Metall-Atom oder π -Radikal). Die Formel für die Energien der gesamten/totalen Spinzustände lautet hierbei:^[175,178]

$$E(S') = -\frac{J}{2} S'(S' + 1) \quad (2)$$

S' ist die Gesamtspinquantenzahl für das gekoppelte System, welche von $|S_1 + S_2|$ bis $|S_1 - S_2|$ läuft (mit S_1 und S_2 als zugehörige Spinquantenzahlen der individuellen Metall Zentren/Radikale). Bei der Nutzung des oben gezeigten Hamilton-Operators, beschreibt ein positiver J Wert eine ferromagnetische Kopplung und ein negativer J Wert ein antiferromagnetisch gekoppeltes System. Der Ausdruck, welcher nun die experimentelle Fermi-Kontaktverschiebung mit der energetischen Besetzung der Zustände (und damit mit J) verbindet ist durch folgende Gleichung gegeben:^[175-176,178]

$$\delta_{FC,T} = 10^6 \cdot \frac{g_e \mu_B}{3\gamma_{Nuc} k_B T} \cdot \sum_j \frac{A_j \sum_i C_{ij} S'_i (S'_i + 1) (2S'_i + 1) \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i (2S'_i + 1) \exp(-E_i/k_B T)} \quad (3)$$

Hierbei ist $\delta_{FC,T}$ der experimentelle, temperaturabhängige Fermi-Kontakt-Shift des Dimers, i bezeichnet die Energienivivaus, j das Metallatom/Radikal, A_j sind die Hyperfein-Kopplungskonstanten der Monomere (d.h. aufgrund nur einer Quelle ungepaarter Elektronen) und der Faktor 10^6 dient der Konvertierung in ppm. C_{ij} stellen die Spinprojektions Koeffizienten für jede Quelle an ungepaarten Elektronen und den i ten Gesamtspinzustand dar, welcher nach den folgenden Gleichungen berechnet werden kann:^[178]

$$C_{i1} = [S'_i (S'_i + 1) + S_1 (S_1 + 1) - S_2 (S_2 + 1)] / [2S'_i (S'_i + 1)] \quad (4a)$$

$$C_{i2} = [S'_i (S'_i + 1) + S_2 (S_2 + 1) - S_1 (S_1 + 1)] / [2S'_i (S'_i + 1)] \quad (4b)$$

Diese Konstanten beschreiben, wie stark jeder S_i zur Wellenfunktion des magnetisch gekoppelten Systems beiträgt, und besitzen entweder positive oder negative Werte, sodass die Summe der Konstanten jedes individuellen Energieniveaus eins beträgt. γ_{Nuc} (in MHz/T) ist das gyromagnetische Verhältnis des untersuchten NMR-Kerns (d.h. ^1H und ^{13}C). $\delta_{FC,T,j}$ Terme können im Idealfall direkt über das Fitten der NMR-Daten oder in Näherung über DFT Rechnungen der monomeren Komplexe erhalten werden.^[174]

Im vorliegenden Fall wurde davon ausgegangen, dass die oxidierten Komplexe aus zwei Zentren mit ungepaarten Elektronen bestehen. Im Idealfall befindet sich je ein ungepaartes Elektron auf einem Liganden ($[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$, $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$) und die relativen Energien der Gesamtspinzustände betragen (aus Gl. 2) Null (E_1 , $S' = 0$) und $-J$ (E_2 , $S' = 1$). Aus den Formeln 4a und 4b folgt, dass $C_{21} = C_{22} = \frac{1}{2}$ und $C_{11} = C_{12} = 0$. Daraus ergibt sich durch Einsetzen in Formel 3 Formel 5, welche verwendet werden kann, um den experimentellen

Fermi-Kontakt-Shift $\delta_{FC,T}$ für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$ zu fitten. Dieser wird über die beobachtete Verschiebung $\delta_{Obs,T}$ sowie den diamagnetischen Beitrag δ_{orb} berechnet. Letztere kann in erster Näherung aus dem diamagnetischen $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplex erhalten werden.

$$\delta_{FC,T} = 10^6 \cdot \frac{g_e \mu_B}{3\gamma_{Nuc} k_B T} \cdot A \frac{3 \exp(-E_2/(k_B T))}{1 + 3 \exp(-E_2/(k_B T))} \quad (5)$$

Daraus können die experimentellen Daten mit den folgenden Formeln für entweder ^1H oder ^{13}C NMR-Daten verwendet werden, diese beinhalten die Umrechnung von J in cm^{-1} und k_B :^[165]

$$\delta_{FC}(^1\text{H}) = 10^6 \cdot \frac{1.052983 \cdot 10^{-2} \text{ K/MHz}^{-1}}{T} \cdot A \frac{3 \exp\left(\frac{1.43867 \cdot J}{T}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{1.43867 \cdot J}{T}\right)} \quad (6)$$

$$\delta_{FC}(^{13}\text{C}) = 10^6 \cdot \frac{4.18802 \cdot 10^{-2} \text{ K/MHz}^{-1}}{T} \cdot A \frac{3 \exp\left(\frac{1.43867 \cdot J}{T}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{1.43867 \cdot J}{T}\right)} \quad (7)$$

mit T in K, A in MHz und J in cm^{-1} .

Die aus den experimentellen ^1H -NMR-Daten berechneten, temperaturabhängigen Kontaktverschiebungen wurden nach Gl. 6 gefittet (siehe Abbildung 3-54 und Abbildung 3-55). Für jedes ^1H -NMR-Signal wurden J und A als Parameter verwendet. Der Fit beruht auf einem einfachen Algorithmus, in welchem die Summe der quadratischen Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Werten minimiert wird. Durch die Vielzahl an observablen Signalen im ^1H -NMR wurden die J Werte anschließend gemittelt und die Kurven erneut mit konstantem J Wert gefittet. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ lagen die erhaltenen J Werte im Bereich von -424 bis -484 cm^{-1} , außer für das Signal CHa (-164 cm^{-1}), welches aufgrund des nur geringen Beitrags des Kontakt-Shifts abweicht. Entsprechend wurde dieses bei der Mittelung des J Werts nicht berücksichtigt. Der mittlere J Wert beträgt -451.2 cm^{-1} . Die aus dem erneuten Fit mit konstantem J erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten sind in der Tabelle in Abbildung 3-54 aufgeführt.

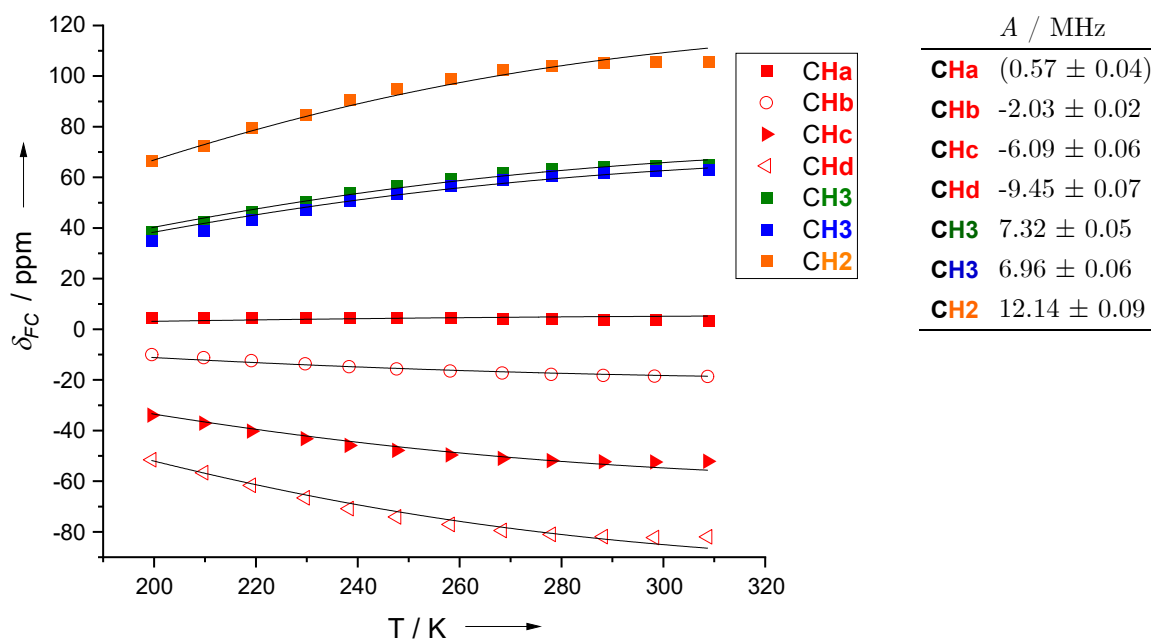


Abbildung 3-54: Auftragung der experimentell erhaltenen δ_{FC} ^1H -NMR-Daten für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{PF}_6$ gegen die Temperatur (T).^[165] Die schwarzen Linien zeigen den über Gleichung 6 erhaltenen Fit der Daten. Für jedes ^1H -Signal wurden J und A als Parameter verwendet. Der erhaltene J Wert wurde gemittelt (außer Signal CHa, aufgrund des geringen δ_{FC} Beitrages) und die gezeigten Auftragungen sind mit einem konstantem J von -451.2 cm^{-1} angepasst. Die erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten mit konstantem J sind in der inkludierten Tabelle aufgeführt.

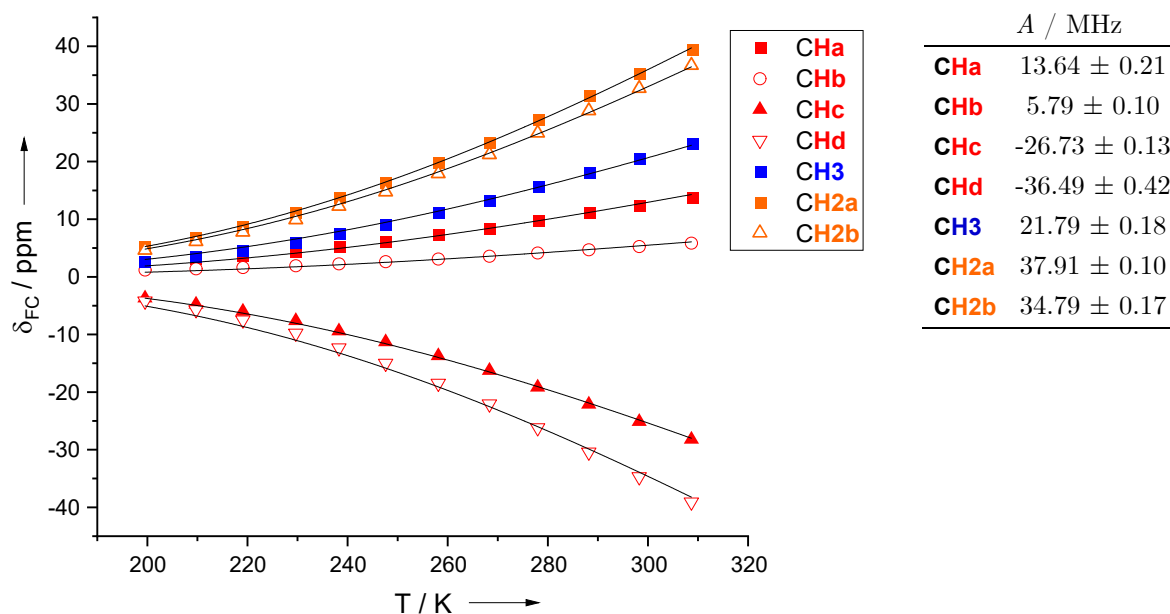


Abbildung 3-55: Auftragung der experimentell erhaltenen δ_{FC} ^1H -NMR Daten für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{PF}_6$ gegen die Temperatur (T).^[165] Die schwarzen Linien zeigen den über Gleichung 6 erhaltenen Fit der Daten. Für jedes ^1H -Signal wurden J und A als Parameter verwendet. Der erhaltene J Wert wurde gemittelt, die gezeigten Auftragungen wurden mit einem konstantem J von -976.3 cm^{-1} angepasst. Die erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten mit konstantem J sind in der inkludierten Tabelle aufgeführt.

Für $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{PF}_6$ wurde analog der Auswertung der Daten zu $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{PF}_6$ verfahren. In erster Näherung kann der diamagnetische Beitrag δ_{orb} der chemischen Verschiebung für

$[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$ auch über $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ abgeschätzt werden, da der Austausch der NMe-Gruppe durch Schwefel nur einen geringen Einfluss auf die diamagnetische Verschiebung besitzt und der paramagnetische Beitrag $\delta_{FC,T}$ normalerweise viel größer ausfällt.

Die Auftragung der aus den experimentellen Daten berechneten $\delta_{FC,T}$ der einzelnen ^1H -Signale gegen die Temperatur ist in Abbildung 3-55 gezeigt. Die erhaltenen J Werte liegen zwischen -881.5 cm^{-1} und -1048.9 cm^{-1} . Der gemittelte J Wert beträgt -976.3 cm^{-1} . Die aus dem erneuten Fit mit konstantem J erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten A sind in der inkludierten Tabelle in Abbildung 3-55 aufgeführt.

Folgende Punkte lassen sich anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchung der oxidierten Komplexe festhalten:

- Die Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ zeigen innerhalb des NMR-Experimentes Signale, die den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden können. Die Verschiebung der Signale außerhalb des diamagnetischen Bereiches lässt auf das Vorliegen von Spindichte auf den Ligandeneinheiten schließen.
- Für beide Komplexe werden chemische Austauschprozesse in Lösung beobachtet (temperaturabhängiges Verhalten der Signale und 2D-NMR-Experimente).
- Beide Komplexe weichen vom Curie-Verhalten ab. Sie zeigen eine mit der Temperatur abnehmende Signaldispersion. Dieses Verhalten kann wahrscheinlich auf eine magnetische Austauschwechselwirkung (Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen untereinander) zurückgeführt werden.
- Die Signaldispersion ist für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ größer als für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$, was im Fall von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ auf eine geringere Spindichte an den Liganden hindeutet oder durch eine stärkere antiferromagnetische Kopplung bedingt sein könnte.
- Die Ableitung des Fermi-Kontakt-Shifts, bei Annahme eines vernachlässigbaren Beitrags des Pseudokontakt-Shifts und mit der Beschreibung einer magnetischen Austauschwechselwirkung mit zwei Spinzentren, ohne die Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen, ergibt für beide Komplexe eine antiferromagnetische Wechselwirkung (negatives J).
- Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]\text{PF}_6$ lassen sich die Daten nur bedingt gut fitten. Der Verlauf bei hohen und tiefen Temperaturen scheint unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten zu folgen. Der aus dem Fit erhaltene J Wert beträgt -451.2 cm^{-1} , die Hyperfeinkopplungskonstanten A liegen im Bereich von -9.45 bis $+12.14\text{ MHz}$.
- Für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]\text{PF}_6$ werden gute Fits erhalten, allerdings nur mit außergewöhnlich hohen Hyperfeinkopplungskonstanten A (-36.49 bis $+37.91\text{ MHz}$) und einer sehr hohen antiferromagnetischen Kopplungskonstante J (-976.3 cm^{-1}).
- Es ist anzunehmen, dass die beobachteten dynamischen Austauschprozesse das temperaturabhängige magnetische Verhalten in Lösung beeinflussen.

Magnetische Untersuchung

Zur weiteren Untersuchung des magnetischen Verhaltens wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ im Festkörper mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die magnetischen Messungen an einer Pulverprobe von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{SbF}_6)$ (siehe Abbildung 3-56) bestätigen das Vorhandensein von zwei ungepaarten Elektronen in Übereinstimmung mit Struktur \mathbf{B}^+ (Abbildung 3-44, S. 85). Bei hohen Temperaturen (>50 K) geht der gemessene χT -Wert (ca. $0.743 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 280 K) gegen den Erwartungswert (Spin-Only-Formel) für zwei ungepaarte nicht-gekoppelte Elektronen ($2 \cdot 0.375 = 0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).^[179] Bei niedrigen Temperaturen (<50 K) fällt der gemessene χT -Wert stark ab und nähert sich Null. Die Kurve zeigt den typischen Verlauf für ein schwach antiferromagnetisch gekoppeltes System mit zwei Spinzentren.^[179] Die experimentellen Daten wurden versucht mithilfe der Bleaney-Bowers-Formel,^[179-180] welche die Temperaturabhängigkeit von χ für den magnetischen Austausch in solchen Systemen ($\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$, $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$) beschreibt, zu fitten (siehe Abbildung 3-56). Der Fit ergibt eine schwache, antiferromagnetische Kopplung mit einem isotropen J -Wert von -3.5 cm^{-1} und einem g -Wert von 1.9947.

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{2 \exp(J/(k_B T))}{1 + 3 \exp(J/(k_B T))}$$

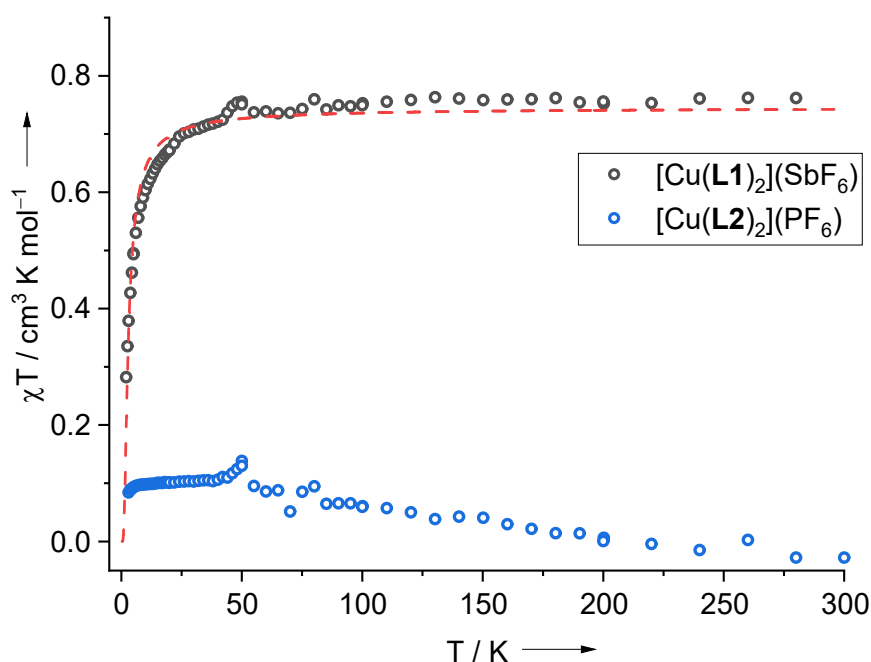


Abbildung 3-56: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{SbF}_6)$ (2-280 K) und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ (3-300 K) gemessen bei einem angelegten, äußeren Magnetfeld von 50 mT.^[165] Die gestrichelte rote Kurve zeigt den Bleaney-Bowers-Fit für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2](\text{SbF}_6)$ ($J = -3.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.9947$, $\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$).

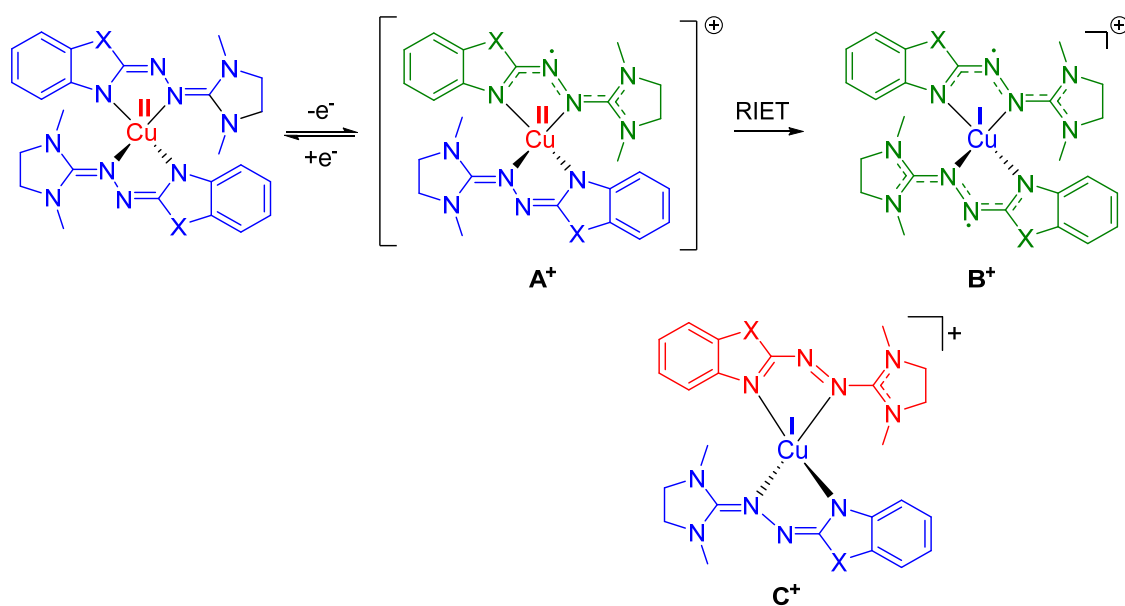
Im Gegensatz dazu zeigt die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2](\text{PF}_6)$ einen sehr niedrigen χT -Wert. Der Messung zu Folge besitzt der Komplex eine magnetische Suszeptibilität nahe der einer diamagnetischen Verbindung.^[165] Dies deutet entweder auf ein stark antiferromagnetisch gekoppeltes System oder einen geschlossenschaligen Grundzustand hin.

Fazit

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse (insbesondere die Kristallstrukturanalyse, UV-Vis- und XP-Spektroskopie, sowie die ESR-Spektroskopie) darauf hin, dass $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ beide als Cu^{I} -Komplexe mit zwei oxidierten Ligandeneinheiten zu verstehen sind.

Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ wird die elektronische Struktur am besten durch \mathbf{B}^+ (siehe Schema 3-19) beschrieben, was in Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse und den SQUID-Ergebnissen ist. Jedoch sprechen die Schwierigkeiten bei der Anpassung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale möglicherweise für einen (temperaturabhängigen) Beitrag von \mathbf{C}^+ oder eine Sensitivität der elektronischen Struktur gegenüber den diskutierten dynamischen Effekten in Lösung oder weiteren Effekten, die beim Fit der NMR-Daten vernachlässigt wurden.^[165]

Im Fall von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ deuten die beiden unterschiedlichen Ligandeneinheiten in der Festkörperstruktur und der niedrige χT -Wert wohl auf einen größeren Beitrag der Struktur \mathbf{C}^+ im Vergleich zu $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ hin. Die NMR-Daten zeigen einen paramagnetischen Charakter, der den Beitrag der Struktur \mathbf{B}^+ zeigt. Eine Umwandlung von \mathbf{B}^+ zu \mathbf{C}^+ kann als Liganden-Disproportionierung beschrieben werden. Außerdem ist im Fall von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ die elektronische Struktur in Lösung und im festen Zustand wohl unterschiedlich. Dies geht vor allem aus dem unterschiedlichen magnetischen Verhalten in Lösung und im Festkörper hervor. Gleichzeitig zeigt der Vergleich des UV-Vis-Spektrums mit der TD-DFT-Simulation gute Übereinstimmung (obwohl die DFT-Gasphasenstruktur von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ von der Festkörperstruktur abweicht und eine symmetrische Ladungsverteilung zeigt). Der Anteil der Spindichte die auf dem Cu-Atom liegt ist zudem der DFT-Rechnung nach größer für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ als für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$, was eventuell in Lösung auch einen Beitrag von \mathbf{A}^+ erwarten lässt, aber im ESR-Experiment nicht eindeutig festgestellt werden konnte.



Schema 3-19: Übersicht zum RIET-Prozess und den Grenzstrukturen der elektronischen Beschreibung der Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]^+$.^[165]

In beiden Fällen führt die Oxidation der neutralen Komplexe zu einem Cu^{I} -Komplex.^[165] Insgesamt induziert die Oxidation also eine Kupferreduktion ($\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$), was somit einen redoxinduzierten Elektronentransfer (RIET) darstellt.^[66] Dieses ungewöhnliche Verhalten, wird in diesem Fall durch die beiden redoxaktiven Harnstoffazinliganden ermöglicht. Der beobachtete RIET-Prozess (siehe Schema 3-19) lässt sich auch, wie folgt, verstehen: Der Redoxzustand +II des Kupferatoms im neutralen $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ wird vermutlich durch einen erheblichen ionischen Charakter der Bindung zwischen den anionischen Liganden und dem Cu^{II} -Atom begünstigt.^[165] Die ligandenzentrierte Ein-Elektronen-Oxidation, die zu einem neutralen radikalischen Liganden führt, verringert diesen ionischen Charakter und destabilisiert damit wahrscheinlich Cu^{II} gegenüber Cu^{I} .^[165] Im Fall von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ wird ein Elektron vom zweiten Liganden auf das Kupferatom übertragen, was schließlich zu einem Cu^{I} -Komplex mit zwei neutralen radikalischen Liganden führt (Struktur \mathbf{B}^+).^[165] Bei $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ stammt das für die Kupferreduktion benötigte Elektron eventuell teilweise aus dem neutralen Radikalliganden oder wird nur teilweise vom zweiten Übertragen (Beiträge der weiteren Grenzstrukturen).^[165]

Die beobachteten Unterschiede der beiden Komplexe könnten möglicherweise mit der Elektronendonorstärke (Redoxpotential) der verwendeten Harnstoffazinliganden in Verbindung gebracht werden. Wobei es scheint, dass man sich mit dem elektronenärmeren Ligand $\mathbf{L2}$ (höheres Redoxpotential), dem Punkt annähert, bei dem eine klare Zuordnung der Oxidationszustände nur noch teilweise möglich ist und auch von äußeren Einflüssen abhängig sein kann. Durch die weitere Abstufung der Elektronik (Substitutionen am Ligandgerüst) könnte somit die gezielte Steuerung von Elektronentransferprozessen oder unterschiedlicher Oxidationsstufen der Komplexeinheiten (Ligand/Metall) und damit verbundenen Reaktivitäten zukünftig möglich werden.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass Cu^{I} -Komplexe mit zwei radikalischen Ligandeneinheiten wie $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ bisher selten sind und sich die bekannten Komplexe fast ausschließlich auf einige wenige Koordinationsverbindungen mit zwei radikalischen Verdazyl-Liganden beschränken.^[38,41,181-183] Wie im Kenntnisstand erläutert wurde, findet man bei diesen Systemen eine magnetostrukturelle Abhängigkeit. Die Singulett-Triplett-Energiedifferenz in den Systemen hängt stark von der Koordinationsgeometrie ab. Bei den untersuchten Harnstoffazinkomplexen ist neben dem elektronischen Einfluss der Liganden (Redoxpotential von $\mathbf{L1}/\mathbf{L2}$) ebenfalls eine solche strukturelle Abhängigkeit denkbar. Auch hier wird eine verzerrte Koordination des Kupferatoms gefunden. Zukünftig könnte durch Anpassung der sterischen Eigenschaften von Harnstoffazinen der Einfluss auf den Grundzustand in den Cu-Komplexen untersucht werden.

3.2.2.4 Kupfer - zweifache Oxidation von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$

Bedingt durch die Reversibilität der Redoxvorgänge im CV-Experiment für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ sollte auch dessen zweifach oxidierte Form untersucht werden. Diese wurde dafür präparativ durch Oxidation mit AgSbF_6 oder FcPF_6 dargestellt. Im Folgenden werden die Synthese, Ergebnisse der analytischen Untersuchungen und DFT-Rechnungen zur Beschreibung der elektronischen Struktur von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$ vorgestellt.^[165]

Synthese und strukturelle Charakterisierung

Die zweifache Oxidation von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ mit AgSbF_6 in CH_2Cl_2 ergibt das Salz des dikationischen Komplexes $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)_2$, in 58% isolierter Ausbeute.^[165] Für die elektronische Beschreibung dieses Komplexes kommen mehrere Grenzstrukturen in Frage (siehe Abbildung 3-57). Zum einen lässt sich der Komplex entweder als Cu^{II} -Komplex auffassen, der zwei **neutrale radikalische Liganden** (A^{2+}) aufweist und somit drei ungepaarte Elektronen enthält. Weiterhin ist auch eine Beschreibung als Cu^{I} -Komplex mit einem **kationischen Liganden** und einem **radikalischen Liganden** (B^{2+}) oder als Cu^{II} -Komplex mit einem **anionischen Liganden** und einem **kationischen Liganden** (C^{2+}) denkbar. Für die beiden letzteren Grenzstrukturen wird somit ein ungepaartes Elektron erwartet. Natürlich könnte die elektronische Struktur auch zwischen diesen drei Grenzstrukturen liegen.

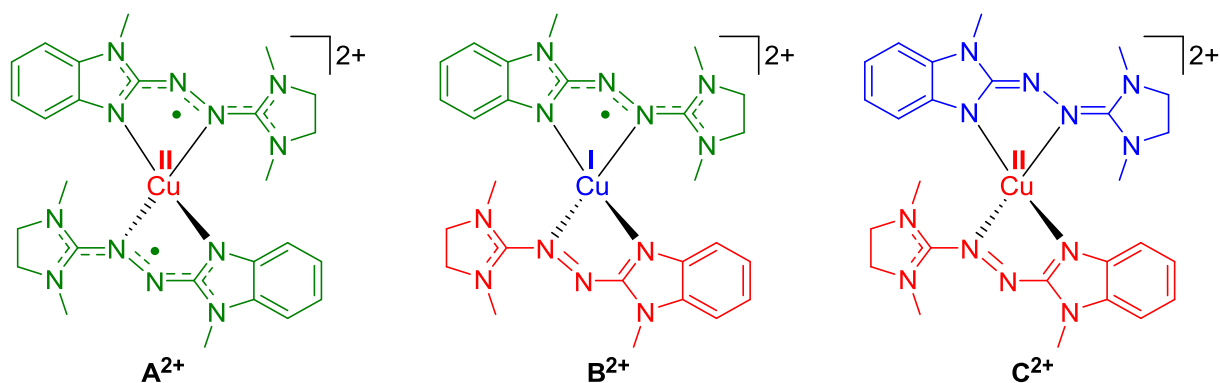


Abbildung 3-57: Mögliche Grenzstrukturen zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$.^[165]

Für $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$ konnten Kristalle durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Acetonlösung des PF_6 -Salzes (Oxidation mit FcPF_6) erhalten werden. In der bestimmten Kristallstruktur liegt $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)_2$ in der trans-artigen Form vor (siehe Abbildung 3-58). Aussagen über den Redoxzustand der Liganden über deren Bindungslängen sind bedingt durch die Qualität der Kristalle nur teilweise möglich. Die Bindungslängen beider Liganden unterscheiden sich nur leicht und könnten im Fehlerbereich der Messung auch identisch sein. Die Bindungsparameter (siehe Tabelle 3-11) der Liganden liegen nahe den Parametern, der Liganden des einfach oxidierten Komplexes (vgl. Tabelle 3-11). Die größte Abweichung zeigt die CN-Bindung **e** welche aufgeweitet ist. Dies ist wohl einer veränderten Interaktion mit dem Metall (Cu-N-Bindung **i**, verkürzt) geschuldet, wobei man im zweifach oxidierten Komplex eine Verkürzung der Cu-N-Bindung **i** beobachtet. Die Koordination des Cu-Schweratoms ist für beide Liganden recht ähnlich, die Bindungslängen der Cu-N-Bindung **h** (1.910(8)/1.917(8) Å) fällt für die zweifach oxidierte Form am kürzesten aus, während die zweite Cu-N-Bindung **i** (1.974(8)/1.981(8) Å) ähnlich kurz ist wie im neutralen $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L1})_2]$ -Komplex. Dahingegen ist

diese Bindung im einfach oxidierten $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)$ Komplex, der anhand der vorherigen Ergebnisse höchstwahrscheinlich ein Cu^{I} -Atom besitzt, stark aufgeweitet. Ebenfalls kommt es im Vergleich zur einfach oxidierten Form zu einer Verkleinerung des Winkels zwischen den beiden N-Cu-N-Ligandenebenen in Richtung des neutralen $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L1})_2]$ -Komplexes. Dementsprechend kann in erster Überlegung aus der Kristallstruktur geschlossen werden, dass die zweifach oxidierte Form $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$ am ehesten über die Cu^{II} -Grenzstruktur mit zwei radikalischen Liganden beschrieben wird (Struktur \mathbf{A}^{2+} , Abbildung 3-57).

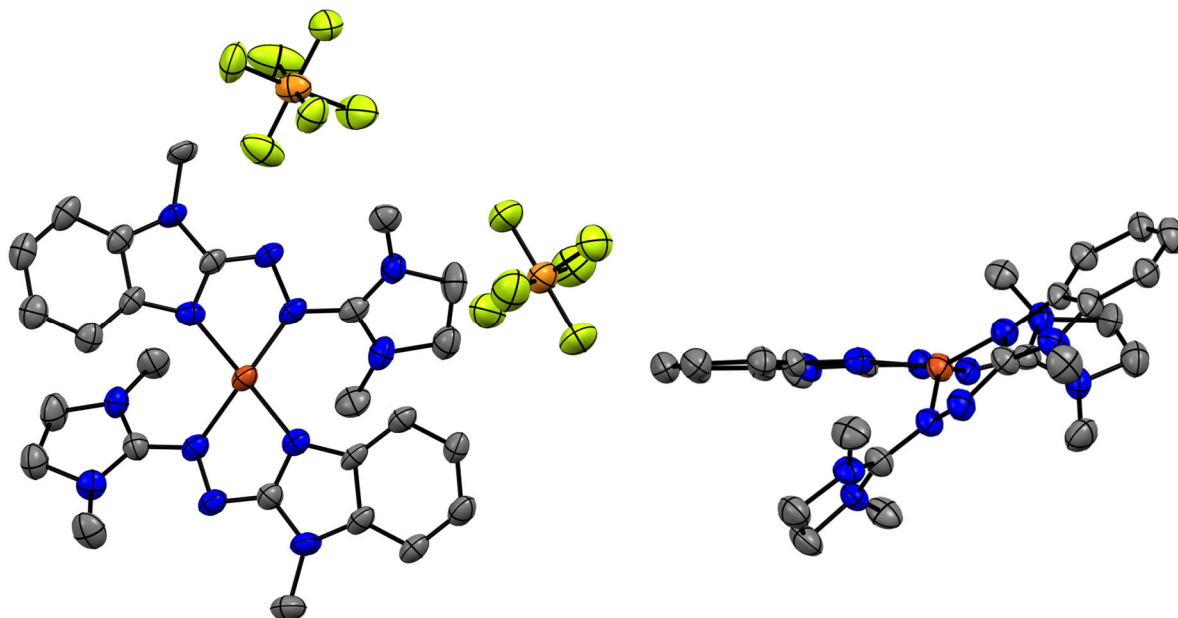


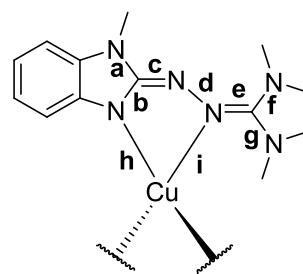
Abbildung 3-58: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des zweifach oxidierten homoleptischen Kupferkomplexes $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)_2$ aus zwei Perspektiven.^[165] Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 3-11 zusammengestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt, kokristallisiertes Aceton (ein Molekül) nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, Cu-rot-braun, P-orange, F-grün.

Tabelle 3-11: Vergleich ausgewählter experimenteller Strukturparameter (in Å) der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$.

	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]^*$	$[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)$	$[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)_2$
a	1.381(2)/1.381(2)	1.376(5)	1.348(12)/1.361(11)
b	1.371(2)/1.369(2)	1.343(5)	1.348(12)/1.345(12)
c	1.305(2)/1.307(2)	1.340(5)	1.372(12)/1.355(12)
d	1.426(2)/1.426(2)	1.369(4)	1.348(10)/1.369(10)
e	1.313(2)/1.313(2)	1.341(5)	1.376(12)/1.379(12)
f	1.362(2)/1.359(2)	1.342(5)	1.346(12)/1.325(13)
g	1.381(2)/1.381(2)	1.368(5)	1.332(12)/1.337(12)
h	1.924(2)/1.942(2)	1.933(3)	1.910(8)/1.917(8)
i	2.007(2)/1.976(2)	2.095(3)	1.974(8)/1.981(8)
$\angle \text{CuL}_2$	51.5°	65.4°	54°

\angle kl. Winkel zwischen den zwei N-Cu-N-Ligandenebenen.

*cis-artige Konformation



UV-Vis-Spektroskopie

Das UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)_2$ (siehe Abbildung 3-59 blau) zeigt starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich (bei 568 nm (sh) und 471 nm), die den Banden des monokationischen Komplexes $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ (rot, 555 nm (sh) und 505 nm) ähneln. Darüber hinaus beobachtet man eine recht intensive Bande im NIR-Bereich bei 1200 nm, die wahrscheinlich einer Charge-Transfer-Bande zugeordnet werden kann. Die Ähnlichkeit der Banden im sichtbaren Bereich zum einfach oxidierten Komplex sprechen stark für mindestens eine neutrale radikalische Ligandeneinheit, wie sie in A^{2+} oder B^{2+} (Abbildung 3-57) vorhanden ist.^[165]

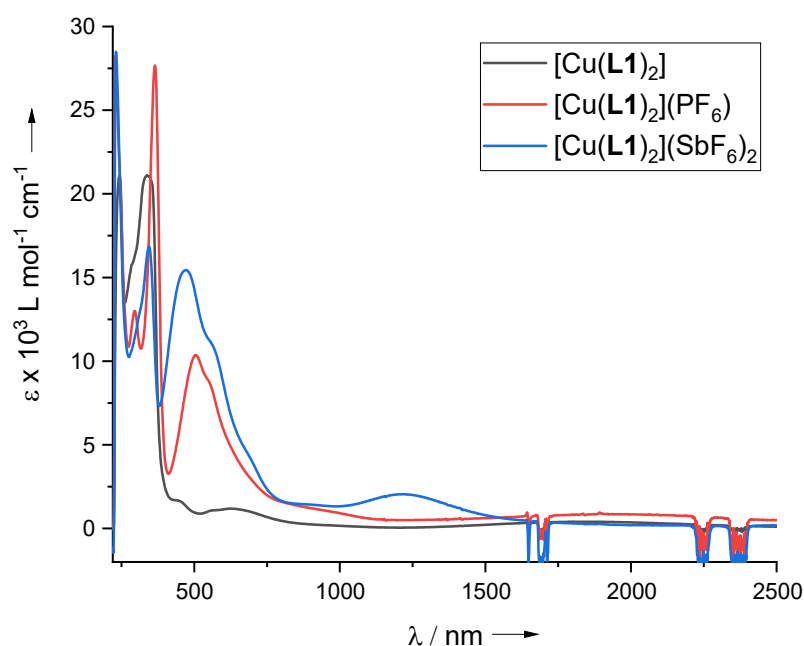


Abbildung 3-59: UV-Vis-NIR-Spektren Vergleich von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ ($c = 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)$ ($c = 3.97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)_2$ ($c = 5.99 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in CH_2Cl_2 .^[165]

Magnetische Untersuchung

Magnetometrische (SQUID) Messungen an einer Pulverprobe von [Cu(L1)₂](SbF₆)₂ (siehe Abbildung 3-60) zeigen nur bis 180 K auswertbare Daten.^[165] Bei höheren Temperaturen beobachtet man Streuung der Werte. Insgesamt nähert sich in diesem Bereich der χT -Wert mit steigender Temperatur dem Erwartungswert für ein ungepaartes Elektron (0.375 cm³ K mol⁻¹).^[179] Bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 25 K) sinkt der Wert ab, was höchstwahrscheinlich auf eine intermolekulare antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen ist. Die SQUID-Daten sprechen prinzipiell für die Struktur **B**²⁺ oder **C**²⁺, könnten aber auch mit **A**²⁺ im Fall einer starken intramolekularen antiferromagnetischen Kopplung der Zentren mit ungepaarten Elektronen vereinbart werden (Abbildung 3-57).

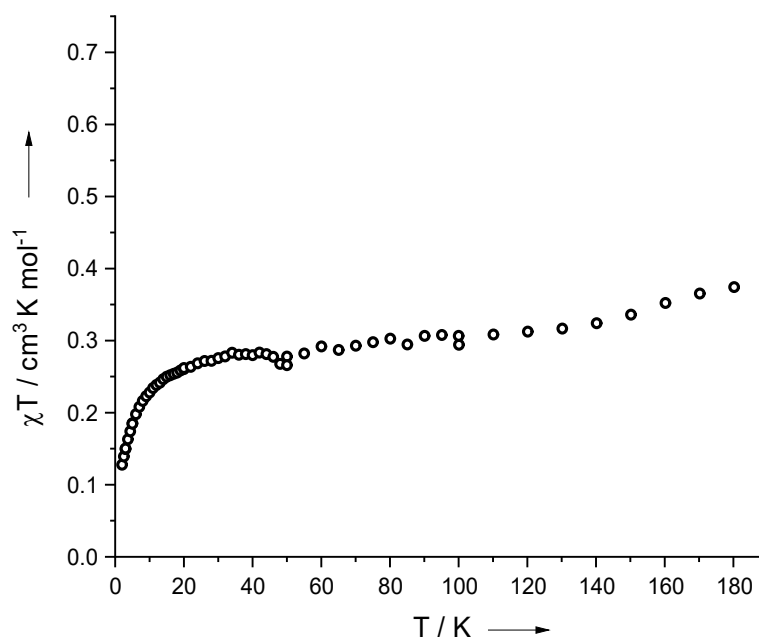


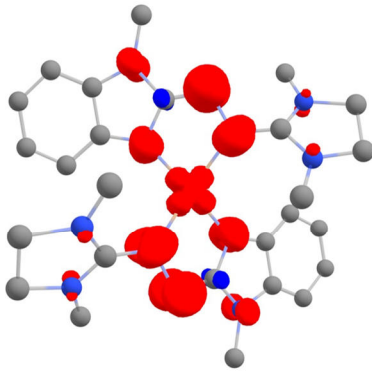
Abbildung 3-60: Temperaturabhängigkeit von χT von [Cu(L1)₂](SbF₆)₂ (2-180 K) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT. ^[165]

Um nähere Auskunft über die relativen Energien der Zustände und einer möglichen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung zu erhalten wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.

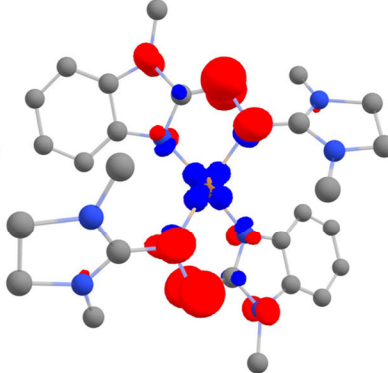
Theoretische Untersuchung auf DFT-Basis

Es wurde zunächst versucht die verschiedenen möglichen Zustände von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$ ausgehend von der Kristallstruktur als Eingangsstruktur innerhalb der DFT zu beschreiben. Dafür wurden ein Quartettzustand (^4A , $S = 1.5$) d.h. drei ungepaarte Elektronen (eines am Cu-Atom und je eines an jedem Liganden) und ein Dublettzustand (^2A , $S = 0.5$) (entweder ein ungepaartes Elektron am Cu oder an einem Liganden) optimiert. Der Quartettzustand konvergiert in den gewünschten Zustand (^4A , $\langle S^2 \rangle = 3.774$). Die Betrachtung der Spindichteverteilung zeigt, dass diese auf beiden Liganden sowie dem Cu-Atom lokalisiert ist (siehe Abbildung 3-61). Demgegenüber konvergiert der berechnete Dublettzustand nicht in den gewünschten Spinzustand, der Spinerwartungswert ($\langle S^2 \rangle = 2.151$, statt 0.75) liegt zu hoch und die Betrachtung der Spindichte zeigt, dass es sich um einen hochenergetischen Broken-Symmetry-Zustand abgeleitet vom Quartettzustand handelt.

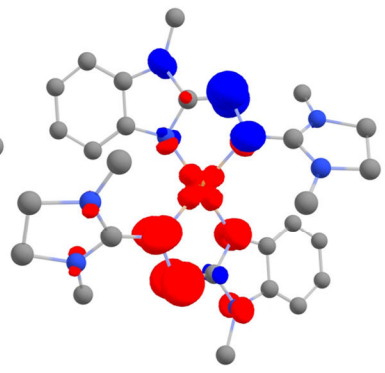
	S_{La}	S_{Cu}	S_{Lb}	Energieeigenwerte	Relative Energien in cm^{-1}
^4A	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$-2(\frac{1}{4}J_{\text{La-Cu}} + \frac{1}{4}J_{\text{Lb-Cu}} + \frac{1}{4}J_{\text{La-Lb}})$	0
$(^2)\text{BS2}$	\uparrow	\uparrow	\downarrow	$-2(\frac{1}{4}J_{\text{La-Cu}} - \frac{1}{4}J_{\text{Lb-Cu}} - \frac{1}{4}J_{\text{La-Lb}})$	-856.0
$(^2)\text{BS1}$	\uparrow	\downarrow	\uparrow	$-2(-\frac{1}{4}J_{\text{La-Cu}} - \frac{1}{4}J_{\text{Lb-Cu}} + \frac{1}{4}J_{\text{La-Lb}})$	-1246.1



^4A
 $\langle S^2 \rangle = 3.774$



$(^2)\text{BS1}$
 $\langle S^2 \rangle = 1.338$



$(^2)\text{BS2}$
 $\langle S^2 \rangle = 1.493$

Abbildung 3-61: Energieeigenwerte ausgedrückt in J_j für den High-Spin-Quartett Zustand ^4A und abgeleiteter Broken-Symmetry-Zustände, sowie deren Spindichte und relative Energien von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$ ($S_{\text{La}}=S_{\text{Lb}}=S_{\text{Cu}}=1/2$, B3LYP+D3/def2-TZVP, Isowert 0.00864).

Die Betrachtung von Broken-Symmetry-Zuständen^{iv} ausgehend vom ^4A High-Spin Zustand, zur Untersuchung der Kopplung der ungepaarten Elektronen, gibt weiteren Aufschluss. Es wurden zwei gebrochensymmetrische Zustände $(^2)\text{BS1}$ und $(^2)\text{BS2}$ berechnet. $(^2)\text{BS1}$ wurde über einen „Spin-Flip“ am Cu-Atom generiert. Für $(^2)\text{BS2}$ wurde das höchstbesetzte α -Elektron des ^4A Zustandes zu einem β -Elektron getauscht. So erhält man im ersten Fall den Broken-Symmetry-Zustand ($(^2)\text{BS1}$, $\langle S^2 \rangle = 1.388$) mit negativer Spindichte am Cu-Atom und positiver an beiden Liganden und im zweiten Fall den Broken-Symmetry-Zustand ($(^2)\text{BS2}$, $\langle S^2 \rangle = 1.493$) mit negativer Spindichte an einem Liganden und positiver am Cu-Atom und am zweiten Liganden (siehe Abbildung 3-61). Diese beiden BS-Zustände liegen energetisch signifikant niedriger als der High-Spin ^4A Zustand (siehe Tabelle in Abbildung 3-61).

^{iv} Zur Kennzeichnung, dass die Broken-Symmetry-Zustände keine Eigenwerte des S^2 Operators sind, erfolgt die Angabe der Multiplizität in Klammern.^[184]

Die Kopplungskonstanten J_{L-Cu} (zwischen Ligand- π -Radikal und Cu-Radikal) und J_{La-Lb} (zwischen beiden Ligand- π -Radikalen) können aus den relativen Energien der gebrochensymmetrischen Zustände zum High-Spin-Zustand berechnet werden.^[167] Im Allgemeinen wird zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Molekülen der Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamiltonoperator (Gl. 8) genutzt.^[179,185] Dieser reduziert die Beschreibung auf die Wechselwirkung N lokaler Spinzentren i und j , mit dem Spinoperator \mathbf{S}_i und der Kopplungskonstante J_{ij} zwischen den Spinzentren.^[178] Ein positiver J_{ij} beschreibt eine ferromagnetische Kopplung ein negativer eine antiferromagnetische Kopplung.

$$\mathbf{H}^{HDVV} = -2 \sum_{i<j}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (8)$$

Da die gebrochensymmetrischen Zustände keine Eigenwerte des \mathbf{S}^2 Operators sind, kann der HDVV-Operator nicht verwendet werden. Stattdessen können die Energieeigenwerte mithilfe der Kopplungskonstanten des Ising-Hamiltonoperators (Gl. 9) abgeschätzt werden. In diesem Ansatz wird der Spin-Operator \mathbf{S}_i mit seiner z-Komponente $\mathbf{S}_{z,i}$ ersetzt. Damit sind sowohl der High-Spin-Zustand als auch die gebrochensymmetrischen Zustände Eigenfunktionen des Ising-Hamiltonoperators.^[178,186-187] Darüber wird letztlich ein lineares Gleichungssystem erhalten aus dessen Lösung die J_{ij} Werte hervorgehen.

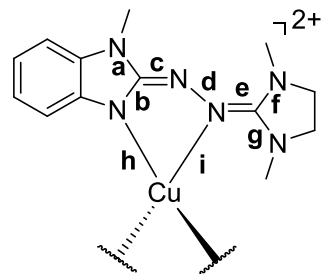
$$\mathbf{H}^{Ising} = -2 \sum_{i<j}^N J_{ij} \mathbf{S}_{z,i} \cdot \mathbf{S}_{z,j} \quad (9)$$

Für den vorliegenden Fall des [Cu(L1)₂]²⁺ Komplexes wurden die zuvor beschriebenen Zustände verwendet. In Abbildung 3-61 sind die Eigenwerte in Termen von J_{ij} ausgedrückt aufgeführt. Man erhält daraus J_{L-Cu} von -623 cm^{-1} und J_{La-Lb} von -233 cm^{-1} womit die Rechnung auf eine relativ große antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Cu-Atom und beiden Liganden hindeutet. Dies könnte eine Erklärung für den selbst bei höheren Temperaturen niedrigen χT -Wert im SQUID sein (Struktur **A**²⁺ in Abbildung 3-57). Betrachtet man zudem die Bindungsparameter der unterschiedlichen strukturoptimierten Zustände ⁴A, ⁽²⁾BS1 und ⁽²⁾BS2 (siehe Tabelle 3-12), so lässt sich erkennen, dass die Bindungslängen dieser Strukturen recht ähnlich sind, demgegenüber scheint die Kopplung stark den Winkel der Liganden zueinander bzw. die Kupferkoordinationsgeometrie zu beeinflussen. Der aus der Kristallstruktur erhaltene Winkel liegt nahe dem der am energetisch niedrigsten ⁽²⁾BS1-Struktur.

Abschließend kann die elektronische Struktur der zweifach oxidierten Form nicht vollständig aufgeklärt werden. Die experimentellen Daten lassen sich entweder mit **B**²⁺ oder **A**²⁺ (starke antiferromagnetische Kopplung im Komplex) vereinbaren (siehe Abbildung 3-57, S.106), wobei die Rechnungen stark in Richtung **A**²⁺ deuten. Die Struktur **A**²⁺ folgt direkt aus der metallzentrierten Ein-Elektronen-Oxidation von [Cu(L1)₂]⁺ (Cu^I-Komplex mit zwei neutralen radikalischen Liganden) und **B**²⁺ folgt aus der ligandzentrierten Oxidation.

Tabelle 3-12: Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Strukturparameter (in Å) der zweifach oxidierten Form $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$. Zustände strukturoptimiert. (B3LYP+D3/def2-TZVP)

	$[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$		
	exp.	⁴ A	(²)BS1	(²)BS2
a	1.348(12)/1.361(11)	1.365	1.367	1.367/1.367
b	1.348(12)/1.345(12)	1.350	1.351	1.351/1.350
c	1.372(12)/1.355(12)	1.334	1.335	1.335/1.335
d	1.348(10)/1.369(10)	1.350	1.342	1.337/1.351
e	1.376(12)/1.379(12)	1.356	1.362	1.368/1.352
f	1.346(12)/1.325(13)	1.337	1.337	1.335/1.339
g	1.332(12)/1.337(12)	1.339	1.339	1.336/1.342
h	1.910(8)/1.917(8)	1.951	1.957	1.959/1.951
i	1.974(8)/1.981(8)	2.060	2.068	2.083/2.055
$\angle \text{CuL}_2$	54°	38.1°	49.5°	45.8°



\angle kl. Winkel zwischen den zwei N-Cu-N-Ligandebenen.

3.2.2.5 Cobalt

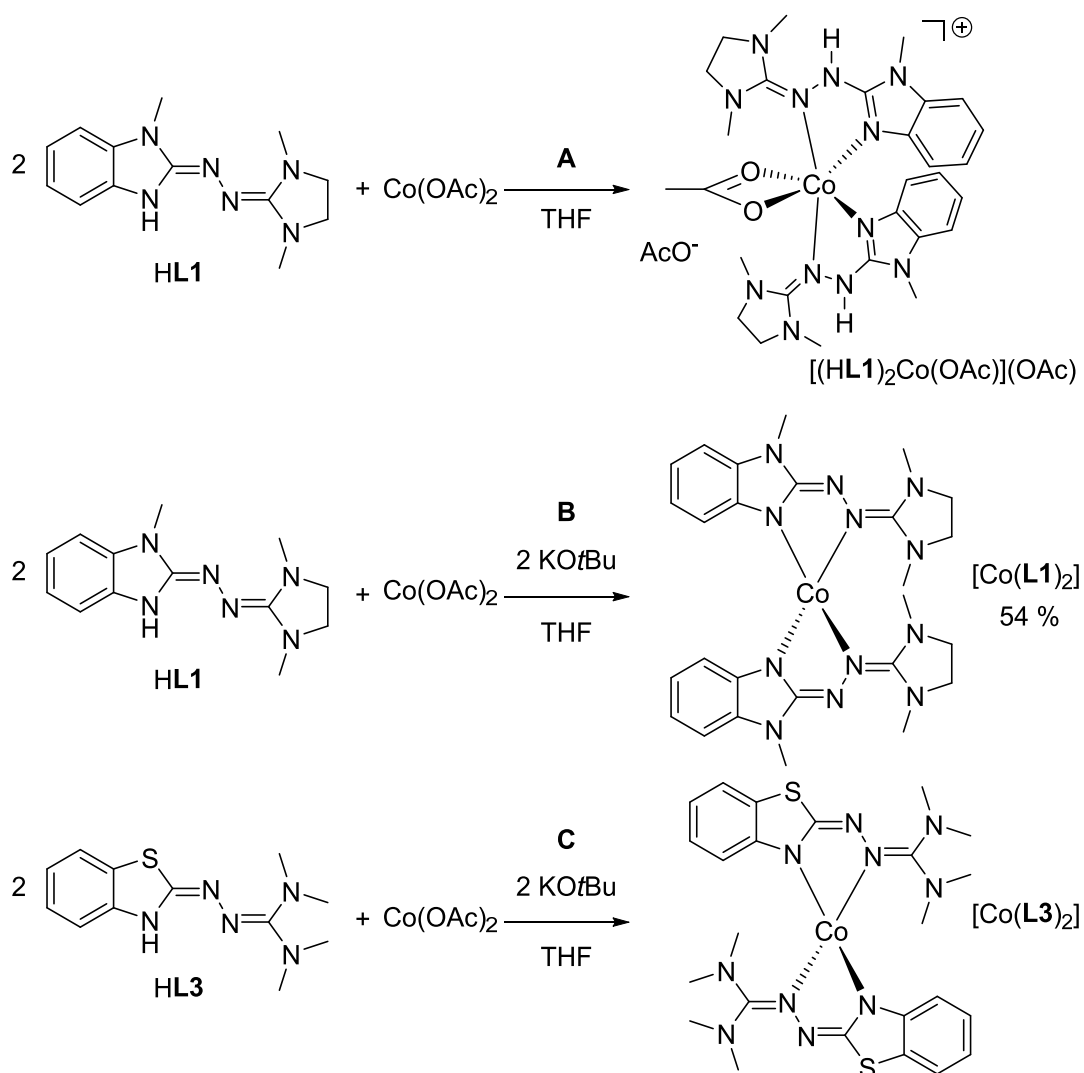
Die Erkenntnisse aus den Kupferkomplexen zeigen, dass die homoleptischen $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ -Komplexe interessante Elektronentransferprozesse nach deren Oxidation aufweisen können. Ebenso stellt Cobalt ein redoxaktives Metall dar, welches mehrere stabile Oxidationsstufen ($\text{Co}^{\text{I/II/III}}$) besitzt. Die resultierenden Elektronenkonfigurationen der d-Orbitale, besitzen aufgrund der Stellung von Cobalt im Periodensystem, stark unterschiedliche Eigenschaften in Bezug auf Magnetismus und Reaktivität. Dies kann unter anderem bei biologisch aktiven Cobalamine (z.B. Vitamin-B₁₂, metallorganischer Cofaktor in Enzymen) beobachtet werden.^[188] Zudem besitzt Cobalt eine starke Affinität zu Stickstoffliganden mit einer Vielzahl an bekannten Komplexverbindungen.^[189]

Nachfolgend werden erste Versuche zur Koordinationschemie der partiell alkylierten Harnstoffazinliganden und deren Reaktivität mit Cobalt vorgestellt.^v

^v Abseits der homoleptischen ML_2 -Komplexe wurden weitere Versuche mit den Harnstoffazinliganden durchgeführt. Die Kombination des redoxaktiven Liganden **HL1** mit einem Cobaltkomplex, der bereits einen zweiten Typ von redoxaktiven Liganden trägt, kann dem weiterführenden Teil (Kapitel 5.3) entnommen werden.

[Co(L)₂]-Synthese und strukturelle Untersuchung

Analog zur Herstellung der homoleptischen Kupferkomplexe wurde versucht ausgehend von der Umsetzung von Co(OAc)₂ mit **HL1** und testweise mit **HL3** in THF und in Gegenwart von KO^tBu die entsprechenden homoleptischen Cobaltkomplexe [Co(L₁/L₃)₂] darzustellen (siehe Schema 3-20-B & C). Gleichzeitig wurde auch die Umsetzung von Co(OAc)₂ mit **HL1** ohne Hilfsbase untersucht (siehe Schema 3-20-A). Die Bildung beider homoleptischer Komplexe konnte durch die Kristallstrukturanalyse (siehe Abbildung 3-63) bestätigt werden.



Schema 3-20: Synthese der homoleptischen Komplexe [Co(L₁/L₃)₂] sowie Bildung des noch protonierten Komplexes [(HL1)₂Co(OAc)](OAc).

Die Umsetzung von **HL1** ohne zusätzliche Base zeigt die Bildung des noch protonierten Komplexes [(HL1)₂Co(OAc)](OAc) (siehe Abbildung 3-62) wobei ein 1,3-H-Shift an den Harnstoffazinliganden stattfindet. Dies stützt somit die Erkenntnisse, welche bei den Kupferkomplexen gemacht wurden und zeigt die prinzipielle Notwendigkeit der Verwendung einer Hilfsbase zur Darstellung der homoleptischen, deprotonierten Komplexe.

Strukturell weist der erhaltene Komplex [(HL1)₂Co(OAc)]⁺ eine verzerrt oktaedrische Koordination auf (siehe Abbildung 3-62). Beide Harnstoffazinliganden sind in ihren Bindungsparametern annähernd gleich. Das Vorliegen noch protonierter Liganden wird durch

die kritischen Bindungslängen des Harnstofffzingerüstes (**a**, **b**, **c**, **d**) gestützt. Die Protonierung im Rückgrat führt entsprechend der Lewis-Struktur zu einer Verlängerung der CN-Bindung **c** unter Verkürzung der CN-Bindungen **a** und **b** (im Vergleich zu $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$).

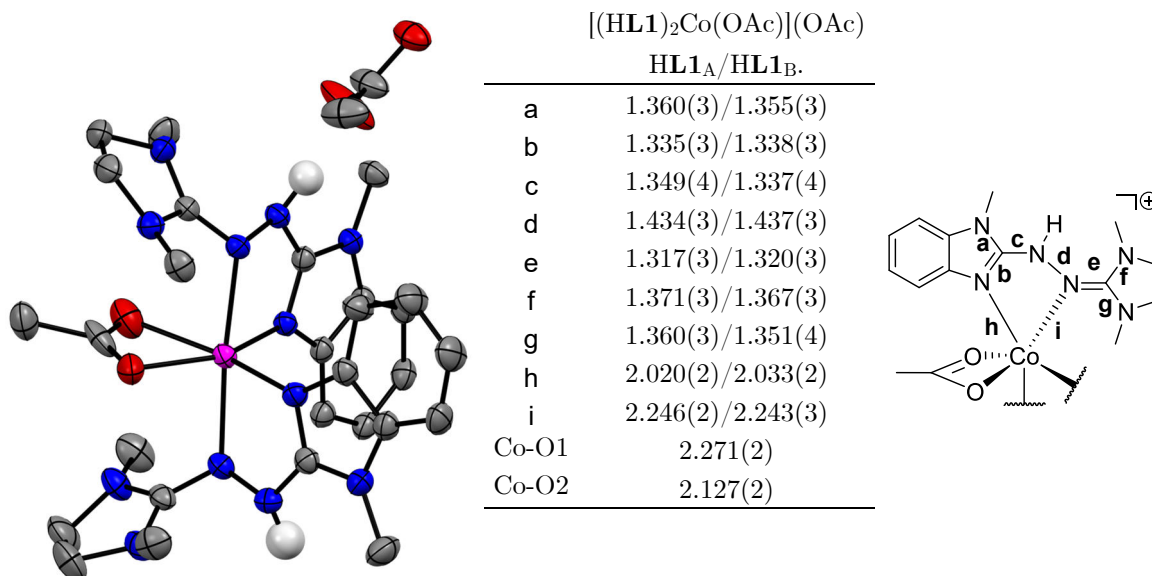


Abbildung 3-62: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\mathbf{HL1})_2\text{Co}(\text{OAc})](\text{OAc})$. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, O-rot, C-grau, Co-pink, H-weiß. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) in der inkludierten Tabelle, zur einfachen Vergleichbarkeit mit den zuvor behandelten Harnstofffzinkomplexen wurde auf die interne Bezeichnung der Bindungsparameter zurückgegriffen.

Der homoleptische $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplex kristallisiert wie der entsprechende Kupferkomplex in der cis-artigen Konformation (siehe Abbildung 3-63), die kritischen Bindungslängen des Harnstofffzingerüstes (siehe Tabelle 3-13) sind ähnlich zu denen der $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ Komplexe (vgl. Tabelle 3-7, S. 76). Im Mittel sind beide Liganden gleich. Somit ist in diesem Fall wahrscheinlich auch die Beschreibung des Komplexes bestehend aus zwei $\mathbf{L1}^-$ und einem Co^{II} -Atom zutreffend. Die Energiedifferenz zwischen der cis- und trans-artigen Konformation, berechnet aus der Strukturoptimierung der jeweiligen Konformere, zeigt auch hier, dass die trans-Form energetisch geringfügig günstiger ist ($\Delta E_{\text{el+vib0}} = -3.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). In Lösung ist wahrscheinlich ein Isomerisierungsgleichgewicht zu erwarten. Die Koordination des Cobaltatoms in der Festkörperstruktur ist verzerrt zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch, der kleinste Winkel zwischen den zwei N-Co-N-Ebenen beträgt 56.9° . Die Bisswinkel der Liganden betragen $80.9(5)/80.8(5)^\circ$, die CNN-Einheit der Liganden ist fast planar (NCNN-Diederwinkel $6.2(2)/4.8(2)^\circ$) und liegt damit in der Ebene der aromatischen Einheit.

Demgegenüber liegt der $[\text{Co}(\mathbf{L3})_2]$ -Komplex im Kristall in der trans-artigen Konformation vor. Die kritischen Bindungslängen des Harnstofffzingerüstes (siehe Tabelle 3-13) sind ähnlich zum $[\text{Cu}(\mathbf{L3})]$ -Komplex, beide Liganden sind annähernd gleich, somit kann auch hier die Beschreibung des Komplexes bestehend aus zwei $\mathbf{L3}^-$ und einem Co^{II} -Atom als zutreffend angesehen werden. Die Koordinationsgeometrie ist ebenfalls verzerrt zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch. Der kleinste Winkel zwischen den zwei N-Co-N Ebenen beträgt 66.0° . Die Bisswinkel der Liganden betragen $80.6(1)^\circ/81.2(1)^\circ$.

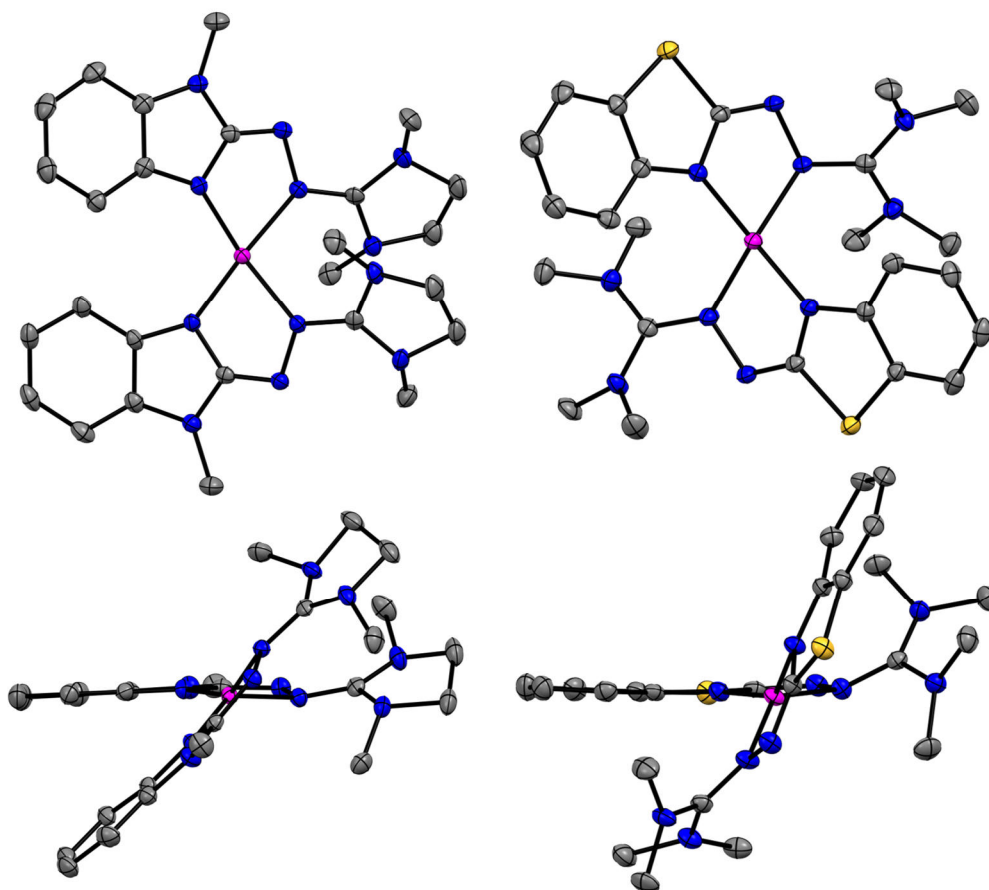
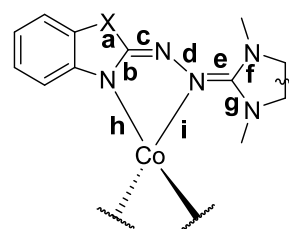


Abbildung 3-63: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Komplexe $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ (links) und $[\text{Co}(\mathbf{L3})_2]$ (rechts) aus zwei Perspektiven. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, S-gelb, C-grau, Co-pink. Ausgewählte Bindungslängen siehe Tabelle 3-13.

Tabelle 3-13: Vergleich ausgewählter experimenteller Strukturparameter (in Å) von $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Co}(\mathbf{L3})_2]$ sowie berechneter Strukturparameter von $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ (B3LYP+D3/def2-TZVP, cis-Konformer, Quartettzustand $\langle S^2 \rangle = 3.761$).

	$[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ exp.	$[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ ber. $S = 1.5$	$[\text{Co}(\mathbf{L3})_2]$ exp.
a	1.386(2)/1.385(2)	1.385	1.773(3)/1.771(3)
b	1.372(2)/1.374(2)	1.368	1.367(5)/1.375(4)
c	1.305(2)/1.304(2)	1.307	1.294(5)/1.296(4)
d	1.436(2)/1.431(2)	1.411	1.444(4)/1.434(4)
e	1.310(2)/1.311(2)	1.300	1.326(4)/1.322(4)
f	1.365(2)/1.365(2)	1.380	1.356(4)/1.357(4)
g	1.382(2)/1.384(2)	1.392	1.357(4)/1.362(5)
h	1.963(1)/1.950(1)	1.958	1.964(3)/1.951(3)
i	2.017(1)/2.035(1)	2.074	2.003(3)/2.010(3)
$\angle \text{CoL}_2$	56.9°	65.9°	66.0°

\angle kl. Winkel zwischen den zwei Ligand N-Co-N-Ebenen.



X = N-Me: $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$

X = S: $[\text{Co}(\mathbf{L3})_2]$

Analytische Untersuchung von [Co(L1)₂]

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Ergebnisse der analytischen Untersuchung (ESR, NMR, SQUID, UV-Vis, CV) von [Co(L1)₂] vorgestellt.

Zur Klärung des Spinzustandes des Cobaltatoms wurde der Komplex ESR-spektroskopisch untersucht. Bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen (7 K) in Lösung (CH₂Cl₂) zeigt der Komplex kein Signal. Eventuell führt die Ligand-Metall-Wechselwirkung zu einer schnellen Relaxation, sodass selbst bei tiefen Temperaturen kein Cobaltsignal zu beobachten ist. Dies wird indirekt durch die Beobachtung von relativ scharfen Signalen im ¹H-NMR gestützt.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3-64) wurden elf Signale im Bereich zwischen +68 und -150 ppm beobachtet, diese sind im Einklang mit elf unterschiedlichen Protonen, pro Ligand, im Komplex, wobei eine genaue Zuordnung nicht möglich ist.

Weiterhin zeigt die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität über die Evans-Methode (im ¹H-NMR-Experiment) bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ einen χT -Wert von 2.67 cm³ mol⁻¹ K (mit diamagnetischer Korrektur über Pascal-Konstanten^[190]) was für ein Co^{II}-High-Spin-Atom mit drei ungepaarten Elektronen und relativ großer Spin-Bahn-Kopplung spricht ($\chi T_{\text{obs.}}$ 2.21-3.38 cm³ mol⁻¹ K).^[179]

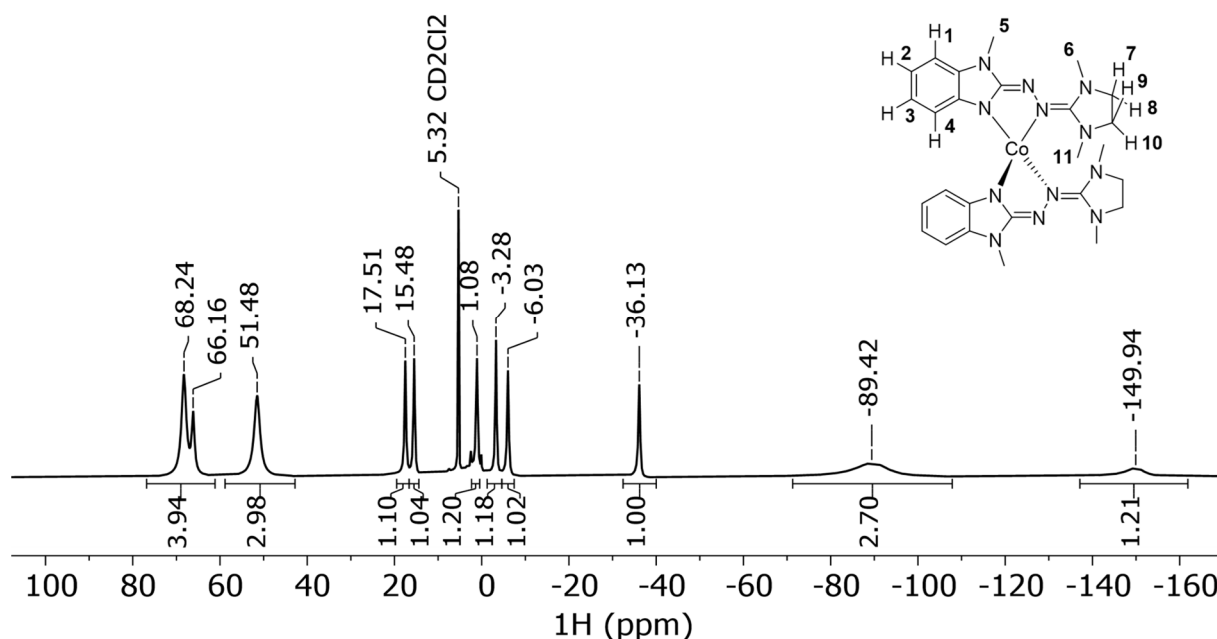


Abbildung 3-64: ¹H-NMR-Spektrum (199.87 MHz, 298.2 K, CD₂Cl₂) von [Co(L1)₂]. Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund des Paramagnetismus der Substanz nicht trivial, jedoch stimmt die Anzahl der Signale mit der Anzahl der Protonen im Komplex überein.

Im UV-Vis-NIR Spektrum in CH₂Cl₂ (siehe Abbildung 3-65) zeigt der [Co(L1)₂]-Komplex drei intensive Banden und eine Schulter im UV-Bereich (236, 284, 335, 388 nm). Außerdem werden mittelstarke, breite Banden im Vis-Bereich (488, 572 nm) beobachtet die Ähnlichkeit mit dem TD-DFT berechneten Anregungsspektrum des radikalisch neutralen L1[•] besitzen (vgl. Abbildung 3-27 S. 65). Interessanterweise wird auch eine sehr schwache Bande im NIR-Bereich

bei 990 ($1.01 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 1167 nm ($7.37 \cdot 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet, welche wohl durch die Wechselwirkung der Redoxzentren hervorgerufen wird. Aufgrund der anionischen (und elektronenreichen) Harnstoffazinliganden kann diese am ehesten als Ligand-Metall-Charge-Transfer-Bande ($\text{L}^- \rightarrow \text{L}^\bullet$, $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$) verstanden werden.

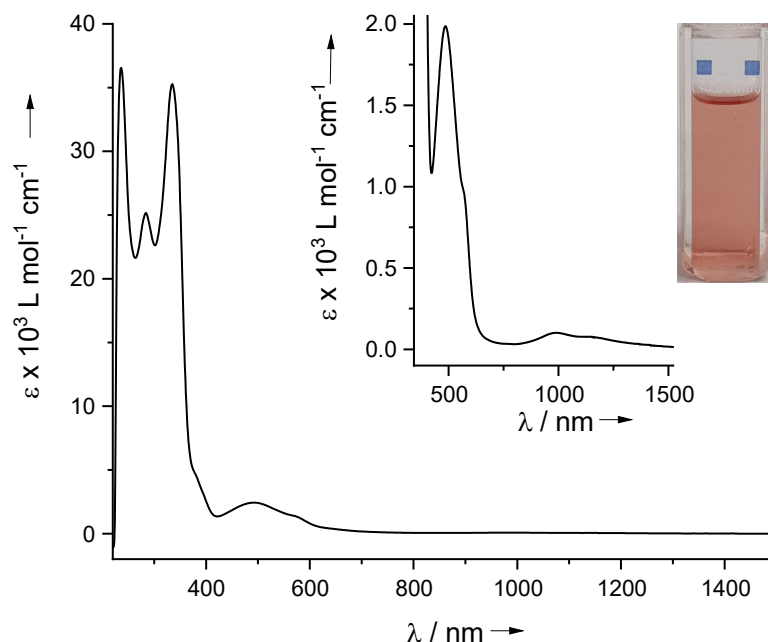


Abbildung 3-65: UV-Vis-NIR Spektrum von $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ in CH_2Cl_2 ($c = 73.9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) mit Ausschnittvergrößerung des NIR-Bereiches und Foto der Probenküvette.

Die Untersuchung der Redox Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ mittels Cyclovoltammetrie (siehe Abbildung 3-66) zeigt ein zu $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ ähnliches Redoxverhalten. Dabei werden zunächst zwei reversible Ein-Elektronen-Redoxprozesse ($-0.542 / -0.684 / -0.613 \text{ V}$ und $-0.315 / -0.464 / -0.340 \text{ V}$ für $E_{\text{Ox}} / E_{\text{red}} / E_{1,2}$) beobachtet, die etwas stärker aufgetrennt sind als beim Zinkkomplex. Nachfolgende Ein-Elektronen-Oxidationsprozesse sind teilweise irreversibel, wahrscheinlich bedingt durch die Zersetzung des Komplexes in höheren Ladungszuständen. Die starke Ähnlichkeit des Redoxverhaltens zum Zinkkomplex spricht für gegen ein direkte Beteiligung des Co^{II} -Atoms nach der Oxidation/Reduktion. Die Redoxpotentiale für die ersten beiden Ein-Elektronen-Oxidationen sind nur geringfügig niedriger als beim Zinkkomplex ($E_{1,2} -0.51 / -0.30 \text{ V}$). Die ersten beiden Oxidationen gehören somit wahrscheinlich zur schrittweisen Oxidation jedes L1^- zu L1^\bullet .

Die präparative Isolierung der einfach und zweifach oxidierten Formen gelang in ersten Versuchen noch nicht. Ähnlich wie beim $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplex könnte die Isolierung der einfach oxidierten Form aufgrund des geringen Abstands zum zweiten Redoxprozess und damit einer geringen Stabilität gegenüber Disproportionierung erschwert sein.

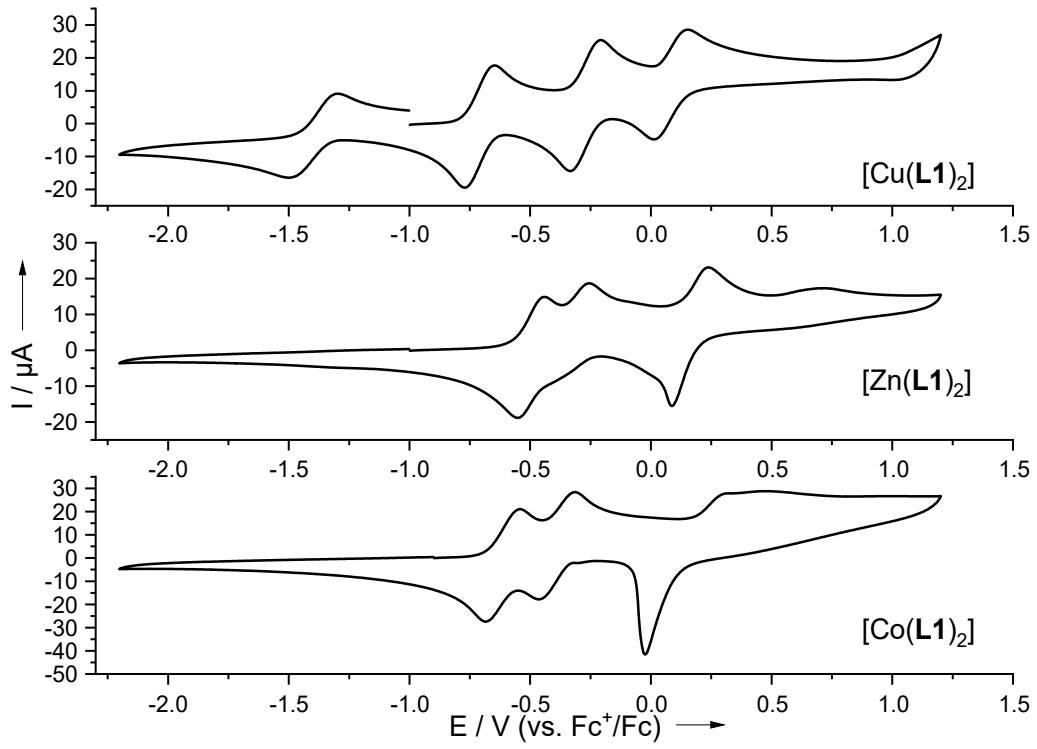
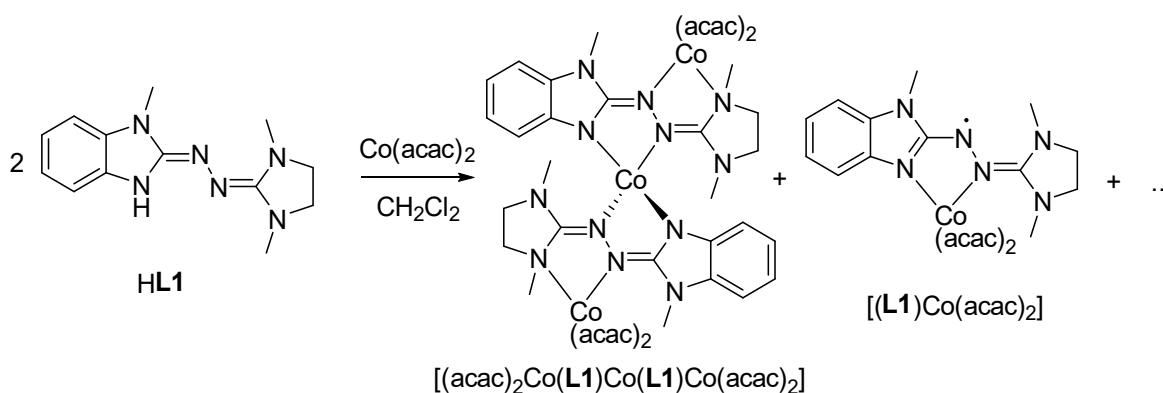


Abbildung 3-66: Vergleich der Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ und $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ in CH_2Cl_2 ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Sekundäre Koordination am [Co(L1)₂]-Komplex

Neben der Umsetzung des HL1-Liganden mit Co(OAc)₂ wurde auch versucht den entsprechenden homoleptischen Cobaltkomplex [Co(L1)₂], ausgehend von Co(acac)₂ (acac kurz für Acetylacetonato) in CH₂Cl₂ (siehe Schema 3-21) darzustellen. Aus der Reaktionslösung dieser Umsetzung konnten zwei unterschiedliche Sorten von Kristallen erhalten werden. Die Strukturanalyse zeigte zum einen die Bildung eines mononuklearen Cobaltkomplexes [(L1)Co(acac)₂], wobei das Cobaltatom von einem L1-Liganden und zwei Acetylacetonato-Coliganden koordiniert wird (siehe Abbildung 3-67). Die Strukturanalyse des zweiten Kristalltyps zeigte die Bildung eines trinuklearen Cobaltkomplexes (siehe Abbildung 3-68) der als ein [Co(L1)₂]-Komplex, welcher interessanterweise zwei Co(acac)₂ an den äußeren N-Atomen chelatisierend koordiniert, verstanden werden kann. Letzterer wird im späteren Verlauf näher besprochen. In beiden Fällen handelt es sich um neutrale Komplexe. Es ist anzunehmen, dass bei der Reaktion ein Stoffgemisch entsteht und noch weitere Produkte gebildet werden.



Schema 3-21: Umsetzung von HL1 mit Co(acac)₂ und über die Kristallstrukturanalyse nachgewiesene Reaktionsprodukte.

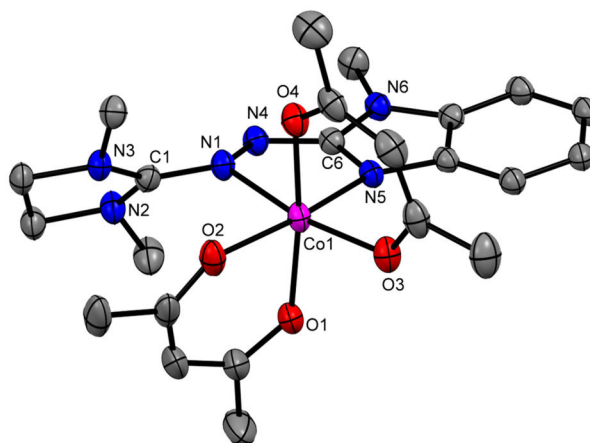


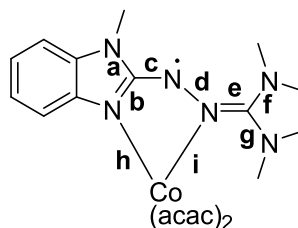
Abbildung 3-67: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [(L1)Co(acac)₂]. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, O-rot, Co-pink. Ausgewählte Bindungslängen siehe Tabelle 3-14.

Die Betrachtung der kritischen Bindungsparameter von [Co(L1)(acac)₂] (Tabelle 3-14) offenbart, dass der L1-Ligand im Komplex höchstwahrscheinlich einfach oxidiert und damit neutral radikalisch vorliegt. In Kombination mit den zwei anionischen Acetylacetonato-Coliganden besitzt der Komplex somit ein oktaedrisch koordiniertes Co^{II}-Atom. Der

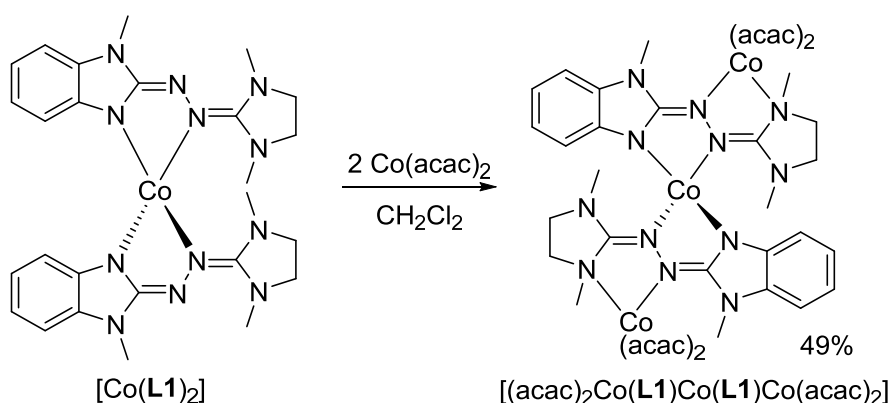
Redoxzustand des **L1**-Liganden lässt sich an dem starken Angleichen der Bindungslängen des CNNC-Gerüsts (**c**, **d**, **e** = 1.350(2), 1.362(2), 1.351(2) Å) im Vergleich zum homoleptischen [Co(**L1**)₂]-Komplex (**c**, **d**, **e** = 1.305(2)/1.304(2), 1.436(2)/1.431(2), 1.310(2)/1.311(2) Å) erkennen. Rückblickend zeigt auch ein Vergleich mit der erhaltenen Festkörperstruktur des [(**L1**)CoCl₂]-Komplexes, für den ebenfalls das Vorliegen des radikalischen **L1**• Liganden postuliert wurde, große Ähnlichkeit der Bindungsparameter (**c**, **d**, **e** = 1.351(2), 1.361(2), 1.363(2) Å). Die Umstände für die Entstehung des [Co(**L1**)(acac)₂], können nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise kommt es zu einem intramolekularen Elektronentransfer und/oder der Reaktion mit Sauerstoffspuren.

Tabelle 3-14: Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter (in Å) von [(**L1**)Co(acac)₂]. Zur einfachen Vergleichbarkeit mit den zuvor behandelten Harnstoffazin Komplexen wurde auch die interne Bezeichnung aufgeführt.

Int. Bez.	Bindung	[(L1)Co(acac) ₂]
a	C6-N6	1.371(2)
b	C6-N5	1.336(2)
c	N4-C6	1.350(2)
d	N1-N4	1.362(2)
e	C1-N1	1.351(2)
f	C1-N2	1.336(2)
g	N3-C1	1.344(2)
h	Co1-N5	2.100(1)
i	Co1-N1	2.184(1)
-	Co1-O1	2.065(1)
-	Co1-O2	2.072(1)
-	Co1-O3	2.068(1)
-	Co1-O4	2.032(1)



Die gezielte Darstellung des trinuklearen Cobaltkomplexes gelang über die Reaktion von [Co(**L1**)₂] mit zwei Äquivalenten Co(acac)₂ und anschließender Kristallisation (Schema 3-22).



Schema 3-22: Gezielte Synthese des trinuklearen Cobaltkomplexes durch sekundäre Koordination von Co(acac)₂ an [Co(**L1**)₂].

Abbildung 3-68 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des trinuklearen Komplexes, in Tabelle 3-15 sind kritische Bindungsparameter aufgeführt. Die Betrachtung der Bindungslängen zeigt, dass beide **L1**-Liganden annähernd gleich sind. Auch die

Bindungsparameter der zwei äußeren $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Einheiten sind ähnlich, sodass diese ebenfalls als gleich angesehen werden können. Die Betrachtung der **L1**-Ligand-Bindungslängen (**c**, **d**, **e**) lässt, wie aus der Umsetzung zu erwarten, auf den Liganden in der reduzierten anionischen Form **L1**⁻ schließen. Die Koordination des zentralen Cobaltatoms (Co3) ist verzerrt, mit Bisswinkeln der Chelatliganden von $80.9(1)/80.6(1)^\circ$ und einem Diederwinkel zwischen den N-Co-N-Ebenen von 82.0° und damit nahe dem einer tetraedrischen Koordination. Die sekundäre Koordination führt also zu einer Vergrößerung des Winkels zwischen den zwei Ligandenebenen (56.9° für $[\text{Co}(\text{L1})_2]$). Die zwei äußeren Cobaltatome sind sechsfach von je zwei bidentaten Acetylacetonato-Liganden und dem verbrückenden **L1**-Liganden koordiniert. Daher bestehen die N-Co_{1,2} Koordinationsstellen aus einer Imin- und Amin-Koordination, wie sie schon bei den peralkylierten Harnstoffazinen beobachtet wurden.^[95,101] Die Bindung zwischen den Amin-N-Atomen zum Co des aliphatischen Guanidinteils ist, wie zu erwarten, im Vergleich zur Imin-Bindungsstelle stark aufgeweitet (vgl. Bindungsparameter j, k). Die Koordination ist also als verzerrt oktaedrisch zu verstehen.

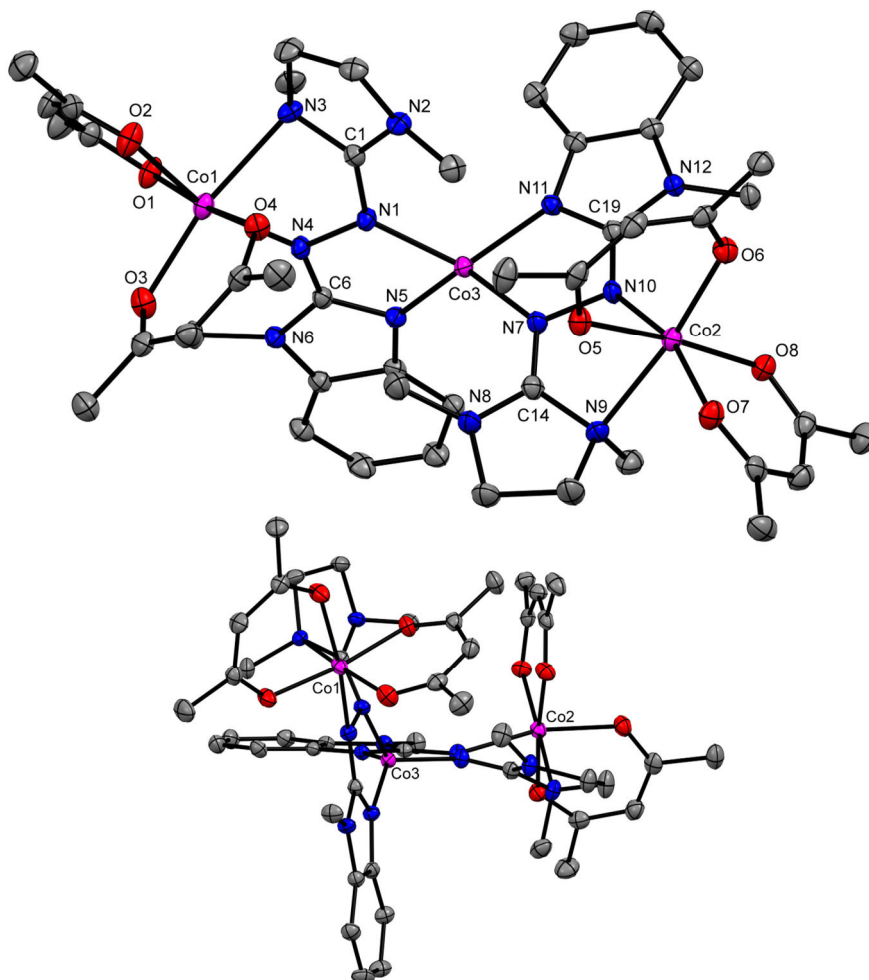
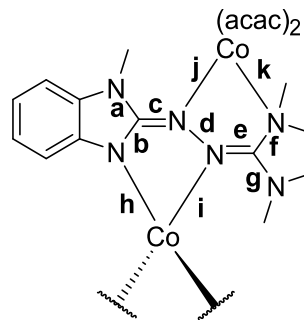


Abbildung 3-68: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des trinuklearen Cobaltkomplexes $[(\text{acac})_2\text{Co}(\text{L1})\text{Co}(\text{L1})\text{Co}(\text{acac})_2]$ aus zwei Perspektiven. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, O-rot, Co-pink. Ausgewählte Bindungslängen siehe Tabelle 3-15.

Tabelle 3-15: Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter (in Å) des trinuklearen Komplexes [(acac)₂Co(L1)Co(L1)Co(acac)₂]. Zur einfachen Vergleichbarkeit mit den zuvor behandelten Harnstoffazinkomplexen wurde auch die interne Bezeichnung aufgeführt.

Int. Bez.	Bindung	L1a/L1b
a	N6-C6/N12-C19	1.375(3)/1.374(3)
b	N5-C6/N11-C19	1.363(2)/1.361(2)
c	N4-C6/N10-C19	1.327(2)/1.326(2)
d	N1-N4/N7-N10	1.439(3)/1.441(3)
e	N1-C1/N7-C14	1.298(2)/1.297(2)
f	N3-C1/N9-C14	1.405(2)/1.417(2)
g	N2-C1/N8-C14	1.355(2)/1.342(2)
h	Co3-N5/Co3-N11	1.939(2)/1.934(2)
i	Co3-N1/Co3-N7	2.003(2)/2.000(2)
j	Co1-N4/Co2-N10	2.173(2)/2.152(2)
k	Co1-N3/Co2-N9	2.280(2)/2.282(2)
-	Co1-O1/Co2-O8	2.039(1)/2.066(2)
-	Co1-O2/Co2-O7	2.056(2)/2.052(1)
-	Co1-O3/Co2-O6	2.035(2)/2.037(2)
-	Co1-O4/Co2-O5	2.052(1)/2.057(2)
$\angle ML_2^*$		82.0°

* kl. Winkel zwischen der N1Co3N5-Ebene und der N7Co3N11-Ebene.



Aus der Kristallstruktur lässt sich somit in erster Näherung erkennen, dass alle drei Cobaltatome als Co^{II} vorliegen und die verbrückenden L1-Liganden reduziert sind. Die äußeren Co(acac)₂-Einheiten sind wahrscheinlich aufgrund des Imin-Amin-Bindungsmodus nur schwach gebunden (lange Amin-Co-Bindungslänge).

Um weitere Aussagen über den Spinzustand der Cobaltatome und das magnetische Verhalten des trinuklearen Co-Komplexes zu erhalten, wurde die magnetische Suszeptibilität im Festkörper mittels SQUID bei variabler Temperatur gemessen (siehe Abbildung 3-69). Die Messung ergibt einen χT -Wert bei Raumtemperatur von ca. 8.2 cm³ mol⁻¹ K (mit diamagnetischer Korrektur über Pascalkonstanten)^[190]. Nach der Spin-Only-Formel erwartet man für drei nicht gekoppelte Co^{II}-Atome (d⁷) im High-Spin-(HS)-Zustand ($S = 1.5$) einen χT von ($3 \cdot 1.875 = 5.625$ cm³ mol⁻¹ K).^[179] Allerdings ist gerade bei oktaedrisch koordinierten Co^{II}-HS-Komplexen der χT -Wert durch Spin-Bahn-Kopplung erhöht.^[179] Eine grobe Abschätzung unter Berücksichtigung des nicht-gequenchten Bahndrehmoments ($\chi T(\text{Co}^{\text{II}}\text{-HS}_{\text{oktaedrisch}}) = 1.88\text{-}3.38$ cm³ mol⁻¹ K)^[179] für die zwei äußeren Zentren ergibt einen χT -Wert nahe dem experimentell beobachteten Wert ($2 \cdot 3.38 + 1.88 = 8.64$ cm³ mol⁻¹ K). Bei niedriger Temperatur (<100 K) fällt der χT -Wert ab und erreicht einen Wert von 3.36 cm³ mol⁻¹ K (2 K), was wahrscheinlich auf inter- bzw. intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen ist.^[70,191] Die Messung der magnetischen Suszeptibilität in Lösung (¹H-NMR, CD₂Cl₂, 298 K) über die Evans-Methode ergibt einen χT -Wert von 8.65 cm³ mol⁻¹ K (mit diamagnetischer Korrektur über Pascalkonstanten)^[190], der somit vergleichbar mit dem Wert im Festkörper ist. Die Ergebnisse aus den magnetischen Messungen sind im Einklang mit anderen schwach gekoppelten trinuklearen Co-Komplexen.^[192]

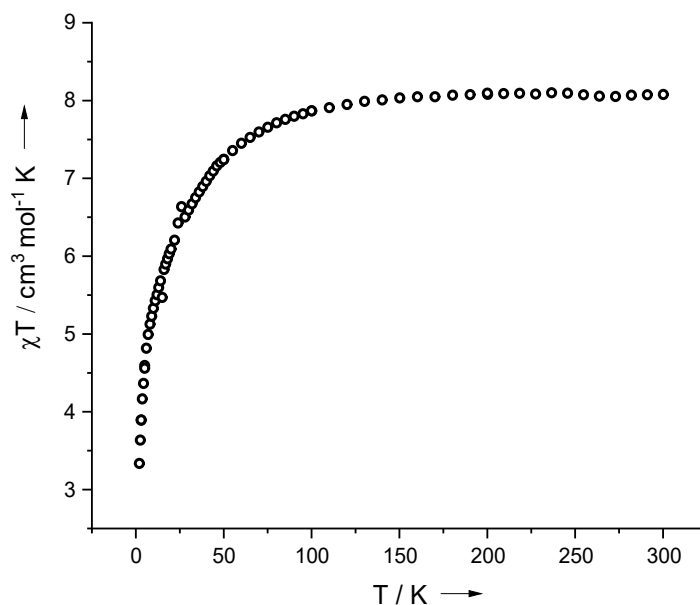


Abbildung 3-69: Temperaturabhängigkeit von χT von $[(acac)_2Co(L1)Co(L1)Co(acac)_2]$ (2-300 K) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT.

Aus den Ergebnissen lässt sich somit ableiten, dass es sich um einen trinuklearen Cobaltkomplex mit drei Co^{II} -High-Spin-Atomen handelt. Die Co-Atome sind wahrscheinlich nur schwach über die $L1^-$ -Liganden gekoppelt.

Zur Evaluation des Redoxverhaltens des trinuklearen Cobaltkomplexes wurde die Verbindung cyclovoltammetrisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 3-70 gezeigt, zum Vergleich, ist auch das CV-Experiment von $[Co(L1)]_2$ abgebildet. Im Gegensatz zum mononuklearen Cobaltkomplex zeigt der trinukleare Komplex nach Oxidation mehrere aufeinanderfolgende undefinierte Oxidationsprozesse, die nicht reversibel sind. Aufgrund des ähnlichen Oxidationspotentials des ersten Oxidationsprozesses im Vergleich zum $[Co(L1)]_2$ Komplex ist anzunehmen, dass zunächst eine ligandenzentrierte Oxidation eintritt. Wahrscheinlich kommt es daraufhin zu irreversiblen chemischen Prozessen, die mit dem Zerfall des trinuklearen Komplexes unter Abspaltung der $Co(acac)_2$ -Einheiten einhergehen. Diese Einheiten sind nur schwach über Imin- und Amin-Stickstoff gebunden, was sich in den langen Bindungslängen widerspiegelt. Dennoch zeigt die Isolierung des trinuklearen Cobaltkomplexes, dass die reduzierte Form $[Co(L1)]_2$ relativ Lewis-basisch ist und in der Lage ist, im Rückgrat über eine sekundäre Koordination weitere Metallatome über den ungewöhnlichen Amin-Imin-Koordinationsmodus zu binden. Dies führt gleichzeitig zu einer Variation der Koordinationsgeometrie am zentralen Cobaltatom.

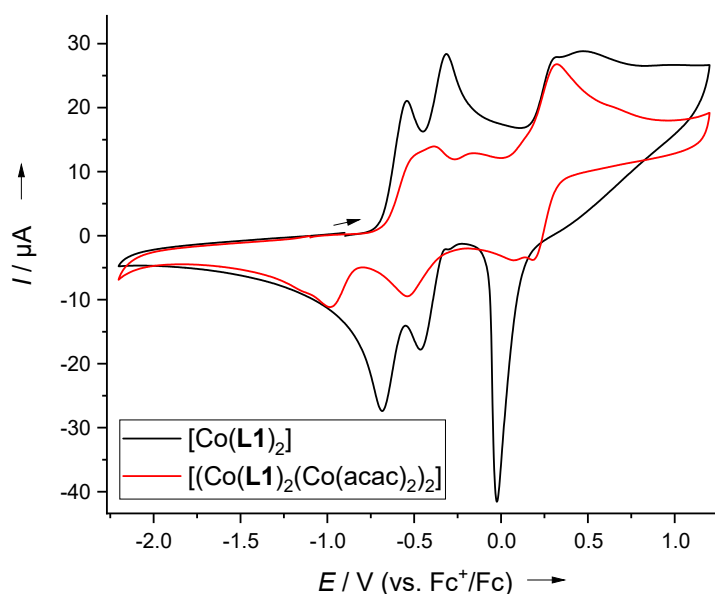


Abbildung 3-70: Vergleich der Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ und $[(\text{Co}(\text{L1})_2)(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$ (CH_2Cl_2 , $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Fazit

Analog zu den gewonnenen Erkenntnissen der homoleptischen Zink- und Kupferkomplexe mit den partiell alkylierten Harnstoffazinliganden (HL), konnten auch für Cobalt entsprechende $[\text{Co}(\text{L})_2]$ -Komplexe dargestellt werden. Die Untersuchungen bestätigen die Notwendigkeit einer Hilfsbase bei deren Synthese, aufgrund der hohen Basizität der Harnstoffazine. Umgekehrt zeigen sie aber auch die Möglichkeit der Protonierung der Liganden der $[\text{M}(\text{L})_2]$ -Komplexe auf. Durch das besondere Harnstoffazinrückgrat (Azin-Hydrazon-Tautomerie) und deren hohe Basizität bleibt hierbei die Komplexeinheit erhalten. Somit können die Liganden/Komplexe als Elektronendonoren aber gleichzeitig auch als Protonenakzeptoren angesehen werden.

Die weitere analytische Untersuchung zeigte zum einen, dass sich die Co-Komplexe aus den reduzierten L^- -Harnstoffazinliganden und einem Co^{II} -High-Spin-Atom zusammensetzen. Das UV-Vis-Experiment zeigt eine Wechselwirkung zwischen Co^{II} -Atom und den reduzierten Liganden. Somit liegt im untersuchten $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ -Komplex womöglich ein recht elektronenreiches und nukleophiles Co^{II} -Atom vor. Aufgrund der nur insgesamt vierfachen Koordination des Metallatoms ist dieses nicht abgesättigt und lässt die weitere Anbindung von Substraten, bspw. zur zukünftigen Anwendung in katalytischen Prozessen, zu.

Die Redox Eigenschaften des $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ -Komplexes sind trotz des redoxaktiven Co-Atoms erstaunlicherweise ähnlich zum analogen Zinkkomplex. Um eine Einbeziehung des Co-Atoms in Redoxprozesse zu ermöglichen wird es in Zukunft wahrscheinlich nötig sein, durch eine oktaedrische Koordination, über weitere Anlagerung von Liganden ein entsprechendes Co^{III} -Low-Spin-Atom zu stabilisieren.

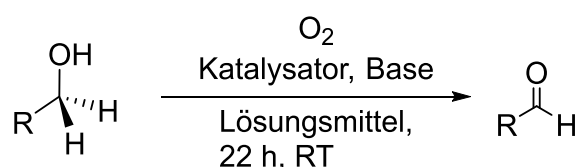
Weiterhin wurde beim $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ -Komplex die Möglichkeit einer sekundären Koordination ($\text{Co}(\text{acac})_2$) im Rückgrat des Komplexes gezeigt, wobei weitere Metallatome über den ungewöhnlichen Amin-Imin-Koordinationsmodus gebunden werden können.

3.2.3 Katalytische aerobe Oxidation von Alkoholen mit [Cu(L1/L2)₂]

Mit der Darstellung der homoleptischen Harnstoffazinkupferkomplexe [Cu(L1/L2)₂] sollte auch deren katalytische Aktivität in einer ersten Testreaktion untersucht werden. Hierbei wurde die Reaktivität in der aeroben Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden (Galactoseoxidase(GOase)-Reaktivität) betrachtet.

Es wurden die Modellssubstrate Benzylalkohol (BzOH), Zimtalkohol (CinnOH) und *n*-Octanol (*n*-OctOH) verwendet. Die katalytische Aktivität von [Cu(L1/L2)₂] sowie [Zn(L1)₂] wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln (CD₂Cl₂, Toluol-d₈, CD₃CN) getestet. Außerdem wurde der Einfluss einer Hilfsbase (KOH, Cs₂CO₃) untersucht (siehe Tabelle 3-16). Die Umsatzbestimmung erfolgte NMR-spektroskopisch aus dem Substrat/Produkt-Verhältnis, weshalb deuterierte Lösungsmittel verwendet wurden.

Tabelle 3-16: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Experimente.^[165]



Eintrag	Katalysator	Kat. mol%	Base	Base Äq.	Lösungsmittel	Substrat	Umsatz*/%
1	[Cu(L1) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	BzOH	87
2	[Cu(L1) ₂]	1	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	BzOH	62
3	[Cu(L1) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	Tol-d ₈	BzOH	93
4	[Cu(L1) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₃ CN	BzOH	80
5	[Cu(L1) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	1	CD ₂ Cl ₂	BzOH	65
6	[Cu(L1) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	0.1	CD ₂ Cl ₂	BzOH	29
7	[Cu(L1) ₂]	5	-	0	CD ₂ Cl ₂	BzOH	29
8	[Cu(L1) ₂]	5	KOH	2	CD ₂ Cl ₂	BzOH	10
9	[Cu(L2) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	BzOH	99
10	[Cu(L2) ₂]	2	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	BzOH	98
11	[Cu(L2) ₂]	1	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	BzOH	54
12	[Cu(L2) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	Tol-d ₈	BzOH	93
13	[Cu(L2) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	CinnOH	72
14	[Cu(L2) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	CD ₂ Cl ₂	<i>n</i> -OctOH	2
15	[Zn(L1) ₂]	5	Cs ₂ CO ₃	2	Tol-d ₈	BzOH	17

*NMR Umsatz, bestimmt aus dem Substrat/Produkt-Verhältnis.

Der höchste Umsatz wurde bei [Cu(L1)₂] mit 5mol% Katalysatorbeladung und Verwendung von Cs₂CO₃ (2 Äq.) in Toluol-d₈ erhalten (Eintrag 3). Im Gegensatz dazu, zeigt der [Cu(L2)₂] Komplex höhere Aktivität wobei der höchste Umsatz in CD₂Cl₂ mit 5 bzw. 2 mol% Katalysatorbeladung und Cs₂CO₃ (2 Äq.) erhalten wurde (Einträge 9 & 10). Der [Zn(L1)₂]-Komplex ist nur wenig reaktiv (Eintrag 15).

Trotz der basischen Funktion der reduzierten Liganden im CNNC-Rückgrat, scheint die Verwendung einer Base notwendig. Die katalytischen Experimente mit [Cu(L1)₂] zeigen, dass

ohne Verwendung von Cs_2CO_3 nur geringe Ausbeuten erzielt werden können. KOH (2 Äq.) als Base in MeCN führte zu einer stark verringerten Ausbeute. Hierbei ist anzunehmen, dass das Hydroxidion womöglich nukleophil am Harnstoffazinrückgrat angreift und so den Ligand abbaut, was in den oxidierten Ligandformen zudem erleichtert ablaufen sollte. Außerdem scheint der Umsatz abhängig von der Menge an zugesetztem Cs_2CO_3 zu sein. So ist der Umsatz bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten Cs_2CO_3 höher als mit nur einem Äquivalent. Im Umkehrschluss ist anzunehmen, dass die bei der Reaktion freiwerdenden Protonen abgefangen werden müssen, um entweder die Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies zu ermöglichen oder die Katalysatorzersetzung zu verhindern. In allen Fällen lag Cs_2CO_3 nur suspendiert vor, sodass ein konzentrationsabhängiger Einfluss eher ausgeschlossen werden kann.

Die Reaktion mit den weiteren Substraten CinnOH und *n*-OctOH bei optimierten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$, zeigten für CinnOH gute Ausbeuten aber für den primären Alkohol *n*-OctOH fast keinen Umsatz.

Weiterhin interessant ist auch, dass $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ scheinbar reaktiver ist als $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Instabilität der hohen Oxidationsstufen der Komplexe sein. Durch das niedrigere Redoxpotential von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ kommt es leichter zur Überoxidation (dreifache Oxidation und höher) und damit zu einer geringeren Komplexstabilität als beim schwerer zu oxidierenden $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ -Komplex. In ersten Untersuchungen wurde diesbezüglich versucht den Reaktionsverlauf für $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]$ durch die zeitliche Entnahme von Reaktionslösung und der Produktbestimmung mittels GC/MS-Analyse zu verfolgen (siehe Abbildung 3-71). Es zeigt sich qualitativ, dass beide Komplexe zu Beginn der Reaktion eine recht ähnliche Produktbildungsrate besitzen, aber mit zunehmendem Verlauf die Menge an Produkt für $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ größer ist, was somit für eine höhere Effizienz von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ spricht.

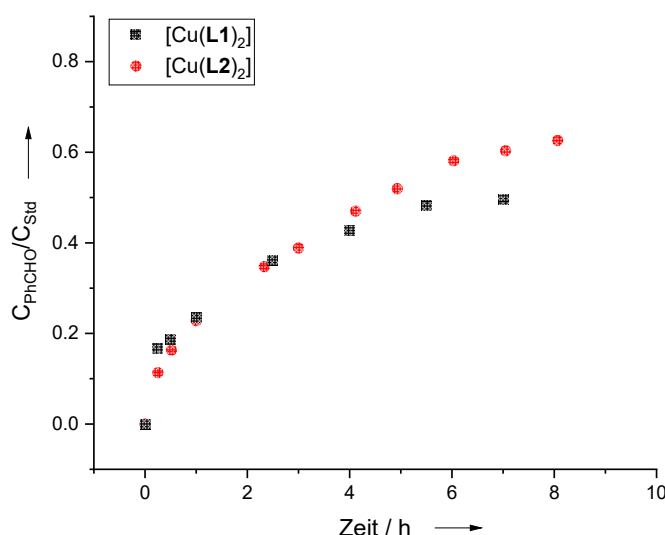


Abbildung 3-71: Vergleich der Produktbildung (PhCHO) mit der Reaktionszeit für Reaktionen mit den Katalysatoren $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ (jeweils 5 mol%, 2 Äq. Cs_2CO_3 , CH_2Cl_2) bei der katalytischen aeroben Oxidation von BzOH zu PhCHO, bestimmt durch GC/MS-Analyse (kalibriert mit internem Standard Biphenyl).^[165]

Im Hinblick auf die Komplexstabilität konnten bei der Kristallisation von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)_2$ in CH_2Cl_2 (langsames Verdampfen unter Umgebungsbedingung) wenige Kristalle erhalten werden. Diese zeigen wahrscheinlich ein mögliches Zerfallsprodukt der Überoxidation. Formal beobachtet man hier die Abspaltung einer 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinonhydrazon-Einheit unter Bildung eines Cu^{I} -Atoms (siehe Abbildung 3-72).

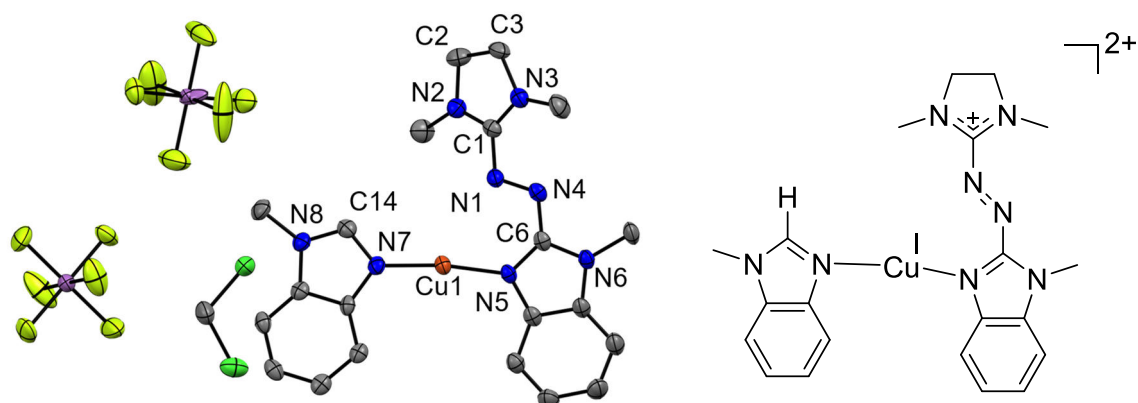


Abbildung 3-72: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur eines Zerfallsproduktes von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)_2$.^[165] Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, Cu-rot-braun, Sb-mauve, F-gelb, Cl-grün. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): C3-C2 1.505(9), N2-C1 1.313(7), C1-N3 1.313(6), C1-N1 1.408(5), N1-N4 1.271(6), N4-C6 1.384(6), C6-N6 1.356(6), C6-N5 1.328(7), N1-Cu 1.877(4), N5-Cu1 1.880(4), Cu1-N7 1.874(4), N7-C14 1.342(6), N8-C14 1.335(7). Rechts: Aus den Bindungslängen abgeleitete Lewis-Struktur.

3.3 Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit ionischen Azo-Dienophilen

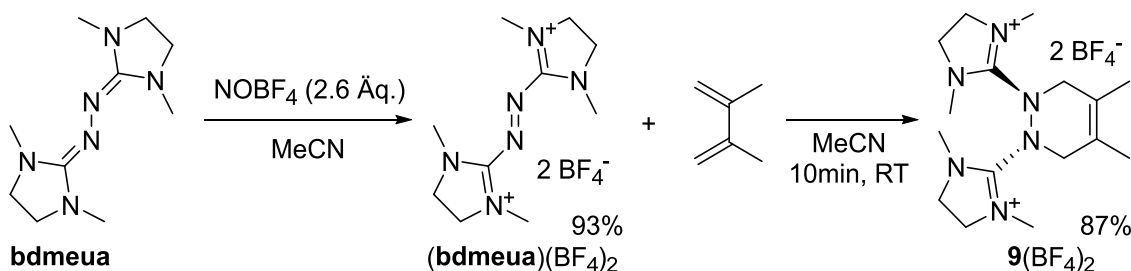
Im folgenden Kapitel wird die zweifach oxidierte Form der peralkylierten Harnstoffazine, welche auch als ionische Azoverbindung angesehen werden kann, auf Reaktivität in Hetero-Diels-Alder-Reaktion (DA) untersucht. Die dikationischen Azoverbindungen lassen sich in erster Überlegung als elektronenarme Dienophile verstehen und wurden somit mit elektronenreichen Dienen (Dimethylbutadien und Acenen) umgesetzt. Hierbei wird die Synthese und Stabilität der DA-Addukte betrachtet. Insbesondere wird auch das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichtes analysiert. Außerdem werden Besonderheiten, die sich aufgrund des vorgelagerten Redoxgleichgewichtes der Dienophile ergeben, erläutert.

Nachfolgend wird die Möglichkeit der Spaltung der geschwächten N–N-Bindung in den ionischen Diels-Alder-Produkten untersucht.

3.3.1 Darstellung und Analyse der Diels-Alder-Produkte

Adduktbildung von **bdmeua**²⁺ mit Dimethylbutadien, Cyclopentadien, Tetracen und Pentacen

Zunächst wurde die Reaktivität des zweifach oxidierten Harnstoffazins (**bdmeua**)(BF₄)₂ mit 1,3-Dimethylbutadien in MeCN untersucht (siehe Schema 3-23). Die Synthese von (**bdmeua**)(BF₄)₂ ist aus vorherigen Arbeiten bereits bekannt und erfolgte aus der Oxidation von **bdmeua** mit NOBF₄ und anschließender Aufreinigung durch Kristallisation.^[101]



Schema 3-23: Umsetzung der zweifach oxidierten Form des Harnstoffazins **bdmeua** mit 1,3-Dimethylbutadien zur Untersuchung der Reaktivität in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion.^[132]

Zur Untersuchung der Reaktivität wurde (**bdmeua**)(BF₄)₂ in MeCN gelöst, wobei die Lösung eine tiefrote Farbe besitzt. Nach Zugabe von 1,3-Dimethylbutadien trat nach kurzer Zeit eine vollständige Entfärbung der Lösung ein. Nach ca. 10 min rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Rückstand mit Et₂O gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3-73) zeigt vier Signale, anhand deren Integrale eine entsprechende Zuordnung für das erwartete Diels-Alder-Produkt **9**(BF₄)₂ (siehe Schema 3-23) gemacht werden kann. Gleichzeitig wird die Konnektivität der Dienophil- und Dien-Einheit durch das ¹H,¹H-NOESY-Experiment (siehe Abbildung 3-74) gestützt. Aus diesem geht eine räumliche Nähe der N-CH₃ Gruppen (3.04 ppm, Dienophil-Komponente) und C-CH₃ Gruppen (1.71 ppm, Dien-Komponente) mit der CH₂-Brücke (3.97 ppm) des DA-Produktes hervor. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden insgesamt sechs Signale beobachtet, die mittels ¹³C-DEPT- sowie ¹H,¹³C-HSQC-Experimenten den vier wasserstofftragenden und zwei quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können.^[132]

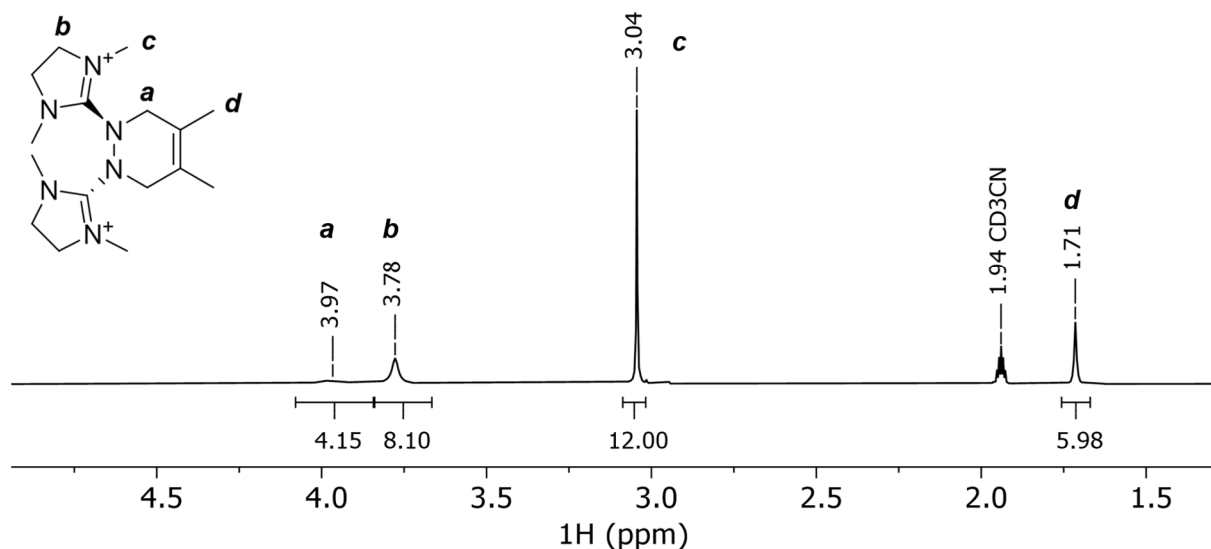


Abbildung 3-73: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (399.89 MHz, 294.3 K, MeCN-d_3) von **9**(BF_4)₂ und Zuordnung der Signale.

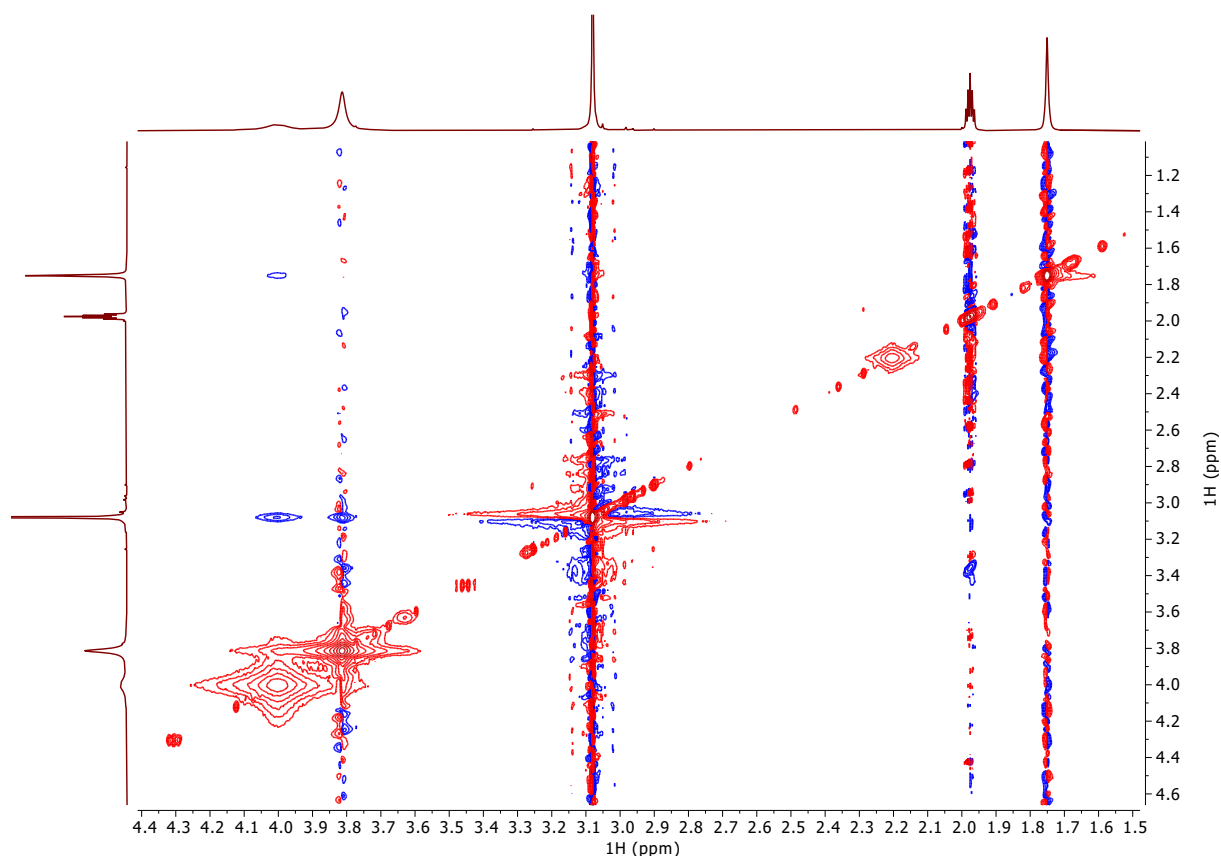


Abbildung 3-74: $^1\text{H}, ^1\text{H-NOESY}$ -Experiment (399.89 MHz, 294.3 K, MeCN-d_3 , Mischzeit 0.4 s) von **9**(BF_4)₂.

Auf Basis der Erkenntnisse der Umsetzung mit 1,3-Dimethylbutadien wurden NMR-Untersuchungen und stöchiometrische Reaktionen mit weiteren elektronenreichen Dienen (Cyclopentadien, Furan, Thiophen, Tetracen und Pentacen) durchgeführt. Für Furan und Thiophen wurde keine Reaktivität beobachtet, für die restlichen Diene zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung Signale, die für die Bildung der entsprechenden Diels-Alder-Produkte sprechen (siehe Abbildung 3-75, nähere Erläuterung der Produkte nachfolgend im

Text). Die DA-Produkte (**9**, **10**, **11**, **12**)(BF₄)₂ lassen sich elementaranalysenrein in mittleren bis hohen Ausbeuten isolieren.

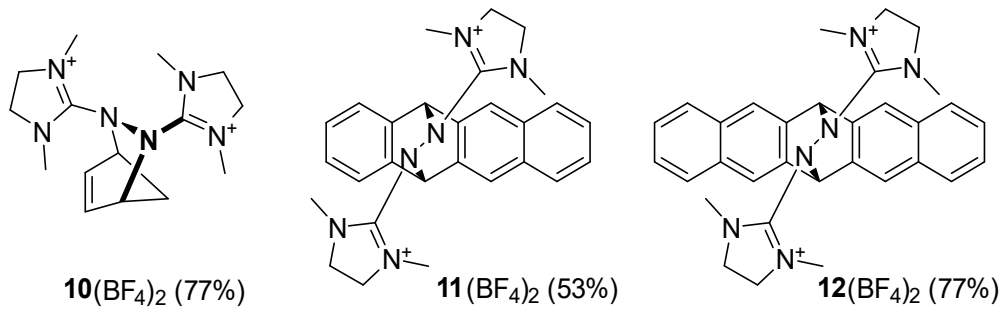


Abbildung 3-75: Übersicht der weiteren isolierten Diels-Alder Reaktionsprodukte von (**bdmeua**)(BF₄)₂ mit Cyclopentadien **10**(BF₄)₂, 2 Äq. Cyclopentadien (dest.), MeCN, 5 min, RT; Tetracen **11**(BF₄)₂, 2 Äq. Tetracen, MeCN, 36 h, RT; Pentacen **12**(BF₄)₂, 2 Äq. Pentacen, MeCN, 72 h, RT.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **10**²⁺ (siehe Abbildung 3-76) zeigt mehrere Signale mit Kopplungen höherer Ordnung. Es ist anzunehmen, dass in **10**²⁺ nur Drehungen der Imidazolidinium-Gruppen um die C-N-Bindung stattfinden. Dadurch sind die Methylgruppen und CH₂-Gruppen dieser Substituenten teilweise äquivalent. Gleichzeitig sind somit alle Protonen im ehemaligen Cyclopentadien C₅-Ring chemisch inäquivalent und weisen teilweise auch Kopplungen untereinander auf. Anhand der chemischen Verschiebung und der Korrelation im ¹H,¹H-COSY-Experiment (siehe Abbildung 3-77) kann eine teilweise Zuordnung der Signale gemacht werden.

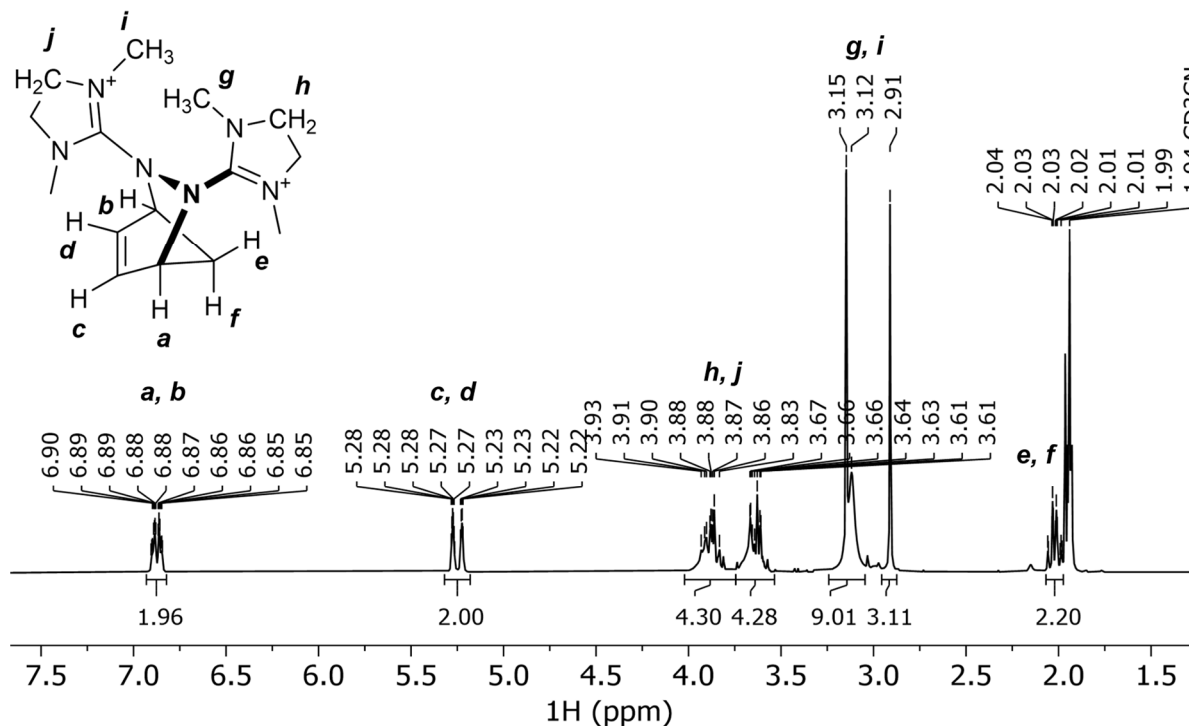


Abbildung 3-76: ¹H-NMR Spektrum (399.89 MHz, 294.3 K, MeCN-d₃) von **10**(BF₄)₂ und Zuordnung der Signale.

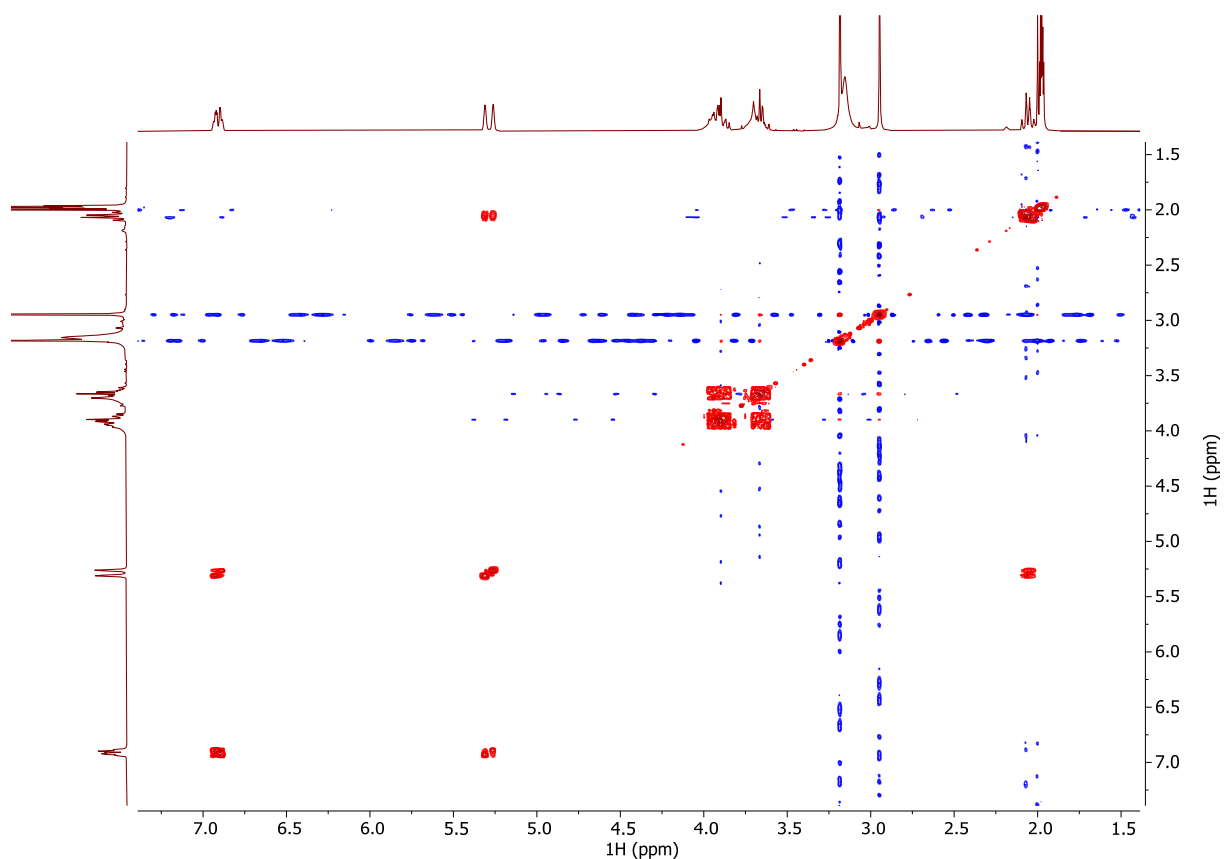


Abbildung 3-77: $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Experiment (399.89 MHz, 294.3 K, MeCN-d_3) von $\mathbf{10}(\text{BF}_4)_2$, zur Zuordnung der beobachteten Signale.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3-78) zeigt Verbindung $\mathbf{10}$ elf Signale. Wobei für die quartären Kohlenstoffatome der Imidazoldinium-Substituenten zwei Signale beobachtet werden. Dies bestätigt die konformative Stabilität und das Vorliegen zweier unterschiedlicher Imidazoldinium-Substituenten, wobei jedoch die CH_3 - und CH_2 -Kohlenstoffatome jeder Imidazoldinium-Gruppe wahrscheinlich durch die Drehung um die C-N-Bindung ineinander überführt werden.

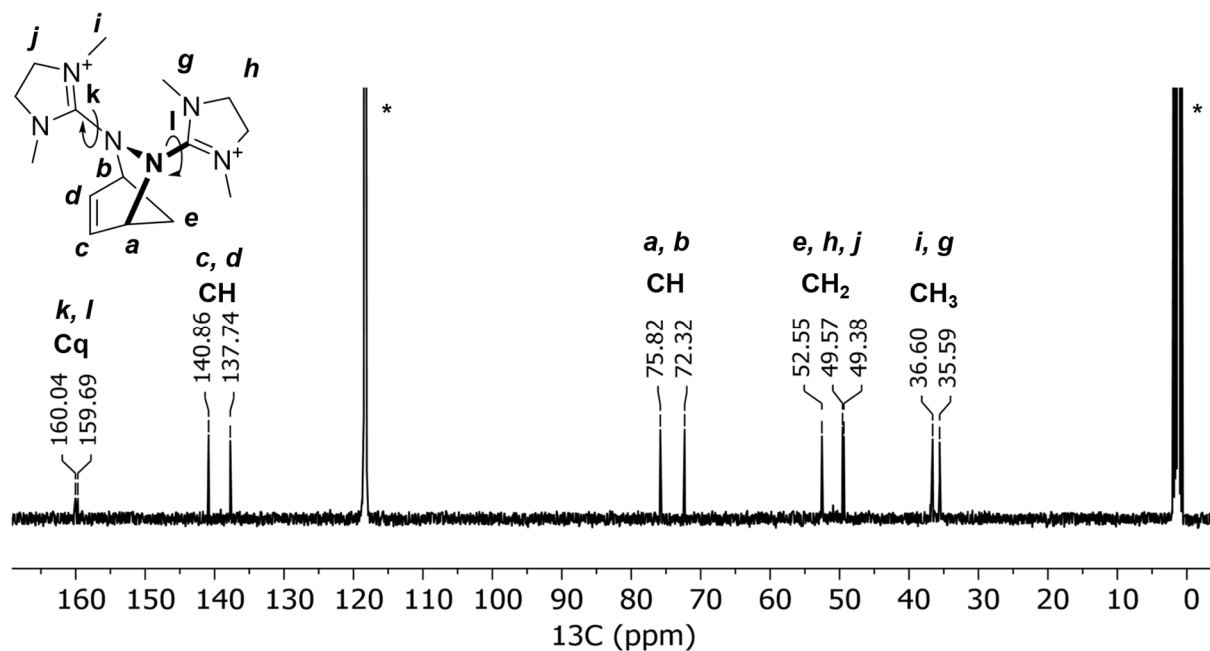


Abbildung 3-78: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100.55 MHz, 295.2 K, $^*\text{MeCN-d}_3$) von $10(\text{BF}_4)_2$.

Für die Umsetzung von bdmeua^{2+} mit den höheren Acenen, soll der Einfachheit wegen, zunächst das Pentacene Diels-Alder-Produkt $12(\text{BF}_4)_2$ besprochen werden. Die Umsetzung von $(\text{bdmeua})(\text{BF}_4)_2$ mit Pentacene (1:1) wurde zunächst als NMR-Versuch in MeCN-d_3 durchgeführt. Das Reaktionsgemisch stellt dann eine rote Lösung (bedingt durch gelöstes bdmeua^{2+}) dar, in der das nahezu unlösliche Pentacene als schwarzer Feststoff suspendiert vorliegt (Pentacene zeigt aufgrund der geringen Löslichkeit in MeCN keine Signale im NMR). Mit zunehmender Beobachtungszeit trat eine immer stärker werdende Entfärbung der Lösung ein und die Menge an ungelöstem Pentacene nahm augenscheinlich ab, gleichzeitig wurde das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet. In den ^1H -NMR-Spektren beobachtet man neben der Abnahme der Signale von bdmeua^{2+} (4.13, 3.15 ppm) die Bildung neuer Signale, die für die Bildung des Pentacene DA-Produkts $12(\text{BF}_4)_2$ sprechen. Im Temperaturbereich von 25-80°C kommt es zu keiner Abnahme der Produktsignale, jedoch zu einer Zunahme des Produkt:Dienophil-Verhältnisses. Dies bestätigt, dass im beobachteten Temperaturbereich keine Retro-Diels-Alder-Reaktion stattfindet und die Temperaturerhöhung lediglich die Produktbildung kinetisch begünstigt. Dieses ist eventuell auch in einer leicht erhöhten Löslichkeit von Pentacene in MeCN bei hohen Temperaturen begründet. Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Pentacene DA-Produkts $12(\text{BF}_4)_2$ ist in Abbildung 3-79 gezeigt. Es zeigt elf Signale, charakteristisch für die Entstehung des DA-Produkts ist die Beobachtung des Signals bei 6.41 ppm. Dieses Signal wird durch die zwei CH-Brückenprotonen hervorgerufen und zeigt somit im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experiment (siehe Abbildung 3-80) räumliche Nähe sowohl zu den N- CH_3 -Gruppen der Imidazolidinium-Einheiten als auch zu den aromatischen C-H-Protonen des ehemaligen Pentacene-Teils. Dies stützt damit die Konnektivität beider Moleküleinheiten (Dien-Dienophil-Addukt). Gleichzeitig zeigt das NOESY-Experiment chemischen Austausch der CH_3 - und CH_2 -Gruppen an, was auf die Drehbarkeit der Imidazolidinium-Einheiten um die C-N-Bindung deutet. Außerdem ist ein chemischer Austausch auch bei den Aromatensignalen zu erkennen, was ein Hinweis auf ein „flippen“ der Guanidinyln-Einheiten (Inversion am Brücken-Stickstoff) sein könnte.

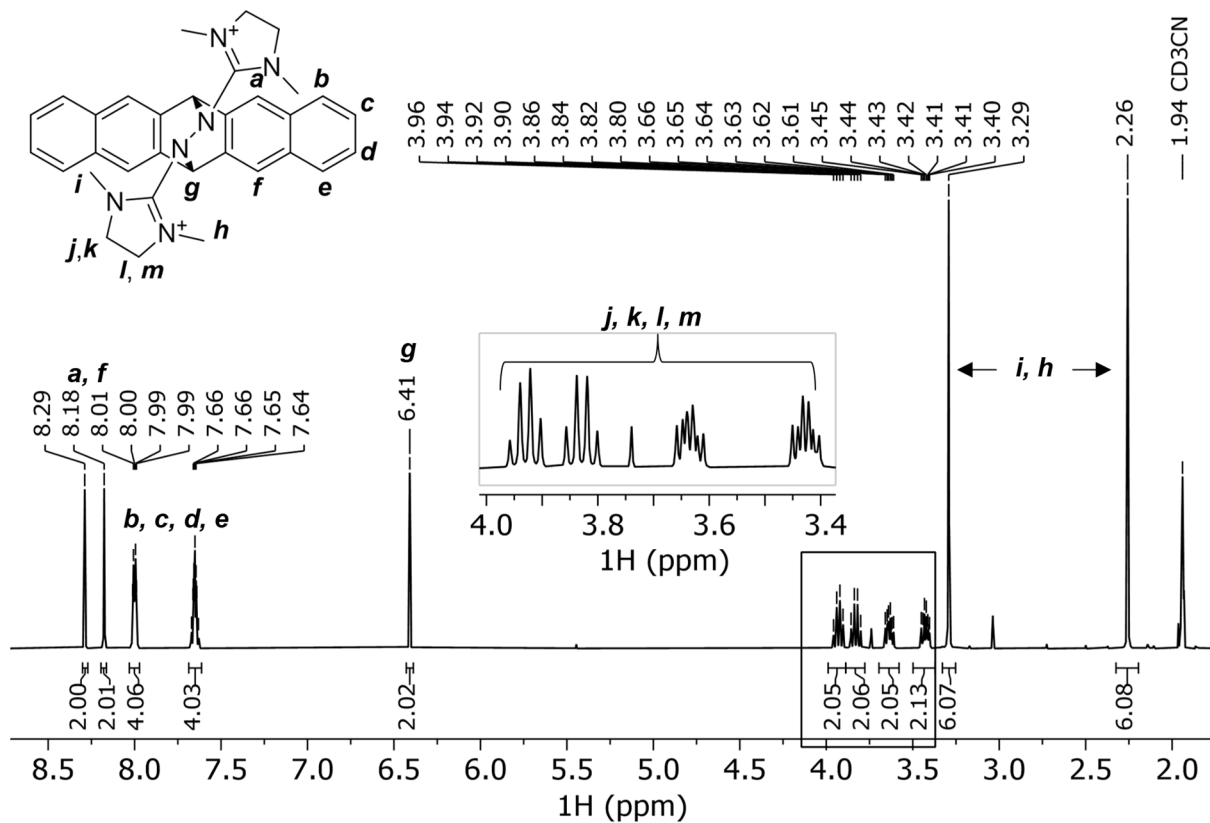


Abbildung 3-79: ¹H-NMR-Spektrum (600.13 MHz, 295.0 K, MeCN-d₃) von **12**(BF₄)₂ und Zuordnung der Signale. Spuren von **bdmeua** (3.74, 3.04 ppm). Eine exakte Zuordnung der Protonen ist nur teilweise möglich.

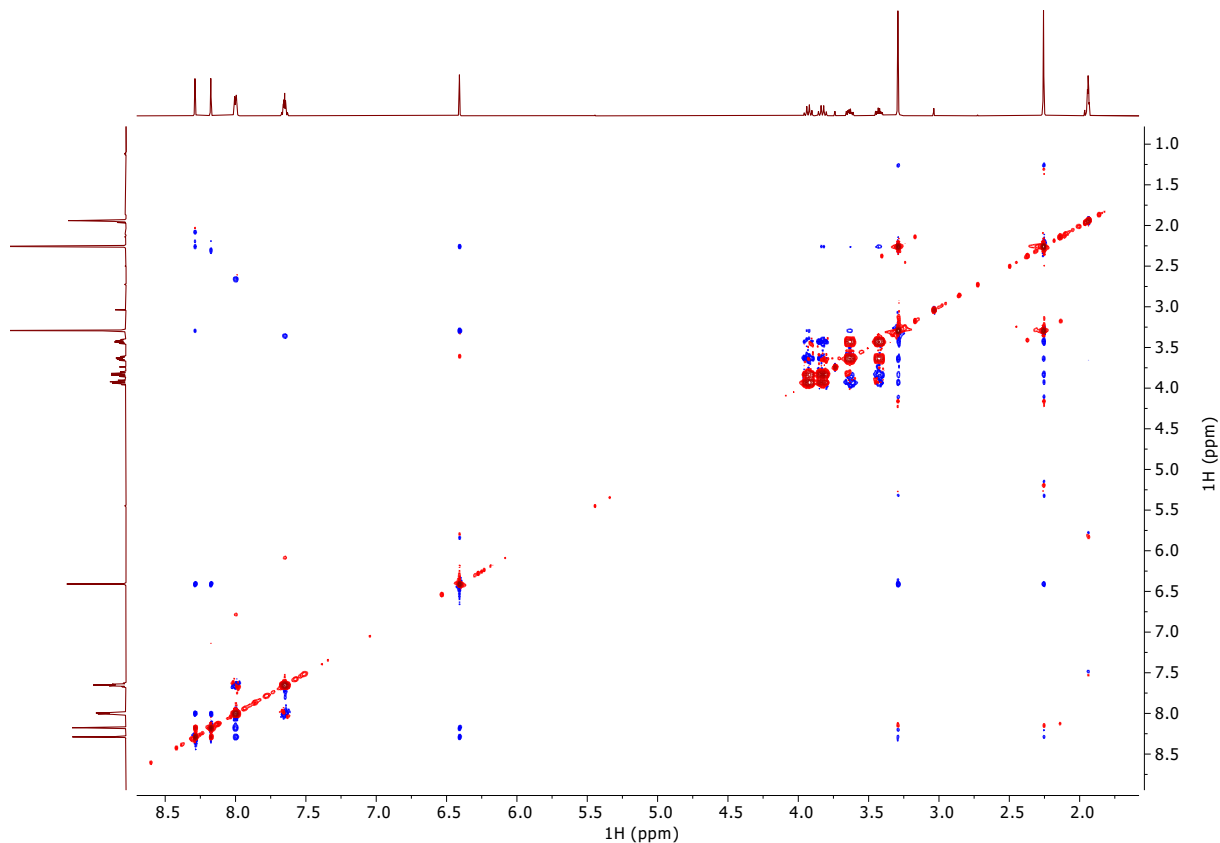


Abbildung 3-80: ¹H,¹H-NOESY-Experiment (600.13 MHz, 295.0 K, MeCN-d₃, Mischzeit 0.3 s) von **12**(BF₄)₂.

Für die Umsetzung mit Tetracen wurden ähnliche Spektren erhalten, mit der Besonderheit, dass durch die nicht mehr C₂ symmetrische Struktur des Tetracenaddukts **11**(BF₄)₂ (im Vgl. zum Pentacenaddukt) ein doppelter Signalsatz erhalten wird (siehe Abbildung 3-81). Unter anderem werden so für die charakteristischen CH-Brückenatome zwei Signale (6.29, 6.28 ppm) mit leicht unterschiedlicher chemischer Verschiebung beobachtet. Die Konnektivität der Azo-Dienophil- und Acen-Einheit wird erneut durch das NOESY-Experiment (siehe Abbildung 3-82) bestätigt. Dieses zeigt räumliche Nähe der CH-Brücken Signale mit den aromatischen Protonen des ehemaligen Tetracengerüsts und den N-CH₃-Gruppen der Imidazolidinium-Einheiten. Eine exakte Zuordnung der Signale ist nur teilweise möglich da die aromatischen CH-Signale teilweise überlagern. Interessanterweise beobachtet man für jede N-CH₃-Gruppe ein Signal. Wobei sich aber im NOESY-Experiment ein chemischer Austausch erkennen lässt, der wohl auf die gleichen dynamischen Prozesse zurückzuführen ist, die schon beim Pentacenderivat besprochen wurden.

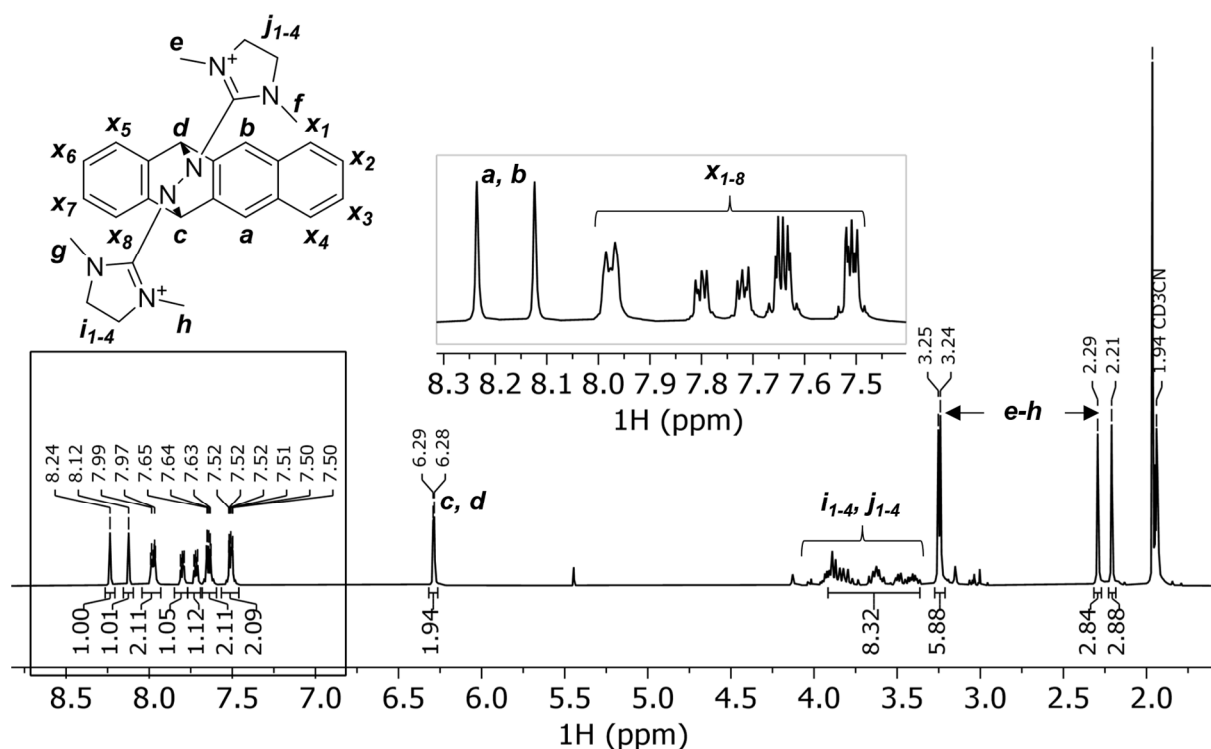


Abbildung 3-81: ¹H-NMR Spektrum (399.89 MHz, 295.1 K, MeCN-d₃) von **11**(BF₄)₂ und teilweise Zuordnung der Signale. Eine exakte Zuordnung der Protonen ist nur teilweise möglich, im aromatischen Bereich überlagern mehrere unterschiedliche Protonensignale.

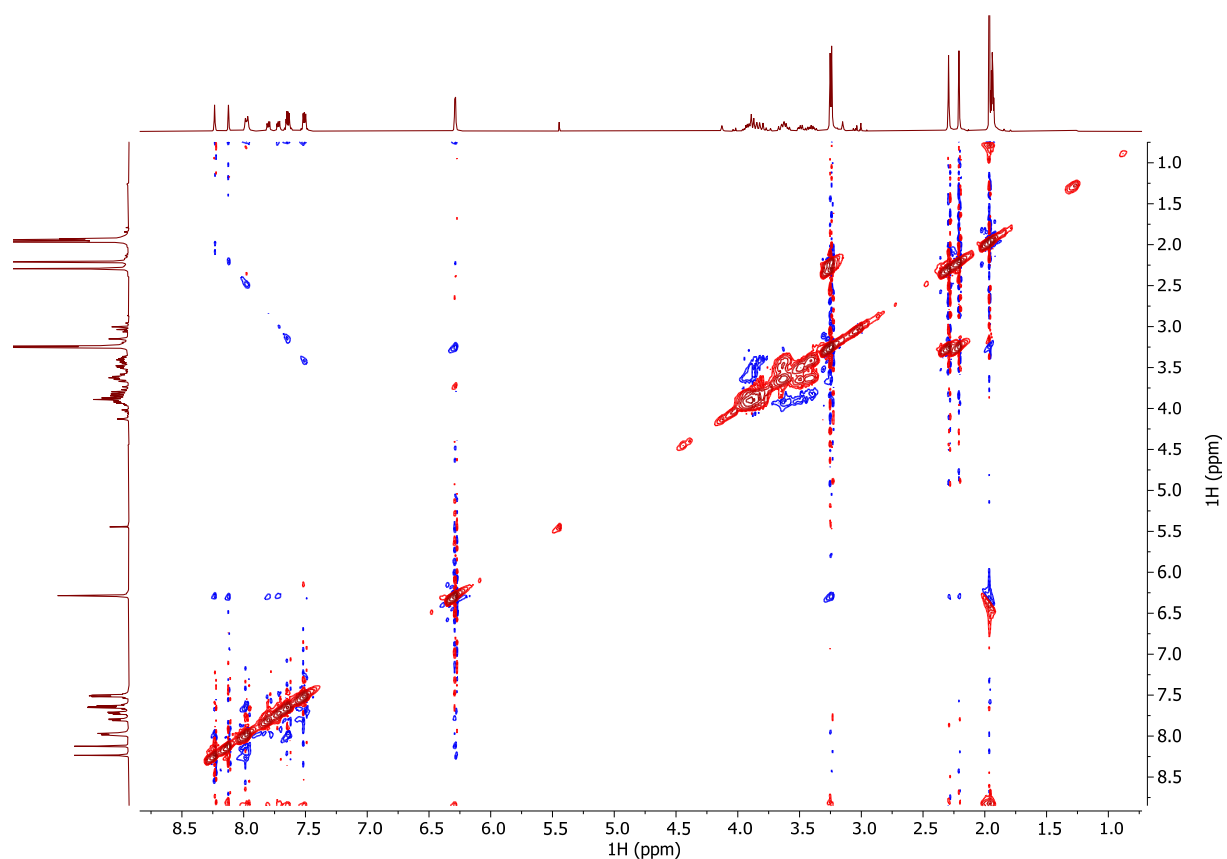


Abbildung 3-82: ^1H , ^1H -NOESY-Experiment (399.89 MHz, 295.0 K, MeCN-d_3 , Mischzeit 0.4 s) von $\mathbf{11}(\text{BF}_4)_2$.

Ferner gelang die Kristallstrukturanalyse der Produkte $(\mathbf{9-12})(\text{BF}_4)_2$, wobei Kristalle durch Gasphasendiffusion von Et_2O in eine Lösung der Produkte in MeCN erhalten wurden. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen und ausgewählte Bindungsparameter sind in Abbildung 3-83 und Tabelle 3-17 gezeigt. In der Elementarzelle von $\mathbf{9}(\text{BF}_4)_2$ befinden sich zwei leicht unterschiedliche Moleküle von $\mathbf{9}^{2+}$, die sich lediglich geringfügig in den Bindungsparametern unterscheiden. Unterstützend konnten die Diels-Alder-Produkte auch massenspektrometrisch (HR-ESI-MS) nachgewiesen werden.

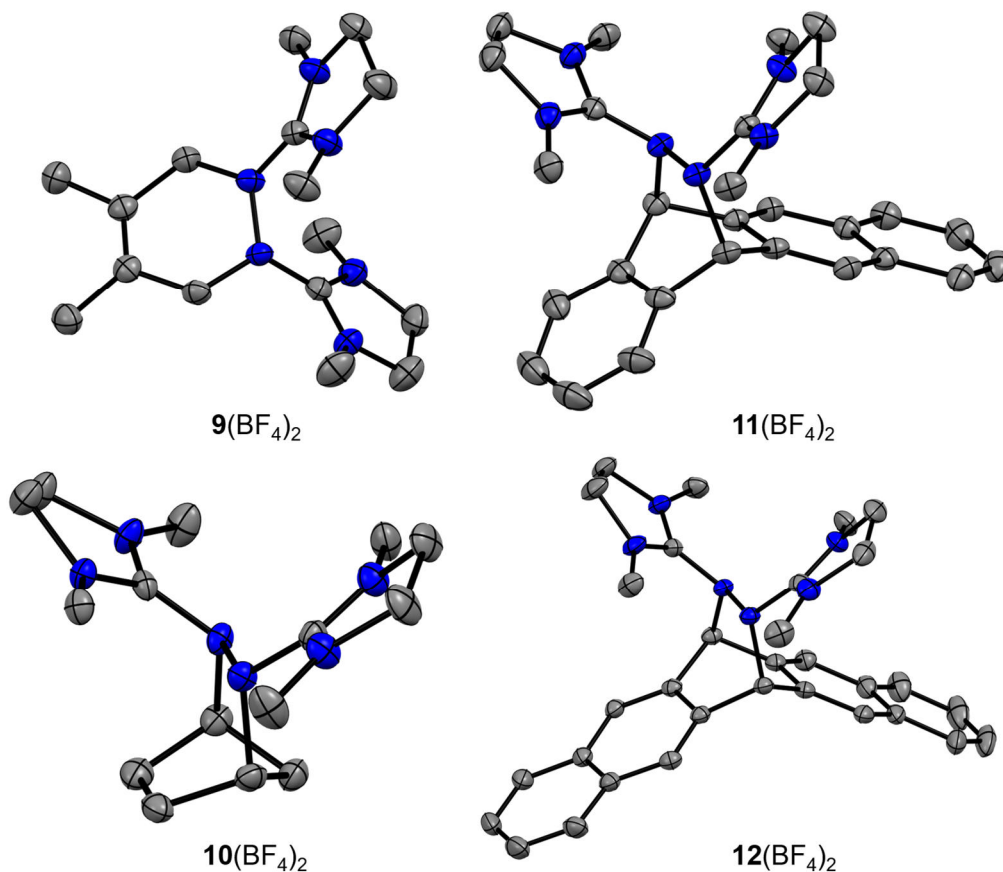
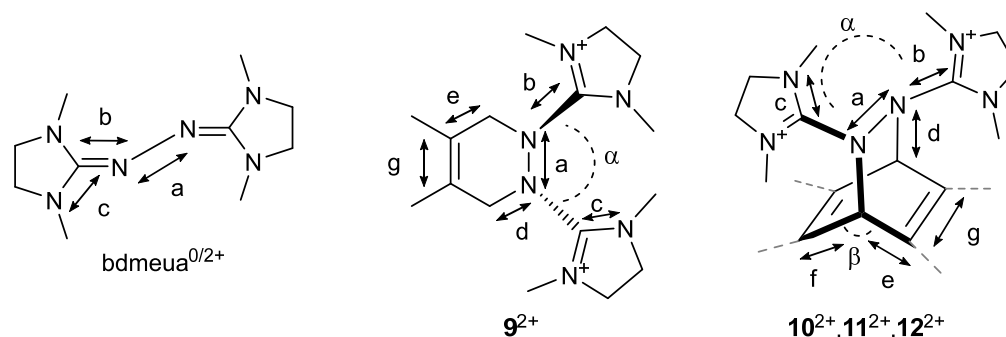


Abbildung 3-83: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Diels-Alder-Reaktionsprodukte von **(bdmeua)(BF₄)₂** mit 2,3-Dimethylbutadien (**9(BF₄)₂**), Cyclopentadien (**10(BF₄)₂**), Tetracen (**11(BF₄)₂**) und Pentacen (**12(BF₄)₂**).^[132] Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und BF₄-Anionen sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Für **9²⁺**, **10²⁺** und **11²⁺** ist jeweils nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 3-17. Farbcode: N-blau, C-grau.

Die Betrachtung der NN-Bindung in **bdmeua** zeigt, dass es bei der Oxidation zum Dikation **bdmeua²⁺** zu einer Verkürzung der Bindung, von einer Einfachbindung hin zu einer Doppelbindung, kommt (1.416(1) Å in **bdmeua** und 1.259(3) Å in **(bdmeua)(BF₄)₂**).^[101] In den Diels-Alder-Produkten wird diese Bindung wieder in eine Einfachbindung umgewandelt (1.405(4), 1.438(5), 1.447(2) und 1.449(2) Å in **9(BF₄)₂**, **10(BF₄)₂**, **11(BF₄)₂** und **12(BF₄)₂**). Auf der anderen Seite werden die C=N-Imino-Doppelbindungen im **bdmeua** durch Oxidation in **bdmeua²⁺** zu Einfachbindungen, die auch in den Diels-Alder-Produkten als Einfachbindungen erhalten bleiben (siehe Tabelle 3-17). Die C-N-Bindungen in **bdmeua** verkürzen sich durch Oxidation im **bdmeua²⁺**, was in der Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung durch die freien Elektronenpaare der Amin-N-Atome der Guanidinyln-Reste begründet ist. Deren Verkürzung bleibt auch im Diels-Alder-Produkt erhalten, die positiven Ladungen sind somit hauptsächlich auf die Guanidinyln-Einheiten lokalisiert. Die diskutierten Bindungsänderungen sind im Einklang mit den Lewis-Strukturen in Schema 3-23 und Abbildung 3-75. In den Diels-Alder-Produkten besitzen die zwei Imidazolidinium-Gruppen eine trans-artige Konformation zueinander. Diese wird wahrscheinlich durch die Abstoßung der Gruppen untereinander sowie die der freien Elektronenpaare an den verknüpfenden Stickstoffatomen (tetraedrische Geometrie, sp³-Hybridisierung) der N-N-Einheit bedingt. Der

CNNC-Diederwinkel α der Imidazolidinium-Einheiten in den DA-Produkten beträgt 81° (**9**(BF₄)₂), 73° (**10**(BF₄)₂), 76° (**11**(BF₄)₂) bzw. 82° (**12**(BF₄)₂) (siehe Tabelle 3-17). Weiterhin führt die Bildung der Diels-Alder-Addukte in den Fällen der zyklischen Diene **10**(BF₄)₂, **11**(BF₄)₂, **12**(BF₄)₂ zu einer Entplanarisierung und (teilweisen) Dearomatisierung. Die Diels-Alder-Reaktion verläuft erwartungsgemäß an den reaktivsten Positionen (5, 12-Addition für Tetracen, 6, 13-Addition für Pentacen) unter Ausbildung der Maximalzahl an Clar-Sextetten.^[193-194] Aufgrund der trans-artigen Konformation der Imidazolidinium-Gruppen ergeben sich für **10**²⁺, **11**²⁺ und **12**²⁺ chirale Moleküle, im Festkörper liegen diese als racemisches Gemisch vor (beide Enantiomere sind im Kristall enthalten).

Tabelle 3-17: Ausgewählte Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in $^\circ$, α -Diederwinkel (CNNC) zwischen den beiden Imidazolidinium-Einheiten; β -Winkel zwischen den Ebenen der beiden Kohlenstoffstellen des ehemaligen Diens im DA-Produkt) der DA-Produkte sowie von **bdmeua** und (**bdmeua**)(BF₄)₂.^[101] In Fällen mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle oder zwei Bindungen desselben Typs sind Durchschnittswerte angegeben.



Verbindung	a	b	c	d	e	f	g	α	β
bdmeua	1.416(1)	1.296(1)	1.396(1)	-	-	-	-	-	-
(bdmeua)(BF ₄) ₂	1.259(3)	1.399(2)	1.333(2)	-	-	-	-	-	-
9 (BF ₄) ₂	1.405(4)	1.365(3)	1.330(4)	1.470(3)	1.500(4)	-	-	81	-
10 (BF ₄) ₂	1.438(5)	1.391(6)	1.326(6)	1.554(6)	1.508(6)	1.514(6)	1.326(3)	73	129
							1.538(6)		
11 (BF ₄) ₂	1.447(2)	1.390(2)	1.325(2)	1.528(2)	1.504(2)	1.512(2)	1.401(2)	76	128
							1.426(2)		
12 (BF ₄) ₂	1.449(2)	1.391(2)	1.322(3)	1.525(2)	1.501(3)	1.513(3)	1.425(3)	82	125

Das Anthracenaddukt: Ein dynamisches Gleichgewicht

Die bisher beschriebenen Diels-Alder-Produkte stellen stabile und isolierbare Verbindungen dar. Demgegenüber zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von **bdmeua**²⁺ mit Anthracen das Vorliegen eines temperaturabhängigen Gleichgewichtes zwischen dem Dienophil, Anthracen und dem DA-Addukt **13**(BF₄)₂. Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des Gleichgewichtes (siehe Abbildung 3-84) bei variabler Temperatur in CD₃CN:CDCl₃ (1:1), ergibt sich bei Raumtemperatur ca. 32 % Umsetzung. Beim Heizen auf 55°C verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Edukte (ca. 9 % DA-Addukt) und beim Abkühlen auf -40°C verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des DA-Addukts (60 % DA-Addukt). Die entgegengesetzten Polaritäten der Dienophil- und Dien-Komponente könnten die Analyse des Gleichgewichtes im NMR teilweise beeinflussen, weshalb versucht wurde den Polaritätseinfluss durch ein Lösungsmittelgemisch aus CD₃CN:CDCl₃ (1:1) möglichst gering zu halten bzw. vollständige Löslichkeit beider Komponenten im untersuchten Temperaturbereich zu gewähren. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten ($K_{eq} = 22.9 \pm 2.8 \text{ M}^{-1}$ bei 25 °C, $119.8 \pm 14.7 \text{ M}^{-1}$ bei -40 °C und $4.1 \pm 0.5 \text{ M}^{-1}$ bei +55 °C) erfolgte aus der Integration und Quantifizierung im ¹H-NMR-Spektrum der Komponentensignale mit dem zugegebenen internen Standard (Hexamethylbenzol, 8.12 mM).

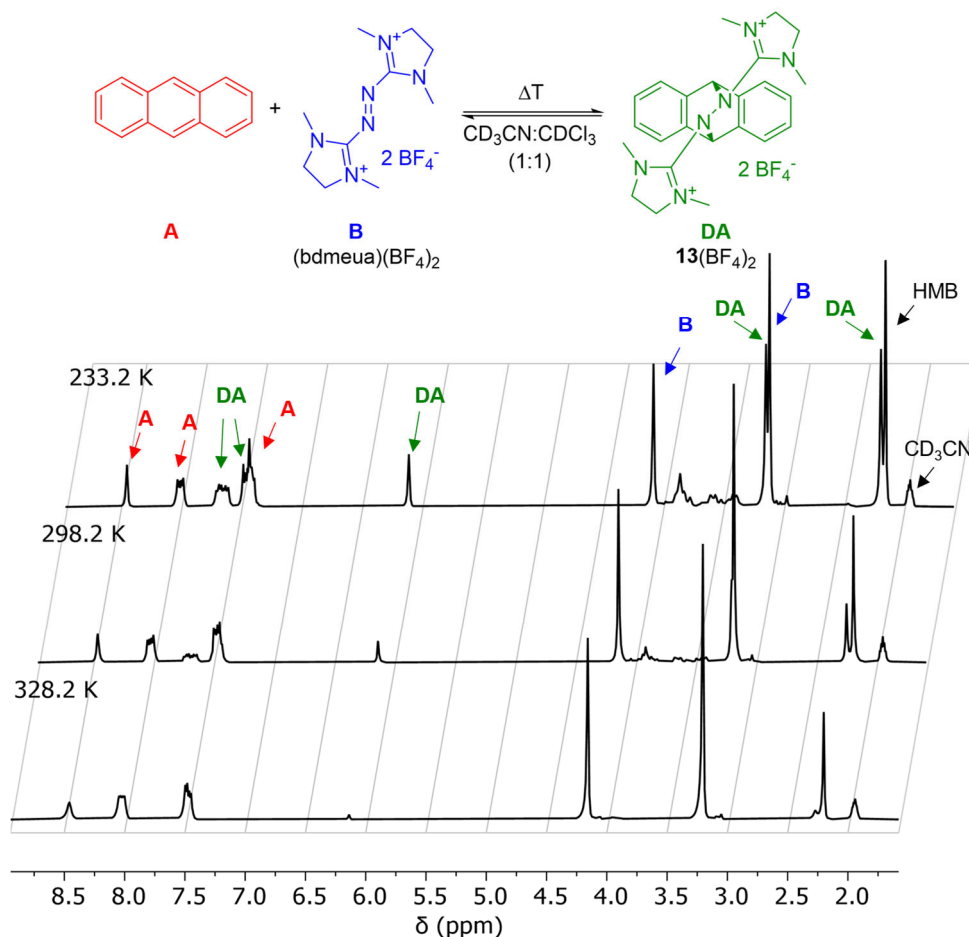


Abbildung 3-84: ¹H-NMR-Spektren (199.87 MHz, CD₃CN: CDCl₃ (1:1)) bei variabler Temperatur (Spektrenauswahl der Messreihe -40 bis +55 °C) aufgenommen für die Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Dienophil (**B**), Anthracen (**A**) und DA-Addukt (**13**(BF₄)₂).^[132] (HMB = Hexamethylbenzol, interner Standard)

Aus der NMR-spektroskopischen Speziation und Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der DA-Reaktion im Temperaturbereich von (-40 bis +55°C, elf Messpunkte) lassen sich die thermodynamischen Parameter der Reaktion ableiten (siehe Abbildung 3-85). Die sogenannte Van't-Hoff-Auftragung ($\ln(K_{eq})$ gegen T^{-1}) sollte linear sein, auf der Basis, dass Reaktionsenthalpie und -entropie temperaturunabhängig im betrachteten Temperaturbereich sind. Die Auftragung der aus der Speziation berechneten $\ln(K_{eq})$ gegen die reziproke Temperatur zeigt im Bereich tiefer Temperaturen (<25°C) keine lineare Abhängigkeit mehr. Stattdessen nehmen die $\ln(K_{eq})$ Werte kaum zu. Ebenso ist die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des DA-Produkts bei tiefen Temperaturen kaum stärker begünstigt. Es ist bekannt, dass ΔH und ΔS in einigen Fällen stark temperaturabhängig sind.^[195-197] Abweichungen vom linearen Verhalten können z.B. durch temperaturabhängige konformationelle Änderungen oder sekundäre Gleichgewichte, wie Löslichkeitsgleichgewichte bedingt sein.^[197] Analytische Ausdrücke zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit basieren normalerweise auf der Änderung der Wärmekapazität der Reaktion. In Fällen einer nicht-konstanten Reaktionsenthalpie, kann ein polynomialer Fit der Daten gemacht werden.^[196] Dementsprechend wurde versucht die thermodynamischen Daten durch Fit mit einer quadratischen Funktion ($\ln(K_{eq}) = a + b \frac{1}{T} + c \frac{1}{T^2}$) über den gesamten Temperaturbereich abzuleiten. Außerdem wurde versucht die thermodynamischen Daten aus dem Hochtemperaturbereich ($\geq 25^\circ\text{C}$) über einen linearen Fit zu erhalten. Es ist denkbar, dass die Löslichkeit der Gleichgewichtsteilnehmer bei tieferen Temperaturen in Verbindung mit den entsprechend hohen Stoffkonzentrationen im NMR-Experiment beeinträchtigt ist und damit zu einer Unterschätzung der Gleichgewichtskonstanten im Tieftemperaturbereich führt.

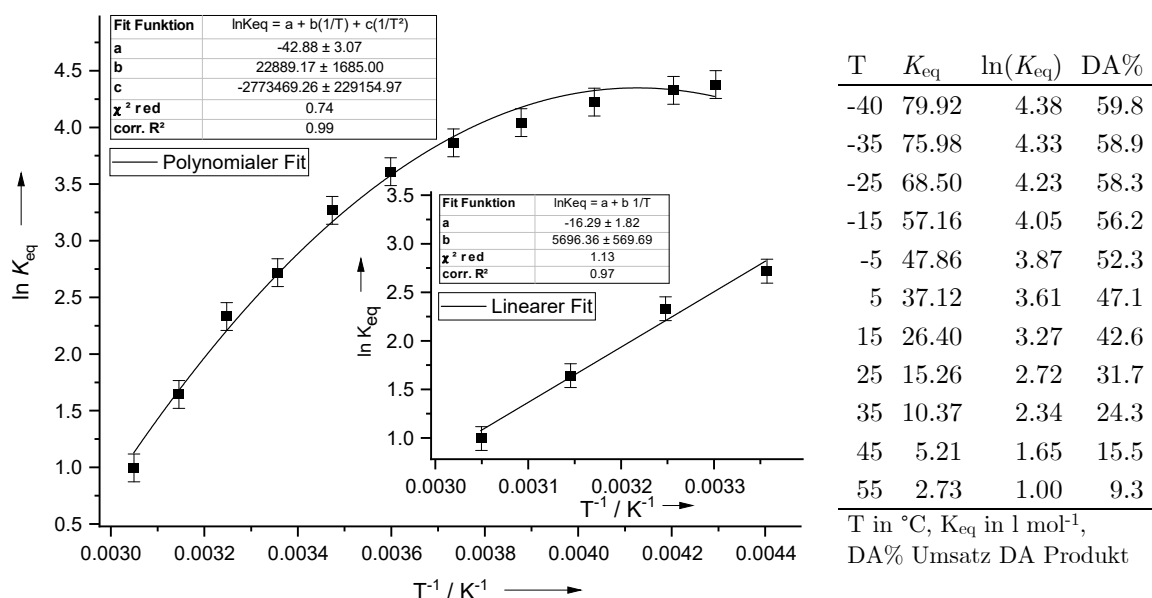


Abbildung 3-85: Van't-Hoff-Auftragung ($\ln(K_{eq})$ gegen T^{-1}) für das bei RT dynamische Gleichgewicht der DA-Reaktion zwischen Anthracen, (bdemeua)(BF₄)₂ und **13**(BF₄)₂.^[132] Die Abschätzung der thermodynamischen Daten erfolgte für den gesamten Temperaturbereich (40-55 °C) mit einer polynomialen Anpassung (quadratischer Fit) unter der Annahme einer nichtlinearen Van't-Hoff-Temperaturabhängigkeit. Für den höheren Temperaturbereich (25-55 °C), wurde eine lineare Anpassung vorgenommen. Ergebnisse der quadratischen Anpassung: $\Delta H(298 \text{ K}) = -35.6 \pm 19.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S(298 \text{ K}) = -97.1 \pm 33.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ergebnisse der linearen Anpassung: $\Delta H(298 \text{ K}) = -47 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S(298 \text{ K}) = -136 \pm 15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Das beobachtete dynamische Gleichgewicht ähnelt dem von Lehn *et al.* beschriebenen. Hierbei reagiert das neutrale Azo-Dienophil PTAD mit Anthracenderivaten ebenfalls in einer bei Raumtemperatur reversiblen Diels-Alder-Reaktion (siehe Kapitel 1.6).^[119] Dieses Verhalten ist besonders, da die meisten bekannten Retro-Diels-Alder-Reaktionen hohe Temperaturen benötigen.^[198-199] Die erhaltenen Ergebnisse stützen die Schlussfolgerungen von Lehn *et al.* nach denen Retro-DA-Reaktionen von Azo-Dienophilen bedingt durch die niedrigere CN-Einfachbindungsenergie gegenüber der CC-Bindungsenergie erleichtert ablaufen können. Lehn *et al.* erhalten aus der NMR-spektroskopischen Speziation bei variabler Temperatur (zwei Messpunkte(!), 25°C & 50°C) für die beschriebene Reaktion von PTAD mit Anthracen in CDCl₃ einen ΔH Wert von $-44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ΔS Wert von $-99 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Auch wenn die Vergleichbarkeit durch die unterschiedlichen Lösungsmittel beeinträchtigt sein könnte, zeigen die Ergebnisse, dass der Enthalpiebeitrag recht ähnlich zur DA-Reaktion von **bdmeua**²⁺ mit Anthracen ($\Delta H = -36/-47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vgl. Abbildung 3-85) ausfällt. Die Entropieänderung ist für PTAD jedoch geringer was wahrscheinlich in der fixierten cis-Präorientierung des Dienophils im Vergleich zu **bdmeua**²⁺ Dienophil begründet ist und somit insgesamt auch zu einer stärker exergonen Reaktion für PTAD führt.

DFT-Rechnungen der thermodynamischen Parameter der Reaktion von **bdmeua**²⁺ mit Anthracen zeigen zunächst eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. So erhält man in der Gasphase ($\Delta G = -49.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta H = -125.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B3LYP+D3/def2-TZVP) und unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten ($\Delta G = +30.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta H = -45.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B3LYP+D3/def2-TZVP+COSMO $\epsilon_r = 37.5$ für MeCN). Somit wird der Enthalpiebeitrag unter Berücksichtigung der Lösungsmittelkorrektur gut wiedergegeben, jedoch scheint die berechnete Entropieänderung fehlerbehaftet, wodurch die betrachtete Reaktion laut Rechnung endergonisch ist.

Theoretische Betrachtung des Reaktionsprofils mittels der DFT

Neben der theoretischen Betrachtung der Thermodynamik des Anthracen DA-Adduktes **13**(BF₄)₂ wurden auch die Reaktionen mit den zuvor erwähnten Dienen mittels DFT-Methoden untersucht (siehe Tabelle 3-18). Hierbei wurde für das Butadien-Derivat auch der Einfluss einer Berücksichtigung der Gegenionen, auf die thermodynamischen Parameter der Reaktion betrachtet. Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung der Lösungsmittelleffekte recht ähnliche Ergebnisse wie die Berücksichtigung der Gegenionen liefert, somit stellen die Rechnungen mit COSMO eine gute Näherung auch ohne Berücksichtigung der Gegenionen dar. Dies ist von Vorteil, da Strukturen mit Gegenionen/Salzen in der Frequenzberechnung meist problematisch sind, da sie oft mehrere Minimastrukturen auf der Potentialhyperfläche besitzen. Die Rechnung stützt das Ausbleiben der Diels-Alder-Reaktion mit Furan. Dennoch scheint die Entropieänderung in allen Fällen fehlerbehaftet (Überschätzung nach Rechnung), was eher endergonische/nur leicht exergonische Reaktion für die höheren Acene ergibt.

Tabelle 3-18: Berechnete ΔG - und ΔH -Werte (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die DA-Reaktionen (B3LYP+D3/def2-TZVP), mit und ohne Einbezug eines Lösungsmittelleffektes (COSMO, $\epsilon_r = 37.5$ für MeCN, als Single-Point-Rechnung auf die strukturoptimierten Moleküle). Für die Reaktion mit dem Butadien-Derivat wurden die Werte auch mit optimierten Strukturen unter Einbezug der BF_4^- -Anionen beim Dienophil und DA-Produkt berechnet (Molekülpositionen ausgehend von den Kristallstrukturen).

Dien	COSMO		Gasphase	
	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
E-2,3-dimethylbutadien	-75.4	-143.5	-112.4	-180.5
mit 2 BF_4^-	-72.5	-140.6	-78.8	-147.0
Z-2,3-dimethylbutadien	-82.5	-152.1	-119.7	-189.3
mit 2 BF_4^-	-79.6	-149.3	-86.1	-155.8
Furan	68.6	-3.8	42.3	-30.1
Cyclopentadien	-1.0	-75.6	-34.6	-109.3
Anthracen	30.7	-45.0	-49.9	-125.6
Tetracen	4.5	-71.1	-88.4	-164.0
Pentacen	-24.2	-99.7	-128.4	-203.9

Qualitative Informationen über die Reaktionskinetik können aus der Grenzorbitaltheorie (engl. frontier molecular orbital, kurz FMO-Theorie) abgeleitet werden.^[200-202] Nach der FMO-Theorie (die nur elektronische Wechselwirkungen zwischen HOMO/LUMO im geschwindigkeitsbestimmenden ÜGZ berücksichtigt) ist die Reaktionsgeschwindigkeit der DA-Reaktion proportional zur Wechselwirkungsenergie der HOMO- und LUMO-Orbitale von Dien und Dienophil.^[200-202] Die Wechselwirkungsenergie hängt vom Grad der günstigen Orbitalüberlappung (Überlappungsintegral) sowie von der Energiedifferenz zwischen den Grenzorbitalen ab.^[203-204] Für eine DA-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf sind das HOMO des nukleophilen Diens und das LUMO des elektrophilen Dienophils von Bedeutung. Unter der Annahme, dass die Orbitalüberlappung für eine bestimmte Reaktionsreihe ähnlich ist, hängt die Wechselwirkungsenergie nur von der HOMO-LUMO-Lücke ab. Daher wurde die HOMO-LUMO-Lücke zwischen dem Dienophil **bdmeua**²⁺ und den untersuchten Dienen mit und ohne Lösungsmittelleffekt (via COSMO) auf DFT-Basis verglichen (siehe Abbildung 3-86). Außerdem wurde zusätzlich der Einfluss einer Einbeziehung der BF_4^- -Anionen für die DA-Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien betrachtet (siehe Abbildung 3-86).

Erwartungsgemäß wurden für die elektronenreichen Diene höhere HOMO-Energien erhalten. Die Einbeziehung des Lösungsmittelleffekts für die ungeladenen Diene verändert die Grenzorbitalenergien nur geringfügig. Auf der anderen Seite erhöht die Einbeziehung des Lösungsmittelleffekts die HOMO- und LUMO-Energien des doppelt positiv geladenen Dienophils erheblich. Die LUMO-Energie des Dienophils liegt dann in einem Bereich, in dem eine Wechselwirkung mit dem HOMO des Diens für den Fall einer DA-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf erwartet wird. Interessanterweise zeigt die Einbeziehung der Anionen des Dienophils in den DFT-Rechnungen eine ähnliche Wirkung auf die Energie der Grenz-MOs. Der Einbezug des Lösungsmittelleffekts (COSMO) für diese Salze erhöht die HOMO- und LUMO-Energien erneut, aber nur geringfügig. Daher kann die optimierte Struktur von **bdmeua**²⁺ mit COSMO Einbezug als gute Näherung betrachtet werden. Qualitativ tritt die Entfärbung der Reaktionslösung für Cyclopentadien schneller ein als für das Butadienderivat. Diese Beobachtung kann im Rahmen der FMO-Theorie durch eine kleinere HOMO-LUMO-

Lücke (Dien/Dienophil) erklärt werden und lässt sich in Einklang mit den gezeigten Ergebnissen der grundlegenden theoretischen Analyse bringen. Außerdem würde man erwarten, dass die Rate mit der Größe des Acens (aufgrund des zunehmenden Elektronenreichtums) zunimmt. Für das am besten lösliche Acen in dieser Reihe, dem Anthracen, ist die Rate wohl relativ hoch, da das Gleichgewicht schnell (<5 min) auf Temperaturänderungen reagiert. Man würde jedoch erwarten, dass die Reaktionen mit den größeren Acenen noch schneller ablaufen. Hier ist sicherlich deren schlechte Löslichkeit ein begrenzender Faktor.

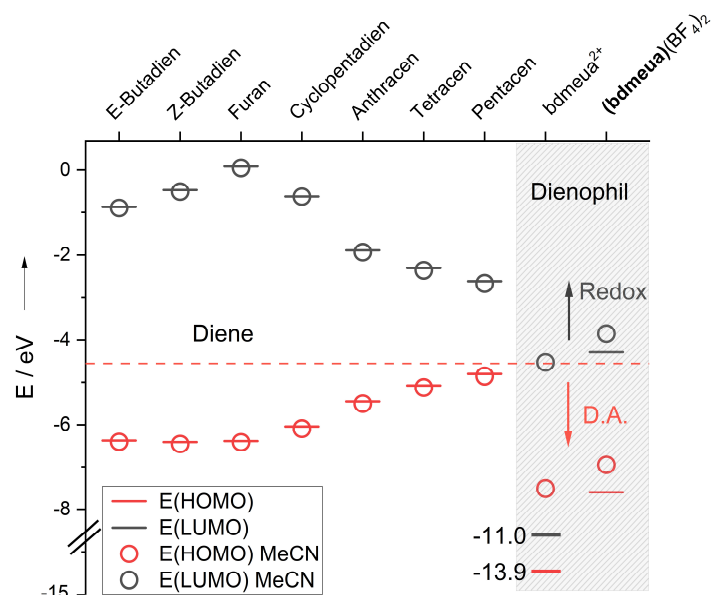


Abbildung 3-86: HOMO- und LUMO-Energien (B3LYP+D3/def2-TZVP) des verwendeten Dienophils bdmeua^{2+} und der Diene mit und ohne Einbezug eines Lösungsmittelleffekts (via COMSO, $\epsilon_r = 37.5$ für MeCN).^[132] Der Einfluss der beiden BF_4^- -Anionen auf die Orbitalenergien des Dienophils wurde ebenfalls betrachtet (bdmeua^{2+} vs. $(\text{bdmeua})(\text{BF}_4)_2$). Man beachte, dass Butadien für 2,3-Dimethylbutadien steht.

Ein weiterer Punkt ist die Konkurrenz zwischen der Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion und einem Elektronenübertragungsweg (Redoxreaktion, (vgl. Abbildung 3-86)). Je elektronenreicher die Diene sind und je stabiler deren gebildet oxidierte Form ist, desto eher wird ein Elektronentransfer begünstigt sein. Umgekehrt je elektronenärmer die Harnstoffazine sind, desto stärkere Oxidationsmittel stellen die entsprechenden abgeleiteten dikationischen Azo-Dienophile dar. Der konkurrierende Redoxreaktionsweg wird sicherlich auch durch das Lösungsmittel beeinflusst, da die Orbitalenergien des dikationischen Dienophils stark von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst sind.

Die Details der theoretischen Betrachtung und die Ergebnisse der präparativen Umsetzung von 2^{2+} , 4^{2+} , 5^{2+} , 7^{2+} (Verbindungsübersicht siehe Abbildung 3-87) mit elektronenreichen Dienen (2,3-Dimethylbutadien, Pentacen und für 7^{2+} auch Tetracen) sind im weiterführenden Teil aufgeführt.^{vi} Zusammenfassend lässt sich hierbei feststellen das auch diese Reaktivität in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion analog zu bdmeua^{2+} zeigen. Die Bildung der jeweiligen Addukte

^{vi} Die Herstellung und Isolierung der zweifach oxidierten Formen der Harnstoffazinderivate **1**, **2**, **4**, **5**, **7** mit NOBF_4 wurden bereits in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben.

konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Für die Umsetzung von 4^{2+} mit Dimethylbutadien ($20(\text{BF}_4)_2$) gelang zudem der strukturelle Nachweis. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass das elektronenreichere Dienophil 2^{2+} nur noch sehr langsam mit Dimethylbutadien reagiert und mit Pentacen keine Reaktivität mehr aufweist. Das elektronenärmste Derivat in der Reihe 4^{2+} zeigt dagegen Reaktivität mit Dimethylbutadien und Pentacen. Im Gegensatz zu den Addukten von bdmuea^{2+} lassen sich die Acenaddukte von 4^{2+} , 5^{2+} , 7^{2+} präparativ teilweise nur schwer rein isolieren. Es ist anzunehmen, dass gerade bei den elektronenärmeren Derivaten 4^{2+} , 5^{2+} , 7^{2+} teilweise Redoxprozesse in Konkurrenz zur DA-Reaktion eintreten, die zur Bildung weiterer undefinierbarer Produkte führen.

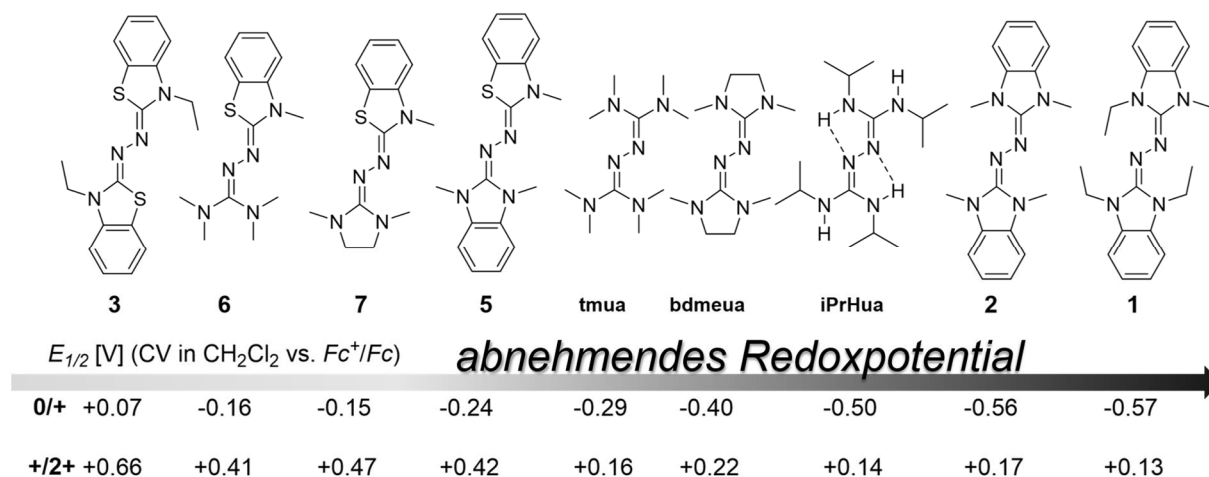


Abbildung 3-87: Übersicht der cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentiale ($E_{1/2}$ -Werte) der untersuchten Harnstoffazinderivate sowie bereits bekannter Vertreter.^[95] Geordnet nach abnehmendem Redoxpotential des ersten Redoxprozesses. Für das analoge N-Methylierte Derivat von **3** welches Verbindung **4** darstellt, wurde kein CV gemessen; es ist davon auszugehen, dass die Redox Eigenschaften analog sind.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die zweifach oxidierten Formen der Harnstoffazine als ionische Azo-Dienophile in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit elektronenreichen Dienen zu DA-Addukten reagieren. Dabei wird die zweifach positive Ladung der Azo-Dienophile, welche in den äußeren Imidazolidiniumeinheiten stabilisiert ist, auf das Addukt übertragen.

Für das Dienophil bdmuea^{2+} , welches sich vom Redoxpotential in der Mitte der untersuchten Derivate einordnen lässt, konnten Addukte mit Dimethylbutadien, Cyclopentadien, Tetracen und Pentacen leicht in größeren Mengen isoliert werden. Die Adduktbildung tritt bereits bei Raumtemperatur ein. Es ist anzunehmen, dass die Produkte eine gewisse thermische Stabilität aufweisen und das Gleichgewicht weit auf der Adduktseite liegt. Die temperaturabhängige Untersuchung des Pentacen Diels-Alder Produktes im NMR zeigt bis 80°C keine Anzeichen für eine Retro-Diels-Alder-Reaktion. Für die Umsetzung mit Anthracen wurde dagegen das Vorliegen eines bei Raumtemperatur reversibles Diels-Alder-Gleichgewicht gefunden.

Außerdem zeigen Untersuchungen, dass auch die weiteren zweifach oxidierten Harnstoffazine und schwefelsubstituierten Derivate 2^{2+} , 4^{2+} , 5^{2+} , 7^{2+} als Azo-Dienophile analog zu bdmuea^{2+} reagieren.

3.3.2 Reaktivität der ionischen DA-Addukte und Spaltung der NN-Bindung

Mit der Darstellung der dikationischen Diels-Alder-Produkte stellte sich auch die Frage nach deren Reaktivität, insbesondere die Spaltung der geschwächten N–N-Brücke stellt ein interessantes Gedankenexperiment dar. Daraus resultierend erwartet man die Bildung entsprechender elektronenreicher bisguanidino Acen- und Diensysteme. Die synthetisch anderweitige wohl nur schwer zugänglich sind. In Verbindung mit der vorgelagerten Diels-Alder-Reaktion könnte dies eine elegante Route zur Einführung von Guanidinogruppen in höhere Acene darstellen. Gleichzeitig ist es erstrebenswert den Einfluss der Guanidinogruppen auf ein schon sehr elektronenreiches Acengerüst (und auf die elektronische Struktur) wie das des Pentacens experimentell zu studieren.

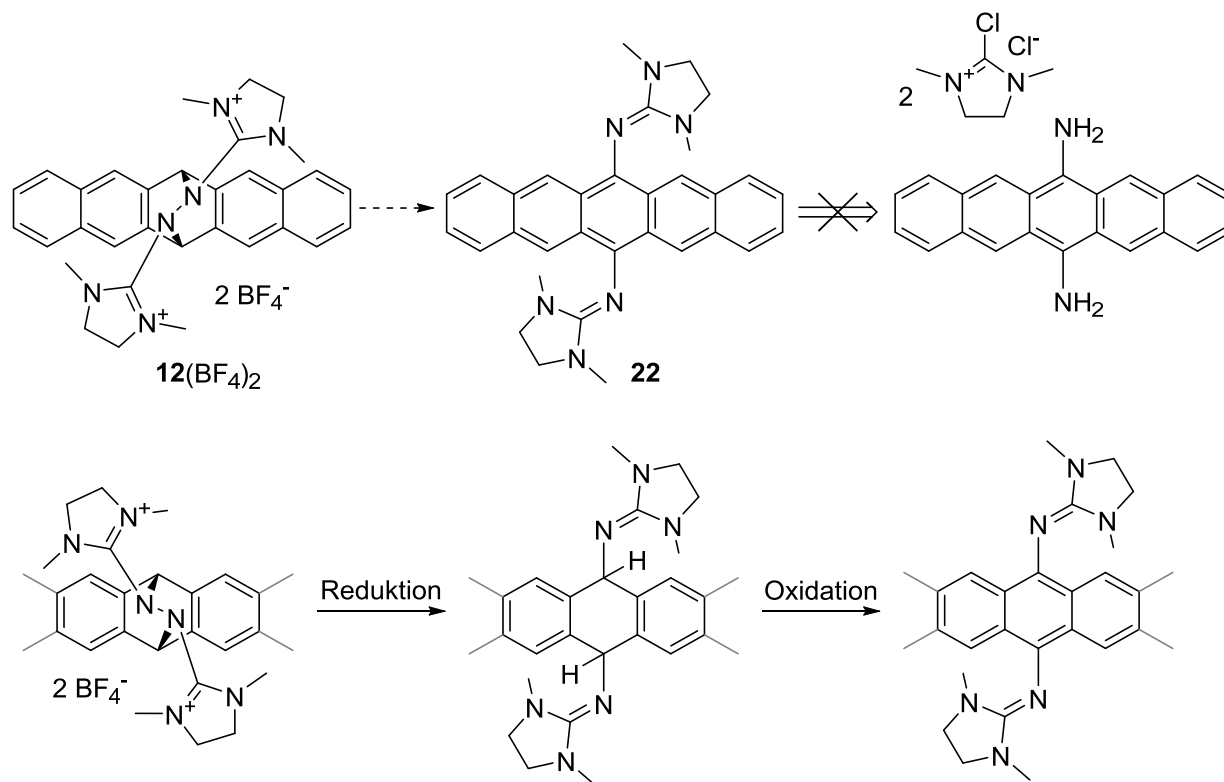
3.3.2.1 6,13-Bisguanidinopentacen

Redoxverhalten der DA-Addukte und Überlegungen zur NN-Bindungsspaltung

In der Reihe der Acene wurde zunächst das Pentacenderivat **12**(BF₄) ausgewählt, da es im Vergleich zum Tetracen- und dem Anthracenderivat (dynamische Gleichgewichtsreaktion) die höchste Stabilität besitzt und sich leicht in größeren Mengen darstellen lässt. Entsprechende stark elektronenreiche Pentacenderivate sind aufgrund des schon sehr elektronenreichen Pentacen-Gerüsts selbst, sowie aufgrund der damit verbunden hohen Reaktivität und schwierigen synthetischen Darstellung rar.^[205] Gleichzeitig besteht ein allgemeines Interesse im Bereich der Materialchemie darin, die schlechte Löslichkeit von Pentacenen zu erhöhen und eine erhöhte Stabilität in Lösung gegenüber Licht und Sauerstoff zu erreichen.^[206-207] Im Hinblick auf elektronenreiche Acene konnten Ito *et al.* sekundäre Amine in 6,13-Position von Pentacen sowie an den reaktiven Positionen in Tetracen einführen,^[147-149] weiterhin sind auch entsprechende Anthracen-Derivate bekannt.^[208-209] Dies gelang unter anderem über die TiCl₄ medierte Kondensation von Ketonen (Chinonen) und Aminen oder über Pd-katalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung der dihalogenierten Acene.^[147-149] Die entsprechenden Diamino-Acenderivate stellen elektronenreichere Acensysteme dar, die eine verbesserte Löslichkeit zeigen und konformationsbedingt den Übergang der Redox Eigenschaften von einem zweistufigen Redoxsystem hin zu einem einstufigen Redoxsystem darstellen (siehe Kapitel 1.7).^[147-149,208-209] Gleichzeitig ist deren mehrstufige Synthese allerdings recht aufwändig und die Stabilität der Verbindungen nur bedingt gegeben, so führt die Umsetzung der Pentacenderivate mit starken Säuren (HCl_{aq} oder Trifluoressigsäure) zu Hydrolyse unter Bildung von Pentacenchinon.^[205] Entsprechende Guanidinoderivate könnten eine höhere Stabilität als die Aminoderivate, bei gleichzeitig höherem Elektronenreichtum, aufweisen. Weiterhin stellen Guanidine stärkere Basen als Amine dar, was zusätzlich die Löslichkeit in polar protischen Lösungsmitteln und damit die Prozessierbarkeit verbessern könnte.

Retrosynthetisch betrachtet würde man wohl zur Darstellung des in Schema 3-24 gezeigten Bisguanidinopentacens **22**, die Umsetzung des entsprechenden Diamino-Pentacens mit dem aktivierten Harnstoff in Erwägung ziehen. In der Literatur gibt es allerdings keine Hinweise zur Synthese des entsprechenden Diamino-Pentacens,^[205] dies ist wahrscheinlich auf dessen hohen Elektronenreichtum und der daraus resultierenden Instabilität zurückzuführen.

Auf den ersten Blick erscheint die reduktive Spaltung der N–N-Bindung im Diels-Alder Produkt **12**(BF₄)₂ und die anschließende Oxidation des Dihydroderivats zur Rearomatisierung, ein möglicher synthetischer Weg zur Darstellung des bisguanidinosubstituierten Pentacens (siehe Schema 3-24).



Schema 3-24: Überlegungen zur Darstellung von bisguanidinosubstituierter Pentacene am Beispiel von **22** ausgehend vom dikationischen Diels-Alder Produkt **12**(BF₄).

In der Literatur werden mehrere Methoden zur Spaltung von Azinen und Hydrazonen beschrieben. So wird beispielsweise SmI₂ als starkes Reduktionsmittel häufig für diese Umwandlung verwendet und hat Anwendung bei der Synthese von pharmazeutisch relevanten chiralen 1,4-Diaminen gefunden, bei denen die N–N-Bindung ebenfalls durch eine Hetero-DA Reaktion eines Azo-Dienophils eingeführt und anschließend durch SmI₂ in Gegenwart von Methanol gespalten wird.^[115,210-211] Andere Methoden beschreiben die reduktive Spaltung unter Nutzung von BH₃-THF-Addukt.^[212] Darüber hinaus werden heterogene Reaktionen, wie die reduktive Spaltung von N–N-Bindungen durch katalytische Hydrierung über Raney-Nickel, Platin (PtO₂) oder Palladium (Pd/C) bei hohen Drücken in saurem Medium beschrieben, oder sogar bei extremeren Bedingungen, wie Natrium in flüssigem Ammoniak.^[213-215]

Letztlich führten im betrachteten Fall der Spaltung der N–N-Bindung in **12**(BF₄)₂ weder Reaktionen mit SmI₂ in THF/MeOH, BH₃-THF, Superhydrid^[216] (LiEt₃BH) noch die katalytische Hydrierung mit einem Pd/C-Katalysator bei 3.4 bar in Methanol-d₄ zum gewünschten Produkt. Reaktionen in Gegenwart von starken Reduktionsmitteln führten zur Ausfällung eines schwarz-violetten Feststoffs, der durch EI-Massenspektrometrie als Pentacene identifiziert wurde. Dessen Bildung ist wahrscheinlich in der Reduktion des Dienophils und dem verbundenen DA-Gleichgewicht begründet.

Dies wird durch die cyclovoltammetrische Untersuchung der Diels-Alder-Produkte **9**(BF₄)₂ (Dimethylbutadien-**bdmeua**²⁺-Addukt) und **12**(BF₄)₂ (Pentacen-**bdmeua**²⁺-Addukt) gestützt (siehe Abbildung 3-88). Für **9**(BF₄)₂ beobachtet man bei niedrigem Potential (ca. -2 V vs. Fc⁺/Fc) einen irreversiblen Reduktionsprozess von dem zunächst angenommen wurde, dass es sich um die reduktive Spaltung der N–N-Bindung handelt. Diese sollte irreversibel sein, da mit der Spaltung und dem Auseinanderbewegen der Guanidinosubstituenten eine große räumliche Änderung einhergehen sollte. Die genauere Betrachtung des aufgenommenen Cyclovoltammogramms des Pentacenderivats **12**(BF₄)₂ (siehe Abbildung 3-88) zeigt ebenfalls bei niedrigem Potential (ca. -2 V) einen irreversiblen Reduktionsprozess, jedoch lassen sich in oxidativer Richtung zwei aufeinanderfolgende Oxidationsprozesse erkennen, die bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten teilweise reversibel sind.

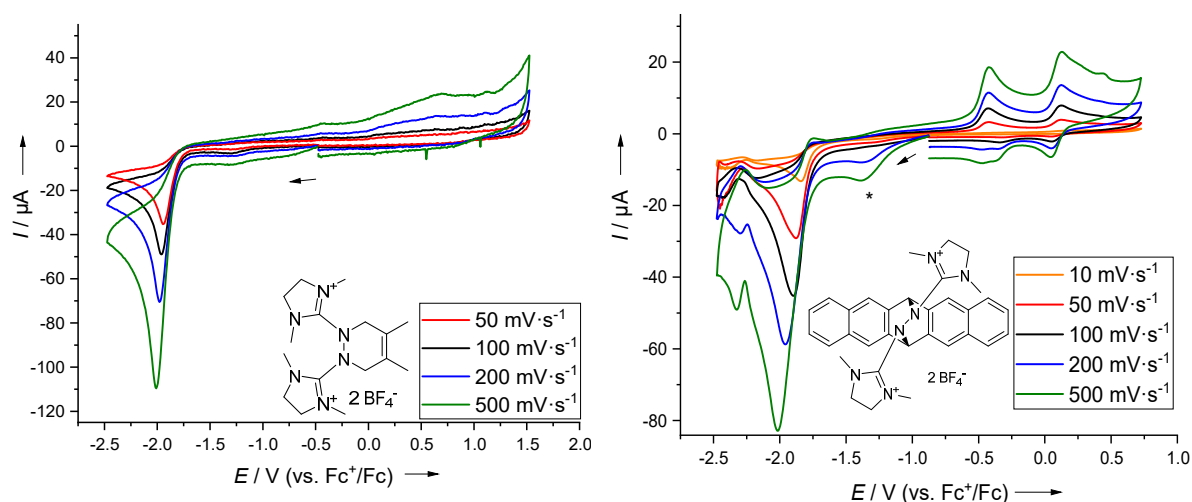
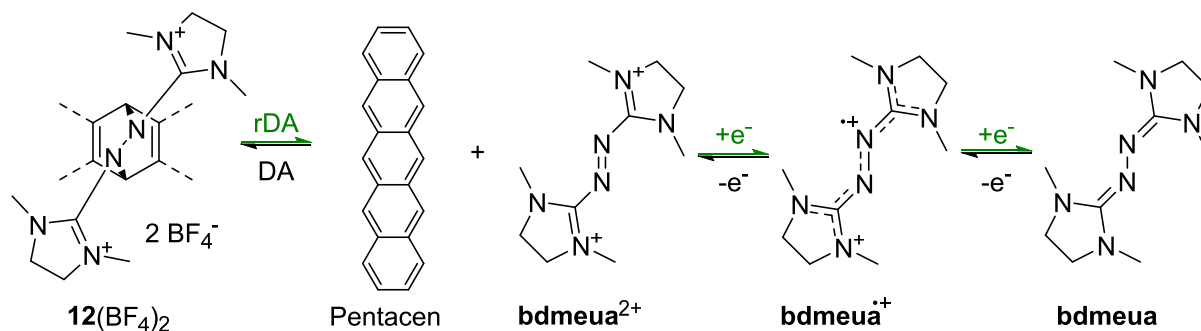


Abbildung 3-88: Cyclovoltammetrische Untersuchung der Diels-Alder Produkte **9**(BF₄)₂ (links) und **12**(BF₄)₂ (rechts) in MeCN bei variabler Vorschubgeschwindigkeit in reduktiver Richtung.^[132] Das mit einem Sternchen markierte Signal ist auf die O₂-Reduktion zurückzuführen.

Abbildung 3-89 zeigt einen Vergleich der Cyclovoltammogramme von **bdmeua** und **12**(BF₄)₂ (zwei konsekutive Scans in Oxidationsrichtung). Es ist zu erkennen, dass die bei hohem Potential beobachteten Signale gut mit denen von **bdmeua** übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass das der DA-Reaktion vorgelagerte Redoxgleichgewicht des Dienophils in Reduktionsrichtung zur zweistufigen Reduktion von **bdmeua**²⁺ führt und damit gleichzeitig die Retro-Diels-Alder-Reaktion induziert (siehe Schema 3-25).



Schema 3-25: Erläuterung zu den im CV beobachteten Prozessen. Die (reduktionsinduzierte) Retro-Diels-Alder Reaktion wird durch das vorgelagerte Redoxgleichgewicht des dikationischen Dienophils bedingt.

Somit lässt sich nach der bei niedrigem Potential stattfindenden Reduktion, in Oxidationsrichtung die zweifache Reoxidation von **bdmeua** beobachten und bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten auch dessen Reduktion. Letzteres steht in Konkurrenz zur homogenen Diels-Alder-Reaktion der zweifach oxidierten Form (**bdmeua**²⁺) mit dem Dien, weshalb die Reduktionssignale des Dienophils bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten wahrscheinlich nicht mehr zu erkennen sind. Das sehr niedrige Potential für die Reduktion des Dienophils ist wahrscheinlich durch die hohe Stabilität des DA-Produktes bedingt, gleichbedeutend damit, dass das Gleichgewicht der DA-Reaktion stark auf der Seite des Adduktes liegt. Sicherlich ist die Stabilität des Dimethylbutadien- und des Pentacenadduktes unterschiedlich. Es ist jedoch unklar, warum im CV-Experiment des Dimethylbutadien-Adduktes keine Redoxvorgänge von **bdmeua** beobachtet werden. Möglicherweise finden hier weitere homogene chemische Prozesse statt. Eventuell sind auch die Löslichkeitsunterschiede zwischen Dimethylbutadien und Pentacen ausschlaggebend oder die Stabilitätsunterschiede der DA-Gleichgewichte.

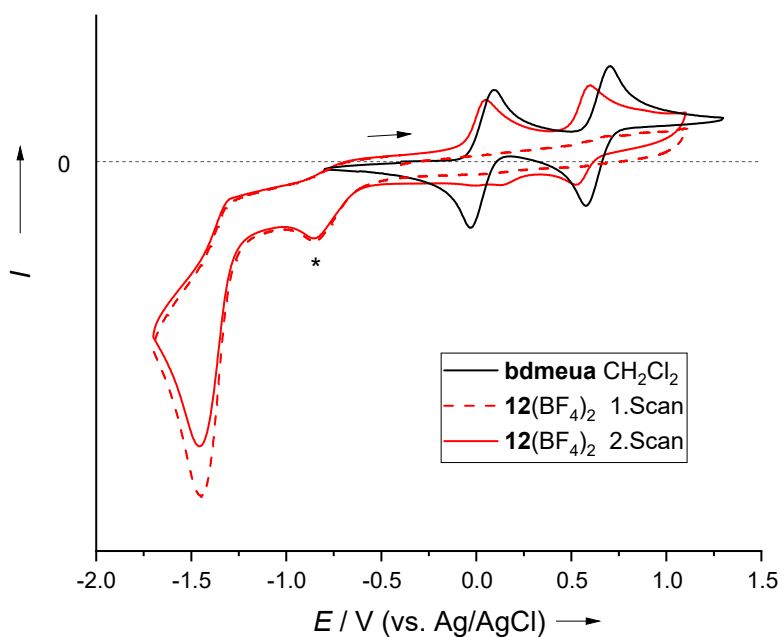
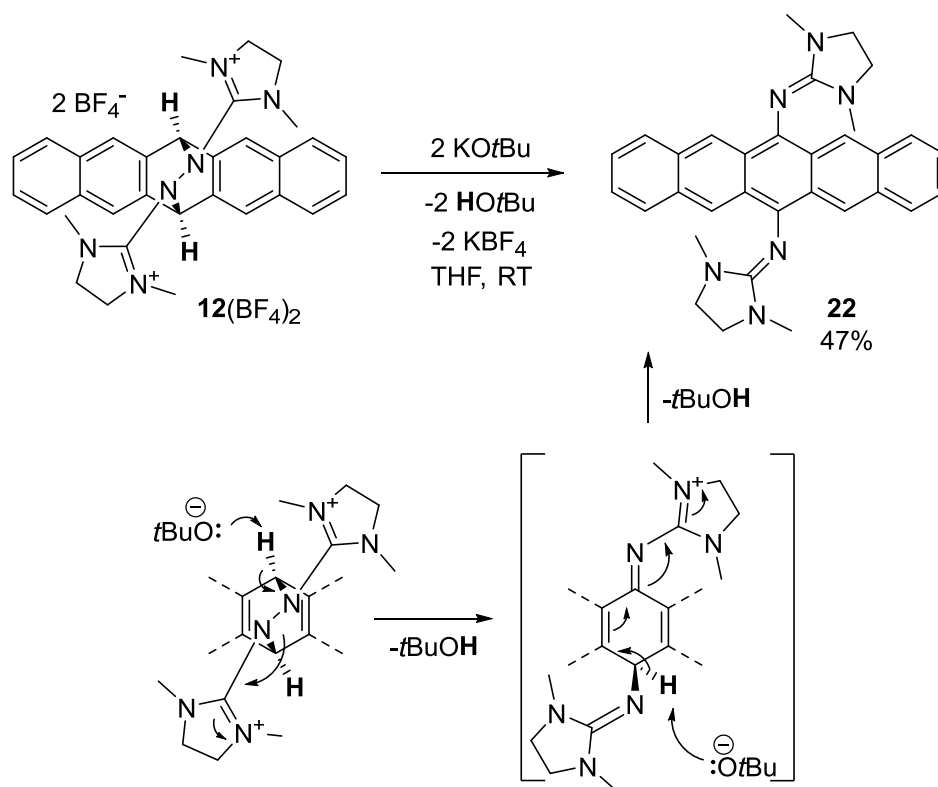


Abbildung 3-89: Vergleich der aufgenommenen Cyclovoltammogramme für das DA-Produkt **12**(BF₄)₂ in MeCN in oxidativer Richtung (zwei aufeinanderfolgende Scans) und neutralem **bdmeua** in CH₂Cl₂ (0.1 M ⁿBu₄NPF₆, Ag/AgCl-Referenzelektrode, gemessen 100 mV·s⁻¹, Spektren skaliert).^[132] Das mit einem Sternchen markierte Signal ist auf die O₂-Reduktion zurückzuführen.

Aus den Ergebnissen der CV-Experimente und den präparativen Beobachtungen kann somit geschlossen werden, dass die Spaltung der N–N-Bindung mit Reduktionsmitteln nicht zum gewünschten Ziel führt, sondern die Retro-Diels-Alder-Reaktion des Adduktes bedingt.

Baseninduzierte NN-Bindungsspaltung

Bei der Betrachtung der Molekülstruktur von **12**(BF₄)₂ fällt auf, dass das Molekül mit der zentralen N–N-Bindung und den CH-Brückenprotonen sowie den geladenen Imidazolidiniumresten eine Art Solbruchstelle besitzt. Wobei man den Bruch der N–N-Bindung eventuell über eine Deprotonierung der Brücken-C-Atome induzieren könnte (siehe Schema 3-26). Mechanistisch könnten die erste Deprotonierung und die Spaltung der N–N-Bindung konzertiert verlaufen. Ein entsprechendes Carbanion am Brückenkohlenstoff könnte durch die freien Elektronenpaare des benachbarten Stickstoffs instabil sein. Die zweite Deprotonierung welche zur Rearomatisierung des Pentacensgerüsts führt, könnte entweder über die eingesetzte Base oder intramolekular über den benachbarten Guanidinsubstituenten erfolgen. Die betrachteten CH-Protonen sollten durch den –I-Effekt der benachbarten Stickstoffatome vergleichsweise acide sein. Gleichbedeutend sollte man eine mittelstarke Base verwenden, die genügend sterischen Anspruch besitzt, dass diese nicht nukleophil am positivierten Kohlenstoff der kationischen Imidazolidiniumreste angreift,^[217] oder Nebenreaktionen durch Deprotonierung der CH₂-Gruppen des Henkels der Imidazolidiniumreste oder mit den BF₄-Anionen hervorruft. Weiterhin dürfen Base und deren konjugierte Säure nicht als Reduktionsmittel agieren. Als Base wurde deshalb Kalium-tert-butanolat (KO*t*Bu) gewählt.



Schema 3-26: Baseninduzierte Spaltung der N–N-Bindung des Diels-Alder-Produktes **12**(BF₄)₂ zur Bildung des 6,13-bisguanidino-funktionalisierten Pentacens **22**.^[132] Mechanistischer Vorschlag zur Bildungsreaktion. Die zweite Deprotonierung könnte auch intramolekular durch das benachbarte Guanidin verlaufen.

12(BF₄)₂ wurde mit festem KO*t*Bu (2 Äq.) gemischt und bei Raumtemperatur mit THF versetzt. Die farblose Suspension bildete nach kurzer Zeit eine grüne Suspension. Die massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsüberstandes (HR-ESI⁺-MS) zeigt ein Signal bei einem *m/z* für **22**⁺ (*m/z* ber. 500.2689, gef. 500.2684 (100%)). Ebenso zeigt die

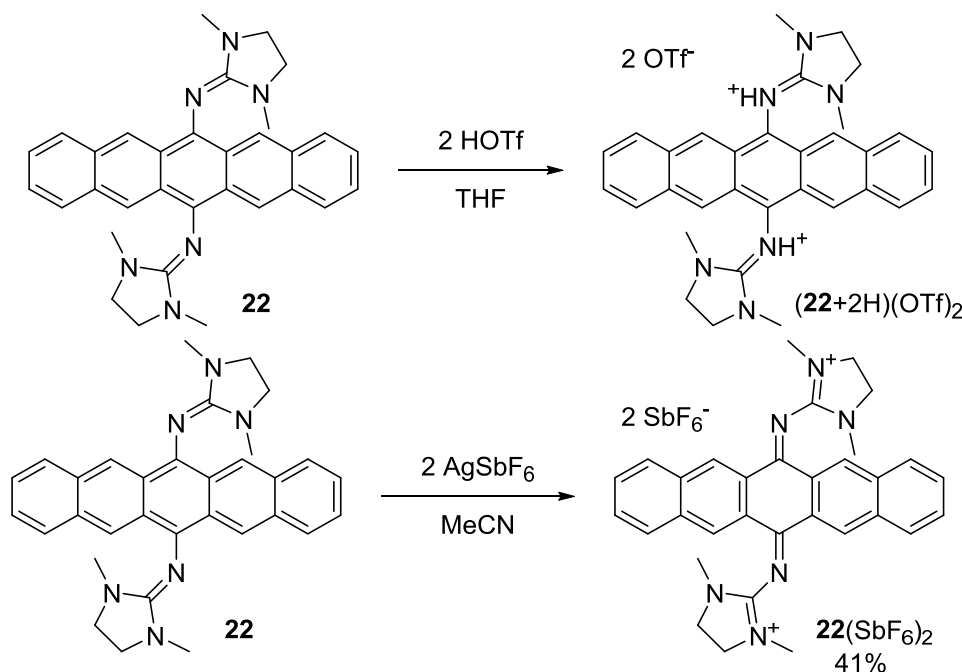
massenspektrometrische Untersuchung des Rückstandes ein Signal bei einem m/z entsprechend für $(\mathbf{22}+\text{H})^+$ (m/z ber. 501.2761, gef. 501.2762 (100%)) Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab einen grünen Feststoff, welcher nur geringe Löslichkeit in allen Standard-Lösungsmitteln besitzt. Bedingt durch die geringe Löslichkeit konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale der Zielverbindung beobachtet werden. Die Elementaranalyse des Rohproduktes zeigte größere Abweichungen, die auf KBF_4 als Verunreinigung schließen ließen. Entsprechend konnten im IR-Spektrum auch Schwingungen des BF_4 -Anions gefunden werden. Daraufhin wurde das Rohprodukt mehrmals wässrig aufgearbeitet. Obwohl Guanidine im Allgemeinen starke Basen darstellen, wurde Verbindung **22** von Wasser nicht protoniert, was auf eine geringere Basizität hindeutet.

Um die Bildung des schwerlöslichen KBF_4 zu umgehen, wurde daraufhin versucht die Spaltungsreaktion mit $\text{LiO}t\text{Bu}$ durchzuführen, was zur Bildung des besser löslichen LiBF_4 führen sollte. Jedoch kam es augenscheinlich zu keiner Reaktion. Eventuell spielt die Ausfällung von KBF_4 als Triebkraft für die Reaktion eine entscheidende Rolle. Mit stärkeren Basen wie $n\text{BuLi}$ und Lithiumdiisopropylamid (LDA) konnte die Bildung von **22** zwar massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch scheint es zur Bildung eines Reaktionsgemisch mit weiteren Nebenprodukten zu kommen, die wahrscheinlich der Unselektivität der stärkeren Basen geschuldet ist. Eine Aufreinigung der Reaktionsgemische blieb hierbei erfolglos. Somit stellt die Verwendung von $\text{KO}t\text{Bu}$ als Base die geeignetste Methode dar.

Protonierung und Oxidation von 6,13-Bisguanidinopentacen

Bedingt durch die geringe Löslichkeit von **22** konnten keine Kristalle für eine strukturanalytische Untersuchung erhalten werden. Der strukturelle Nachweis gelang aber indirekt über die Umsetzung von **22** mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf) in MeCN, was zur Bildung des protonierten Produktes $(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$ führt (Schema 3-27). Bei der Zugabe von HOTf ergibt sich aus der grünen Suspension von **22** eine blaue Lösung, aus der durch Lagern bei -18°C magentafarbene Kristalle erhalten werden konnten (Kristallstruktur siehe Abbildung 3-90; Bindungsparameter in Tabelle 3-19).

Außerdem zeigte die cyclovoltammetrische Untersuchung von **22** in CH_2Cl_2 (siehe Abbildung 3-91) das Vorhandensein eines quasi-reversiblen Redoxvorgangs bei $E_{1/2} = -0.65\text{ V}$ ($E_{\text{Ox}} = -0.56\text{ V}$, $E_{\text{Red}} = -0.73\text{ V}$, $\Delta E = 170\text{ mV}$). Zum Vergleich, das ebenfalls elektronenreiche 6,13-bis(N,N-dianisylamino)pentacen besitzt einen quasi-reversiblen Zwei-Elektronen-Redoxprozess bei $E_{1/2} = -0.05\text{ V}$ (vs. $\text{Fc}^{+/0}$ in MeCN).^[147] Der hohe Elektronenreichtum der Guanidinosubstituenten führt also zu einem niedrigeren Redoxpotential unter Erhalt der Reversibilität des Redoxprozesses. Dementsprechend wurde **22** präparativ mit AgSbF_6 (2 Äq) in MeCN oxidiert, wobei nach Abtrennung des entstandenen Silbers eine gelb gefärbte Lösung erhalten wird (Schema 3-27). Die Strukturanalyse der aus der Lösung erhaltenen Kristalle zeigt die Bildung des zweifach oxidierten Bisguanidinopentacens $\mathbf{22}(\text{SbF}_6)_2$ (Kristallstruktur siehe Abbildung 3-90; Bindungsparameter in Tabelle 3-19).



Schema 3-27: Protonierungs- und Oxidationsexperimente zur Darstellung von $(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$ und $\mathbf{22}(\text{SbF}_6)_2$.

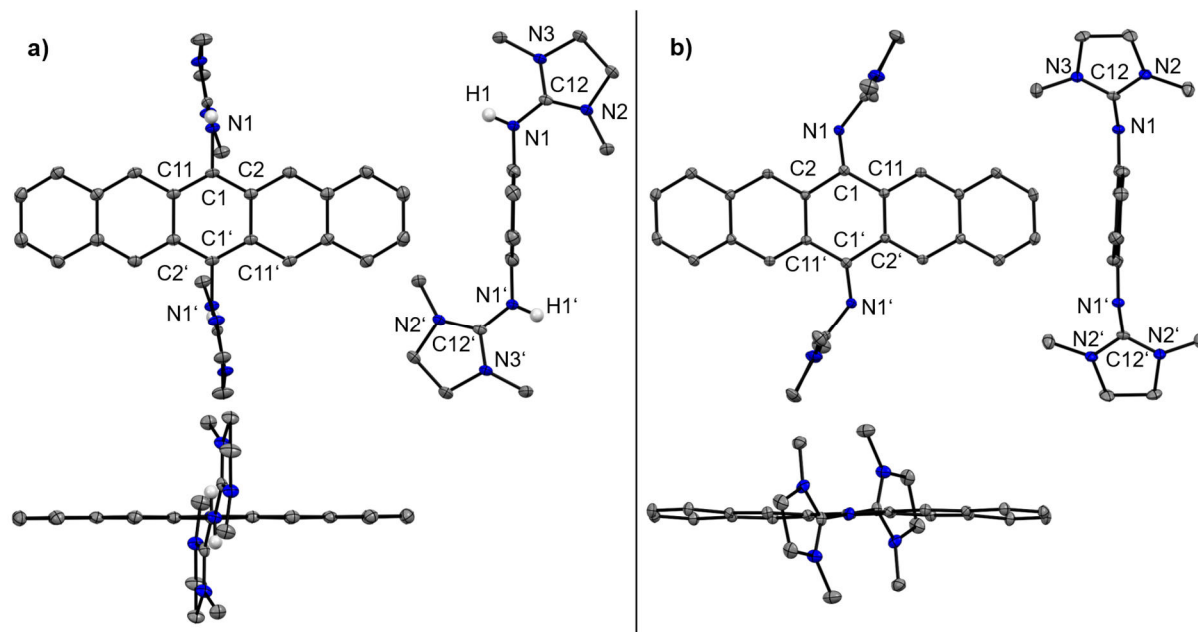
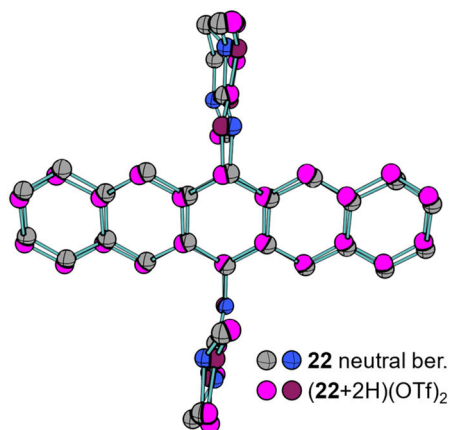


Abbildung 3-90: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$ (a) und $\mathbf{22}(\text{SbF}_6)_2$ (b) aus verschiedenen Perspektiven (Anionen nicht gezeigt, im Fall von $(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$ wurde kokristallisiertes MeCN ebenfalls ausgeblendet).^[132] An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Farbcode: N-blau, C-grau, H-weiß. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 3-19 gegeben.

Tabelle 3-19: Vergleich ausgewählter experimenteller Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °, Kristallstrukturen siehe Abbildung 3-90) des protonierten und oxidierten Bisguanidino-Pentacens $\mathbf{22}$, zusammen mit den Parametern des berechneten neutralen Moleküls $\mathbf{22}$ (B3LYP+D3/def2-TZVP). Die inkludierte Abbildung zeigt die Überlagerung der Molekülstrukturen des berechneten Moleküls $\mathbf{22}$ und der erhaltenen Kristallstruktur von $(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$.

Parameter	$\mathbf{22}$ ber.	$(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$	$\mathbf{22}(\text{SbF}_6)_2$
d(N1-C1)	1.391	1.435(2)	1.284(2)
d(N1-C12)	1.277	1.334(2)	1.348(2)
d(N2-C12)	1.391	1.330(2)	1.332(2)
d(N3-C12)	1.390	1.343(2)	1.320(3)
d(C1-C2)	1.413	1.404(2)	1.481(3)
d(C1-C11)	1.414	1.403(2)	1.472(3)
d(C2-C11')	1.450	1.450(2)	1.431(2)
d(C11-C2')	1.454	1.450(2)	1.431(2)
$\angle(\text{C1-N1-C12})$	126.4	126.5(2)	135.1(2)
$\angle(\text{C11-C1-N1})$	119.4	118.2(2)	126.4(2)
$\angle(\text{C11-C1-N1-C12})$	77.1	79.8(2)	6.2(2)
$\angle(\text{C1-N1-C12-N2})$	1.9	13.5(2)	95.4(2)



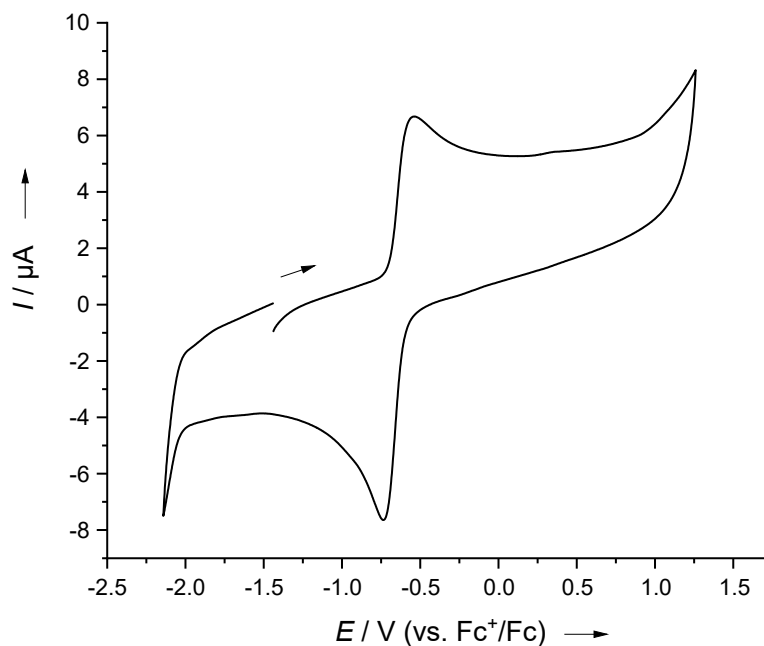
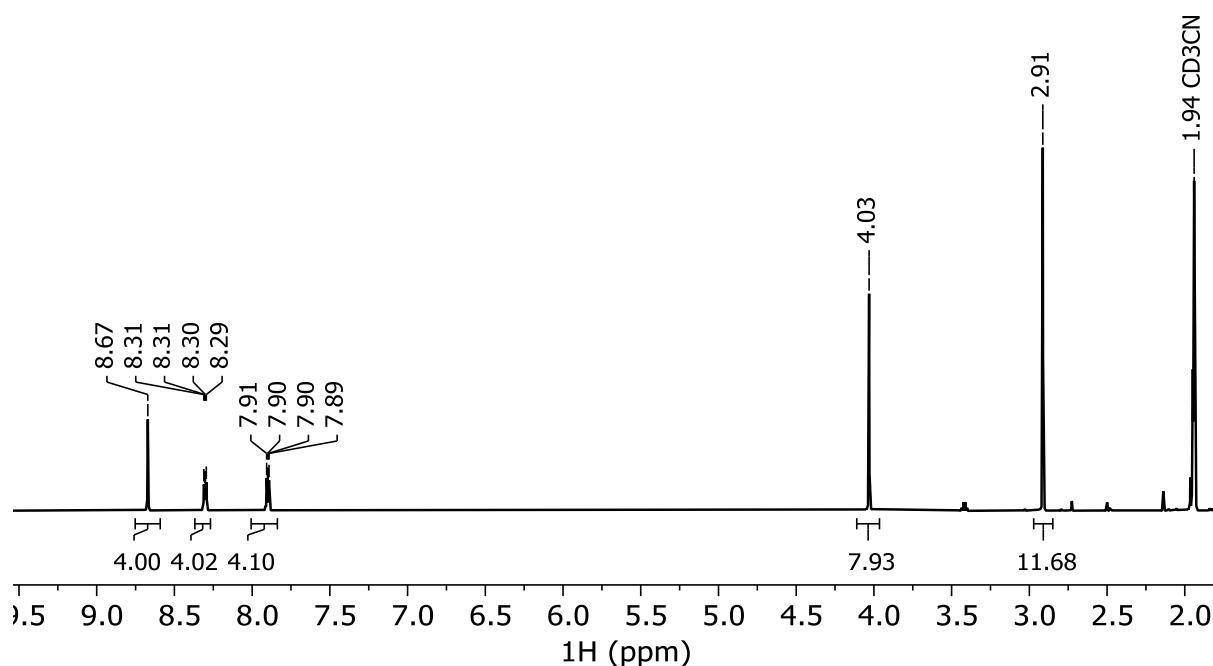


Abbildung 3-91: Cyclovoltammogramm von **22** in CH_2Cl_2 ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).^[132]

Die Struktur des neutralen Moleküls **22** wurde auf B3LYP+D3/def2-TZVP-Niveau berechnet. Der Vergleich zwischen der berechneten Struktur von **22** und der erhaltenen Kristallstruktur von $(\mathbf{22}+2\text{H})(\text{OTf})_2$ (siehe Tabelle 3-19) zeigt, dass beide Strukturen strukturell ähnlich sind. Interessanterweise befinden sich die beiden Guanidinogruppen in der protonierten Form in einer Ebene, die fast senkrecht zur Pentacengerüstebene steht (siehe Abbildung 3-90a). In der oxidierten Form $\mathbf{22}(\text{SbF}_6)_2$ sind die Guanidinogruppen um 90° verdreht (siehe Abbildung 3-90b). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen in der Arbeitsgruppe Himmel zu den Strukturparametern von 1,4-Bis(tetramethylguanidino)benzol.^[218] Für die oxidierte Form wurde ebenfalls eine gebogene, verdrehte Struktur gefunden, in der das Stickstoffatom π -Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoff- π -System sowie der CN_2 -Gruppe der Guanidinogruppe eingeht.

Weiterhin konnte $\mathbf{22}(\text{SbF}_6)_2$ NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das ^1H -NMR Spektrum (siehe Abbildung 3-92) zeigt die für die Verbindung zu erwartenden Signale. Das Vorhandensein nur eines Signals für die N-Me-Gruppen und für das Ethylenrückgrat lässt auf die freie Drehbarkeit um die $\text{N-C}(\text{NMe})_2$ -Bindung schließen.

Abbildung 3-92: ^1H -NMR Spektrum (600.13 MHz, 293.3 K, MeCN- d_3) von **22**(SbF $_6$) $_2$.^[132]

Die UV-Vis-spektroskopische Untersuchung von **22**, **22**(SbF $_6$) $_2$ und (**22**+2H)Cl $_2$ ist in Abbildung 3-93 gezeigt. (**22**+2H)Cl $_2$ wurde zur Aufnahme des Spektrums durch Umsetzung von **22** mit HCl·Et $_2$ O generiert. Das UV-Vis-Spektrum von **22** ist vergleichbar mit dem anderer Pentacene. Die niederenergetische Bande ($\lambda_{\text{max}} = 718 \text{ nm}$) wird der so genannten *p*-Bande mit teilweise aufgelöstem Schwingungsverlauf zugeordnet, bedingt durch die stark elektronendonierenden Guanidinogruppen ist das Absorptionsmaximum gegenüber dem Stamm-Pentacen ($\lambda_{\text{max}} = 581 \text{ nm}$ in *o*-Dichlorobenzol) bathochrom verschoben.^[219-221] Auch im Vergleich zu den von Ito *et al.* untersuchten elektronenreichen Diaminopentacenderivaten 6,13-Diethylaminopentacen ($\lambda_{\text{max}} = 606 \text{ nm}$) und 6,13-Dianisylaminopentacen ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$) zeigt sich der nochmals größere bathochrome Effekt der Guanidinogruppen.^[205] Die Bande bei 453 nm im Spektrum von **22** wird der so genannten α -Bande zugeordnet, die wahrscheinlich eine Schwingungsprogression zeigt ($\Delta E = 1289 \text{ cm}^{-1}$).^[219]

In Übereinstimmung mit den Experimenten werden in TD-DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP, Abbildung 3-94) zwei elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich, bei 822 nm (Oszillatorstärke $f = 0.07$, HOMO-LUMO-Anregung) und 411 nm ($f = 0.10$, teilw. „gemischter Übergang“) gefunden.^[132] Erwartungsgemäß führt die Protonierung, zur Verringerung der Donorfähigkeit der Guanidinogruppen und somit zu einer hypsochromen Verschiebung der Vis-Banden (zu 607 und 431 nm). Die *p*-Bande weist nun eine fast identische Energie und einen ähnlichen Schwingungsverlauf auf, wie er für das neutrale 6,13-Bis(diethylamino)pentacen beobachtet wird (607, 561 und 523 nm für (**22**+2H) $^{2+}$ vs. 606, 562 und 524 nm für 6,13-Bis(diethylamino)pentacen).^[205] Die oxidierte Spezies **22** $^{2+}$ zeigt im Vis-Bereich eine breite Bande ($\lambda_{\text{max}} = 419 \text{ nm}$), deren Energie mit der zweitniedrigsten Energiebande von (**22**+2H) $^{2+}$ vergleichbar ist. TD-DFT Rechnungen von **22** $^{2+}$ zeigen zwei Übergänge in der Nähe des experimentellen Übergangs (siehe Abbildung 3-94).

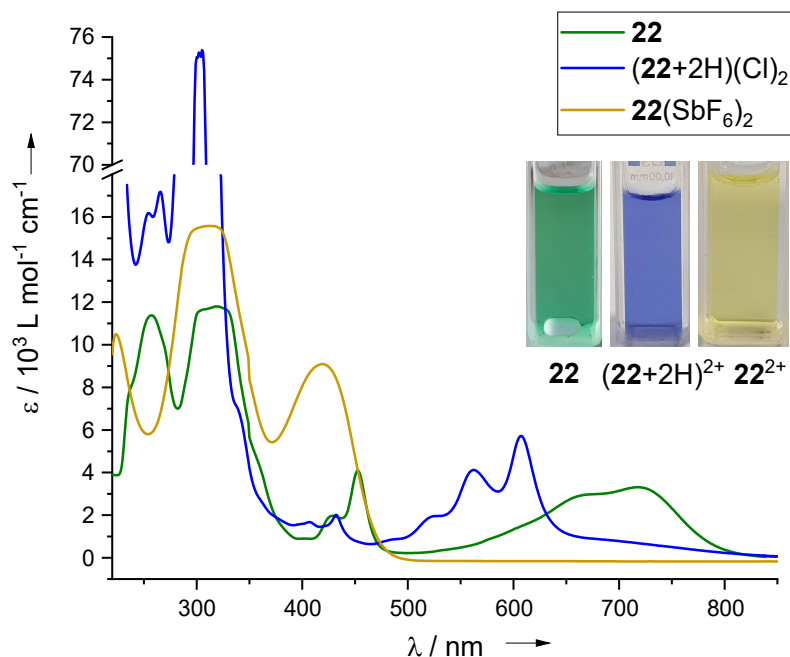


Abbildung 3-93: UV-Vis-Spektren von **22** ($c = 8.353 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in CH_2Cl_2 , **(22+2H)²⁺** (aus der Umsetzung mit $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$) ($c = 4.794 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in MeCN und **22²⁺** ($c = 7.731 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in MeCN .^[132] Es sind Fotos der Probenküvetten der unterschiedlichen Spezies gezeigt.

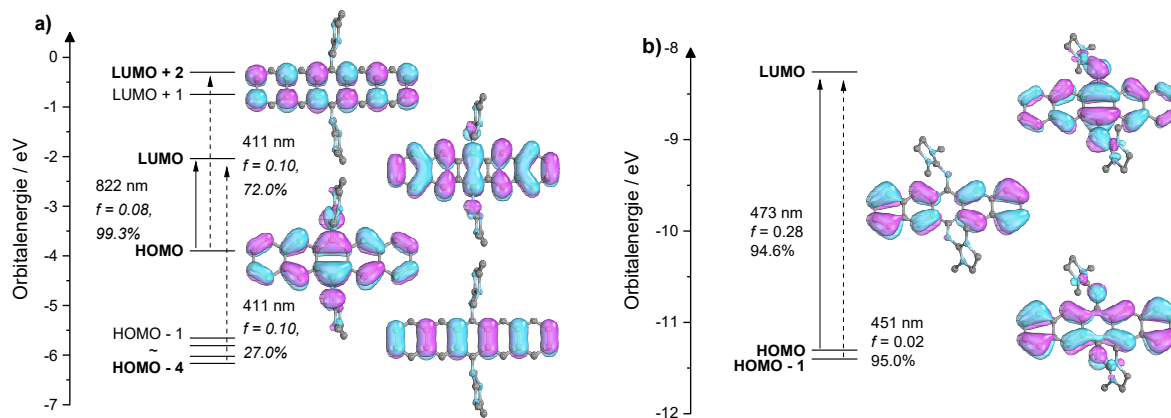


Abbildung 3-94: Energieniveaus und Abbildung der Grenzorbitale von **22** (a) und **22²⁺** (b) auf B3LYP+D3/def2-TZVP Level.^[132] Die durchgezogenen und gestrichelten Pfeile stellen die wichtigsten Beiträge zu den niedrigsten und zweitniedrigsten vertikalen Übergängen dar, die mit TD-DFT berechnet wurden. Die Werte geben die berechnete vertikale Übergangsenergie und Oszillatorstärke sowie die Orbitalbeiträge (quadratischer "Koeffizient" einer Einzelelektronenanregung vom Orbital i zum Orbital a) des entsprechenden angeregten Zustands an. Orbitale abgebildet bei 80% Wahrscheinlichkeit.

Wie die vorgestellten Ergebnisse zeigen, kommt es bei der Oxidation des 6,13-Bisguanidinopentacens zur Erhaltung der Planarität des Pentacengerüsts. Durch die spezielle Struktur und die Stabilisierung der positiven Ladung der Guanidinosubstituenten kommt es im Einklang mit den Erkenntnissen der Aminoacene zur planaritätsbedingten Erhaltung der Reversibilität des Redoxprozesses. Diamaminoderivate winkeln ab und bilden eine schmetterlingsartige Konformation.^[147] Wobei hierfür von Ito *et al.* gezeigt werden konnte, dass

die Reversibilität des Redoxvorgangs von der Stabilisierung durch die N-Amin Cosubstituenten abhängig ist.^[147] Bei Vergrößerung des π -Systems wird eine geringere Abwinkelung der oxidierten Spezies beobachtet (näher in Richtung planarer Konformation), was somit ein quasi-reversibles Redoxverhalten zulässt und sich den Autoren nach durch eine geringe Reorganisation-Energie erklären lässt.^[147]

Ein weiterer Punkt, der damit teilweise einhergeht, ist der Übergang vom zweistufigen Ein-Elektronen-Redoxsystem zum einstufigen Zwei-Elektronen-Redoxsystem (siehe Kapitel 1.7). Wie im Fall der Diaminotetracen- und Diaminoanthracenderivate gezeigt werden konnte, führt der Erhalt der Planarität normalerweise zur Erhaltung des zweistufigen Redoxsystems, während ein Abwinkeln in die Schmetterlingskonformation zu einem einzigen Zwei-Elektronenprozess führt (Radikalform wird nicht beobachtet).^[147-149,208-209] Hinweise auf das Vorliegen des zweistufigen Redoxprozesses gibt die Beobachtung der Radikalform. Diese kann beispielsweise über die Titration der reduzierten Verbindungen mit einem Oxidans innerhalb der UV/Vis- und ESR-Spektroskopie beobachtet werden.

Im Fall des Bisguanidino-Pentacens wurde deshalb zum einen **22** in CH_2Cl_2 mit AgSbF_6 titriert und die Änderungen UV-Vis-spektroskopisch verfolgt (siehe Abbildung 3-95). Gleichzeitig wurde **22** mit einem Überschuss an Oxidans (0.5 Äq. AgSbF_6) umgesetzt und bei Raumtemperatur ESR-spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung 3-96).

Die UV-Vis-Titration gibt Hinweise auf das Vorhandensein einer Zwischenstufe. Bei der Zugabe von 0.25-1.0 Äquivalenten Oxidans beobachtet man die Entstehung einer Bande im NIR-Bereich (1300-1600 nm), im sichtbaren Bereich ist die Bildung einer Bande bei ca. 525 nm zu erkennen. Beide Banden nehmen mit weiterer Zugabe an Oxidans wieder ab bzw. verschwinden. Im Einklang mit den Beobachtungen im UV-Vis-Spektrum sagen TD-DFT-Rechnungen der berechneten radikalischen Zwischenstufe **22**^{•+} Übergänge im Vis- und NIR-Bereich für die Spezies bei 1337 nm ($f = 0.03$) und 545 nm ($f = 0.09$) vorher.

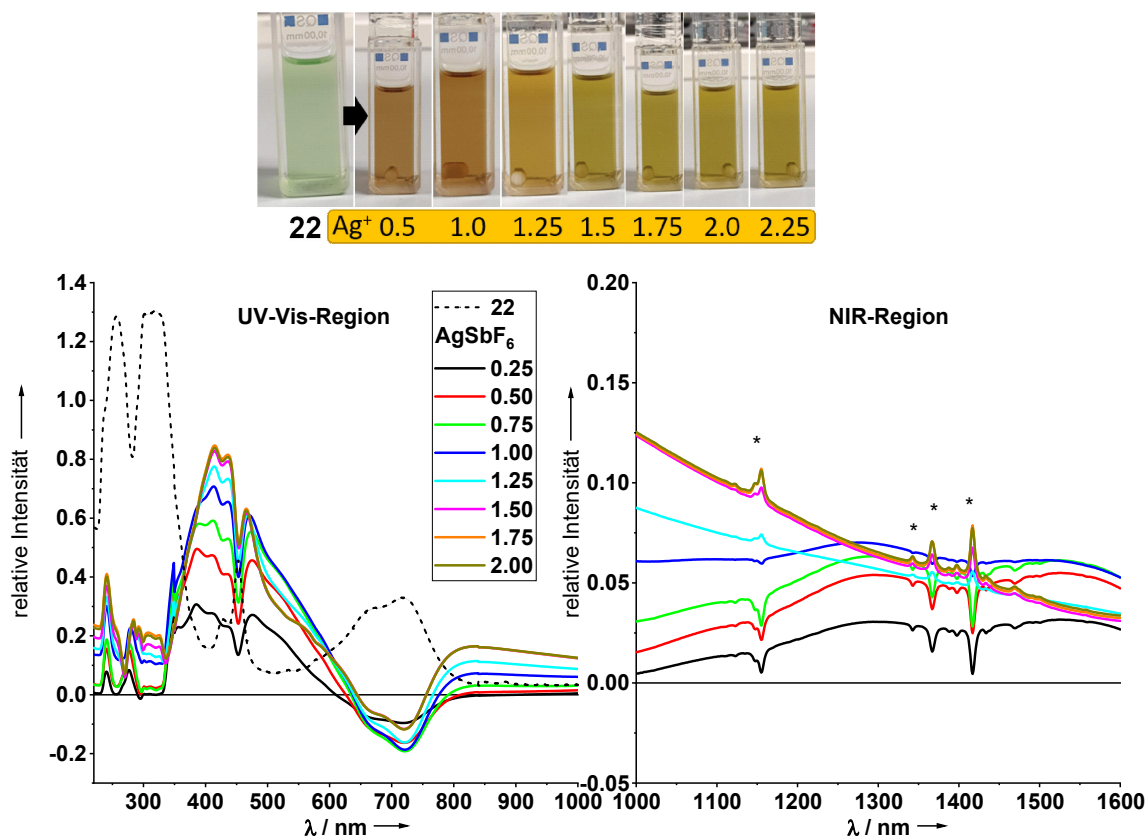


Abbildung 3-95: UV-Vis-NIR-Spektren, aufgenommen für die Titration von **22** mit AgSbF_6 (die verwendeten Äquivalente sind in der Legende angegeben) in CH_2Cl_2 .^[132] Das Spektrum des Lösungsmittels und der Verbindung **22** wurde als Referenz verwendet. Das Spektrum von Verbindung **22** in CH_2Cl_2 , bezogen auf das Lösungsmittel, ist zum Vergleich gezeigt (gestrichelte Linie). Die Sternchen heben die Banden hervor, die auf den CH_2Cl_2 -Stabilisator zurückzuführen sind. Die Fotos veranschaulichen die Farbveränderungen während der Titration. Die Spektren deuten auf eine Oxidation in zwei Ein-Elektronen-Schritten hin (Bildung von $\mathbf{22}^{\bullet+}$).

Gleichzeitig beobachtet man im ESR-Experiment ein Signal mit einem g -Wert von 2.0029 (siehe Abbildung 3-96a), welches nur eine kaum aufgelöste Hyperfeinkopplung zeigt. Die erneute Ableitung des gefilterten Signals offenbart die Hyperfeinstruktur besser (vgl. Abbildung 3-96b). Diese gibt Hinweis auf 5 Linien, die somit auf eine Hyperfeinkopplung zu zwei Stickstoffatomen ($I = 1$, $A_{\text{Ngemittelt}} = 0.39 \text{ mT}$ ($2N$)) hindeuten. Ein ähnliches Spektrum wird auch im Fall der Diaminoanthracene und -tetracene beobachtet.^[148-149]

Es lässt sich also feststellen, dass die weiterführenden Experimente Hinweise auf das Vorhandensein der Radikalform und damit auf ein zweistufiges Redoxsystem geben. Im CV-Experiment lässt sich aber wahrscheinlich bedingt durch die geringe Potentialdifferenz der Redoxprozesse zueinander, nur ein reversibler Redoxvorgang beobachten. Die Hinweise auf das Vorhandensein der Radikalform sind im Einklang mit dem Erhalt der Planarität von **22** bei dessen Oxidation.

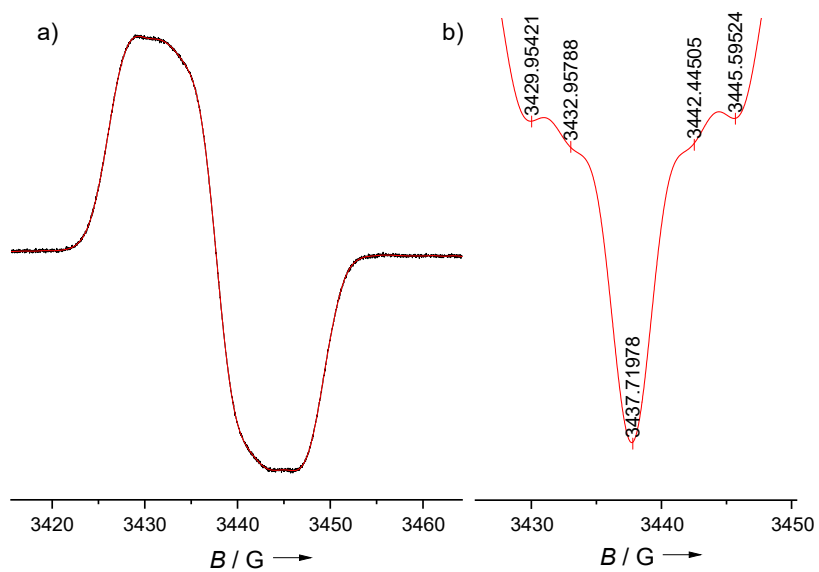
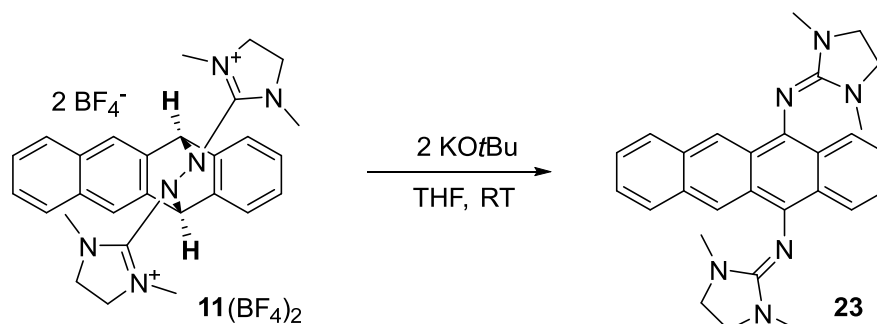


Abbildung 3-96: a) ESR-Spektrum (erste Ableitung) des Reaktionsgemisches von **22** und AgSbF_6 (0.5 Äq.) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.^[132] Das Spektrum wurde mit einem Tiefpassfilter (0.3 Hz, rote Linie) analysiert. b) Zweite Ableitung des gefilterten ESR-Signals. Spektrometerfrequenz $f = 9.637092$ GHz, $g = 2.0029$.

3.3.2.2 5,12-Bisguanidinotetracen

Ausgehend von der Synthese des Bisguanidinopentacens **22** über die baseninduzierte NN-Bindungsspaltung des Diels-Alder-Produktes, sollte auch die Übertragung der Reaktion auf das Tetracenaddukt **11**(BF₄)₂ untersucht werden. Wobei man hier die Bildung des 5,12-Bisguanidinotetracens erwartet (siehe Schema 3-28).



Schema 3-28: Versuch zur baseninduzierten Spaltung der N–N-Bindung im Diels-Alder-Produkt **11**(BF₄)₂.

Die Umsetzung von **11**(BF₄)₂ in THF (farblose Suspension) mit KO^tBu ergibt augenblicklich eine tief-violette Lösung. Nach versuchter Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Filtration und Waschen des Filtrates mit Pentan) zeigte das ¹H-NMR-Spektrum eine Vielzahl an Signalen (Produktgemisch). Kristallisationsversuche des gelösten Rohproduktes in MeOH und Toluol bei 1°C ergaben Kristalle, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eigneten. Die erhaltenen Kristalle aus Toluol zeigen die Bildung des 5,12-Bisguanidinotetracens **23** (siehe Abbildung 3-97). Die aus Methanol erhaltenen Kristalle zeigen eine 1:1 Mischung von zwei unterschiedlichen Molekülen, wobei eines das 5,12-Bisguanidinotetracens darstellt und das andere ein hydrazonverbrücktes Tetracenderivat (siehe Abbildung 3-98). Schema 3-29 zeigt einen mechanistischen Vorschlag für die Bildung des ungewöhnlichen Nebenproduktes, wobei angenommen wird, dass KO^tBu nicht als Brønsted-Base die Brücken-C-Atome deprotoniert, sondern nukleophil am positivierten CN₃-Guanidinium-Kohlenstoff angreift und es dabei zur Eliminierung des Imidazolidinumrestes unter Umlagerung des Diel-Alder-Produktes kommt. Beide beobachteten Moleküle von **23** aus den unterschiedlichen Kristalltypen sind im mittel gleich, die Bindungslängen der Guanidino-Tetracen-CN-Bindung betragen 1.404(2)/1.403(2) Å (N1-C11/N4-C18) und die CN-Imin-Bindungslängen im Guanidinorest 1.285(2)/1.285(2) Å (N1-C1/N4-C6).

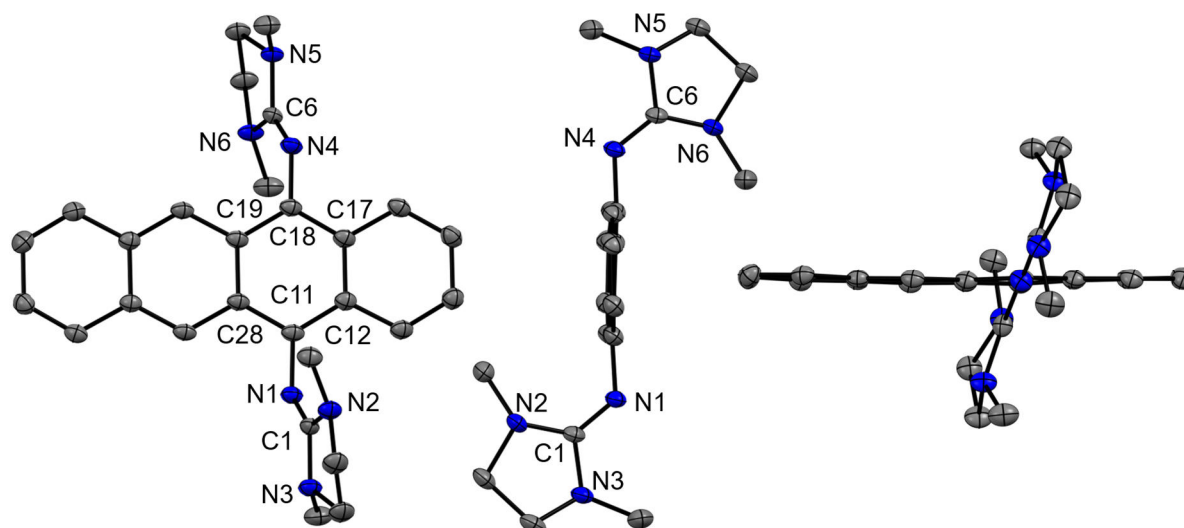


Abbildung 3-97: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **23** aus mehreren Perspektiven. Cokristallisiertes Toluol nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Farbcode: N-blau, C-grau. Ausgewählte Bindungsparameter (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °): N1-C1 1.285(2), C1-N2 1.382(2), C1-N3 1.388(2), N5-C6 1.388(2), C6-N4 1.285(2), N4-C18 1.403(2), C6-N6 1.378(2), C18-C17 1.404(2), C17-C12 1.446(2), C12-C11 1.402(2), C11-C28 1.424(2), C28-C19 1.448(2), C19-C18 1.424(2), C11-N1 1.404(2), C11-C12 1.402(2), $\angle(\text{C1-N1-C11})$ 124.2(1), $\angle(\text{C12-C11-N1})$ 122.0(1), $\angle(\text{C1-N1-C11-C12})$ 72.1(2), $\angle(\text{C11-N1-C1-C2})$ 4.4(2).

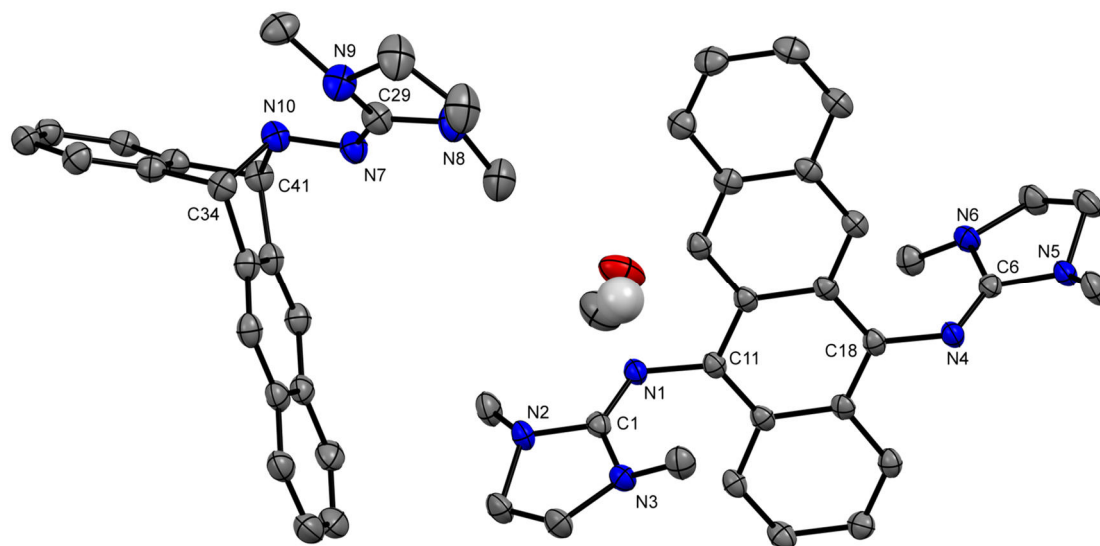
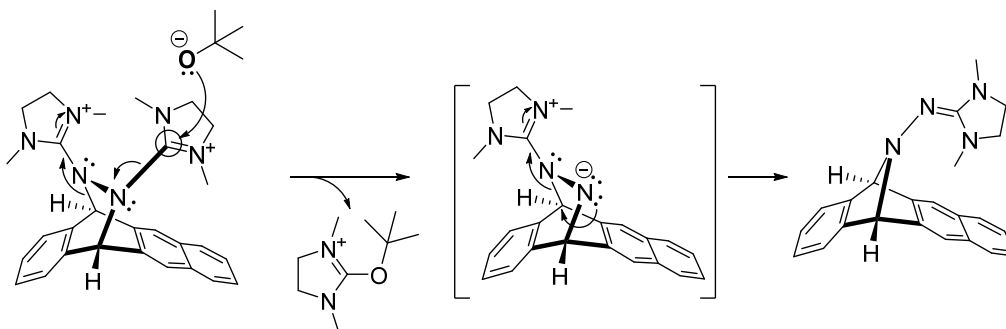


Abbildung 3-98: Ausschnitt aus der erhaltenen Kristallstruktur der Umsetzung von **11**(BF₄)₂ mit KO^tBu aus MeOH. Diese zeigt das Bisguanidino-Tetracen **23** sowie ein Nebenprodukt der Reaktion und cokristallisiertes MeOH. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Farbcode: N-blau, C-grau, O-rot, H-weiß. Ausgewählte Bindungsparameter (in Å): N9-C29 1.396(3), C29-N8 1.391(3), C29-N7 1.280(3), N7-N10 1.436(3), N10-C34 1.524(3), N10-C41 1.508(3), N2-C1 1.377(3), N3-C1 1.378(3), C1-N1 1.289(3), N1-C11 1.412(3), C18-N4 1.402(3), N4-C6 1.289(3), C6-N5 1.378(3), C6-N6 1.380(3).



Schema 3-29: Vorgeschlagener Bildungsmechanismus des bei der Umsetzung von **11**(BF₄)₂ mit KO^tBu beobachteten Nebenproduktes.

Ein Auswaschen der Verunreinigungen war aufgrund der guten Löslichkeit des Rohproduktes in den Standard-Lösungsmitteln (MeCN, CH₂Cl₂, THF, Et₂O) nicht möglich. Weitere Versuche zur Aufreinigung des Rohproduktes durch Ausnutzung der basischen Eigenschaften der Guanidine über Protonierungsexperimente bspw. zur Abtrennung von (**23**+2H)²⁺ oder auch über die säulenchromatographische Trennung (versucht mit basischem Aluminiumoxid, CH₂Cl₂ und 1-10% NEt₃) waren nicht erfolgreich.

Ein bisher nicht diskutiertes Problem, was sich auch in der mittleren Ausbeute des Bisguanidinopentacens widerspiegelt, ist eine wahrscheinlich nach der teilweisen Bildung der Bisguanidinoderivate ablaufende Konkurrenzreaktion. Die elektronenreichen Bisguanidinoderivate können mit noch vorhandenem Diels-Alder-Produkt die redoxinduzierte Retro-Diels-Alder-Reaktion auslösen (siehe Abbildung 3-99). Diese erklärt eventuell auch die Beobachtung von gebildetem Tetracen und Pentacen in den MS-Spektren der Rohprodukte aus der Umsetzung mit KO^tBu. Betrachtet man für das Diels-Alder-Produkt mit Pentacen die Redoxpotentiale des verwendeten Dienophils **bdmeua**²⁺ ($E_{1/2} = -0.40$ bzw. -0.22 V vs. Fc⁺/Fc, CH₂Cl₂) und des nach der Umsetzung mit KO^tBu gebildeten Bisguanidino-Pentacens **22** ($E_{1/2} = -0.65$ V), fällt auf, dass **22** ein niedrigeres Redoxpotential besitzt und damit in der Lage sein sollte, **bdmeua**²⁺ zu reduzieren und somit die Retro-Diels-Alder-Reaktion auslöst.

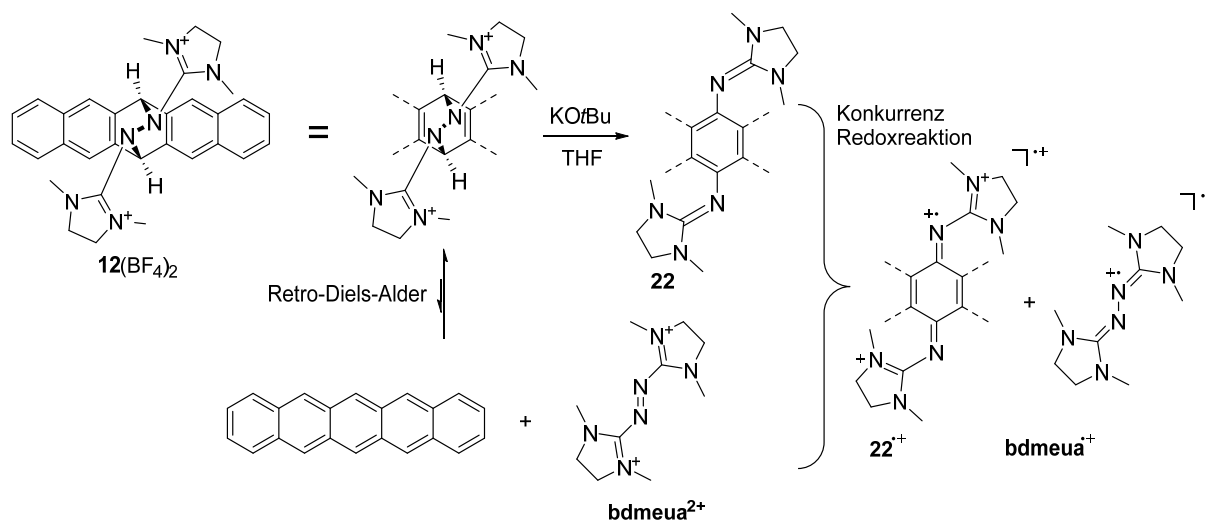
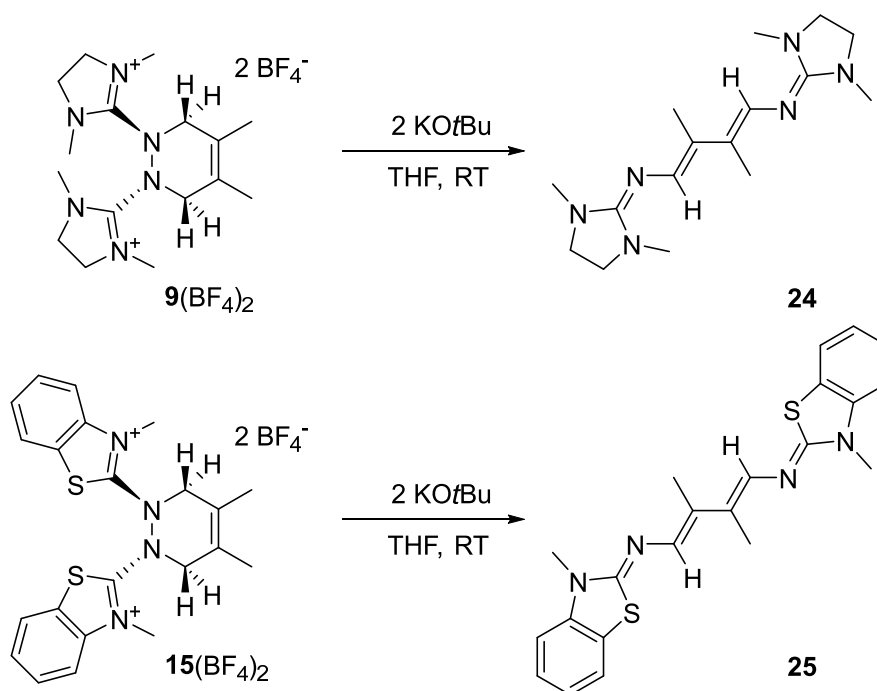


Abbildung 3-99: Postulierte Redox-Konkurrenzreaktion bei der baseninduzierten Bildung von bisguanidino Acenen aus den Diels-Alder-Produkten, gezeigt am Beispiel von **12**(BF₄)₂ bzw. **22**.

3.3.2.3 NN-Bindungsspaltung in den Dimethylbutadienaddukten

Weiterhin wurde in ersten Versuchen auch die baseninduzierte Spaltung der NN-Bindung in den Dimethylbutadienaddukten **9**(BF₄)₂ und **15**(BF₄)₂ untersucht. Hierbei erwartet man die Bildung von elektronenreichen bisguanidinosubstituierten bzw. entsprechenden schwefelsubstituierten Dienen (siehe Schema 3-30).

Die Umsetzung für **9**(BF₄)₂ analog zu den vorher beschriebenen Versuchen der Acene, ergibt eine gelbliche Reaktionslösung, nach entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhält man ein hochviskoses gelbes Öl. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung lässt keine eindeutige Zuordnung auf das erwartete Reaktionsprodukt **24** zu. Es ist anzunehmen, dass sich ein Stoffgemisch bildet. Die massenspektroskopische Untersuchung (HR-ESI-MS) zeigt das Vorhandensein der Zielverbindung an. Eine weitere Aufreinigung war nicht möglich. Ein struktureller Nachweis, dass die Dimethylbutadienaddukte analog zu den Acenaddukten mit KO^tBu zu den entsprechenden Bisguanidinodienen reagieren, gelang für die Umsetzung von **15**(BF₄)₂ mit KO^tBu. Hier wurde als Rohprodukt ein gelber Feststoff erhalten. Aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung lässt sich allerdings erneut nur das Vorhandensein eines Stoffgemisches erkennen. Jedoch konnten aus Toluol und MeOH Kristalle erhalten werden, die die Bildung von **25** zeigen (siehe Abbildung 3-100). Weiterhin bestätigt auch die massenspektrometrische Untersuchung dessen Entstehung.



Schema 3-30: Versuche zur baseninduzierten Spaltung der N–N-Bindung in den Diels-Alder Produkten **9**(BF₄)₂ und **15**(BF₄)₂.

Im Kristall liegt **25** als planares Molekül in einer transoiden Konformation vor. Die CN-Imin Bindungslängen betragen 1.279/1.282 Å (C1–N1/C9–N3). Interessanterweise sind die Doppelbindungen in der Dieneinheit (1.354(2)/1.353(2) Å C17–C18/C19–C20) und die erwarteten CN-Einfachbindungen (1.389(2)/1.390(2) Å N1–C17/N3–C20) zum Benzothiazolimin-Rest teilweise angeglichen.

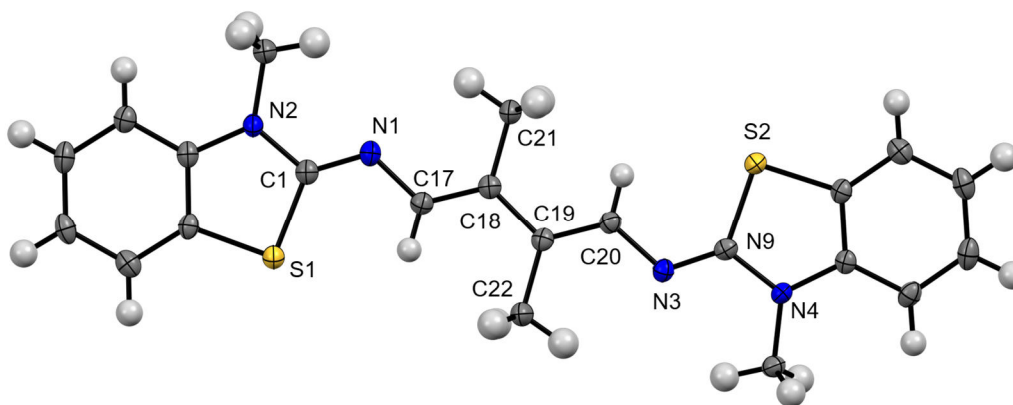


Abbildung 3-100: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **25**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Farbcode: N-blau, S-gelb, C-grau, H-weiß. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): N2-C1 1.381(2), S1-C1 1.785(2), C1-N1 1.279(2), N1-C17 1.389(2), C17-C18 1.354(2), C18-C21 1.501(3), C18-C19 1.458(3), C19-C22 1.504(3), C19-C20 1.353(2), C20-N3 1.390(2), N3-C9 1.282(2), C9-N4 1.379(2), C9-S2 1.783(2).

Fazit zur Reaktivität der DA-Produkte

Die besonderen Eigenschaften und die Reaktivität der Diels-Alder-Produkte von **bdmeua**²⁺ mit Dimethylbutadien, Tetracen und Pentacen wurden näher betrachtet. Dabei wurde beobachtet, dass sich die Retro-Diels-Alder-Reaktion der Addukte mithilfe von Reduktionsmitteln induzieren lässt. Dies ist bedingt durch das vorgelagerte Redoxgleichgewicht des Dienophils.

Weiterhin konnte eine besondere strukturelle Reaktivität der DA-Addukte identifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass durch Umsetzung mit einer Base die Spaltung der NN-Bindung in den Produkten induziert werden kann. Die Umsetzung führt beim Pentacen- und Tetracenaddukt zur Bildung von bisguanidinofunktionalisierten Acenen. Für Butadienaddukte konnte die Bildung entsprechender endständig funktionalisierter Diene nachgewiesen werden. In den betrachteten Fällen gelang zudem der strukturanalytische Nachweis der gebildeten Produkte. Das Pentacenspaltungsprodukt lässt sich präparativ gut isolieren.

Der Einfluss der elektronenreichen Guanidinosubstituenten in 6,13-Position des Pentacengerüsts wurde untersucht. Aus den optischen Eigenschaften sowie der cyclovoltammetrischen Untersuchung geht hervor, dass das 6,13-Bisguanidinopentacen **22** ein stark elektronenreiches System darstellt. Der Elektronenreichtum ist größer als im Pentacen selbst und nochmals größer als in vergleichbaren donorsubstituierten 6,13-Diaminopentacenen. **22** ist entgegen seines beachtlichen Elektroneneichtums erstaunlich stabil. Die Protonierung und Oxidation des 6,13-Bisguanidinopentacens wurden gezeigt.

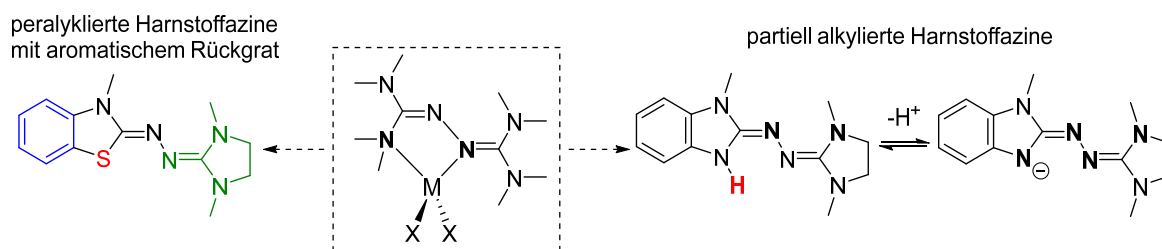
Im CV-Experiment weist **22** einen reversiblen Redoxprozess bei -0.65 V ($E_{1/2}$ vs. $\text{Fc}^{+/0}$ in CH_2Cl_2) auf. Die strukturelle Charakterisierung von **22**²⁺ aus der präparativen Oxidation, zeigt den Erhalt der Planarität des Pentacengerüsts bei der Oxidation. Dies steht im Gegensatz zu den 6,13-Diaminopentacenen bei denen eine Abwinkelung des Pentacengerüsts beobachtet wird. Diese bedingt die Irreversibilität des Redoxvorgangs und stellt den Übergang von einem zweistufigen (Ein-Elektronen-)Redoxsystem zu einem einstufigen (Zwei-Elektronen-)System dar. Entsprechend wurden bei der UV-Vis-Titration des 6,13-Bisguanidinopentacens **22** mit

Oxidans und ESR-spektroskopischen Untersuchung Hinweise auf das Vorliegen einer radikalischen Zwischenstufe gefunden.

Im Prinzip ermöglicht die Verwendung der weiteren Azo-Dienophile in Kombination mit der NN-Bindungsspaltung auch eine Variation der Substitution und des Donorverhaltens der Bisguanidinoacene und Diene.

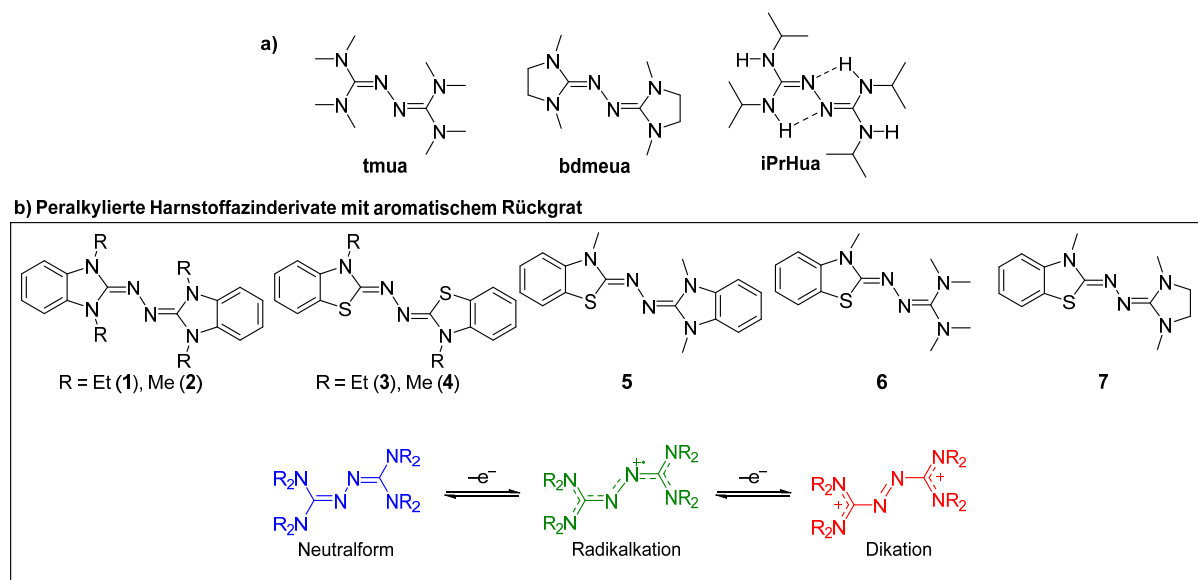
Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Harnstoffazine auf deren Verwendung in unterschiedlichen Bereichen der Chemie erforscht. Harnstoffazine stellen redoxaktive Guanidine dar, die sich in zwei Ein-Elektronen-Schritten reversibel oxidieren lassen. Sie wurden deshalb insbesondere mit Hinblick auf die potentielle Anwendung in der Redoxkatalyse als redoxaktive Liganden untersucht. Hierbei wurden peralkylierte sowie partiell alkylierte Vertreter, die eine reaktive N-H-Funktion besitzen, entwickelt (siehe Schema 4-1).

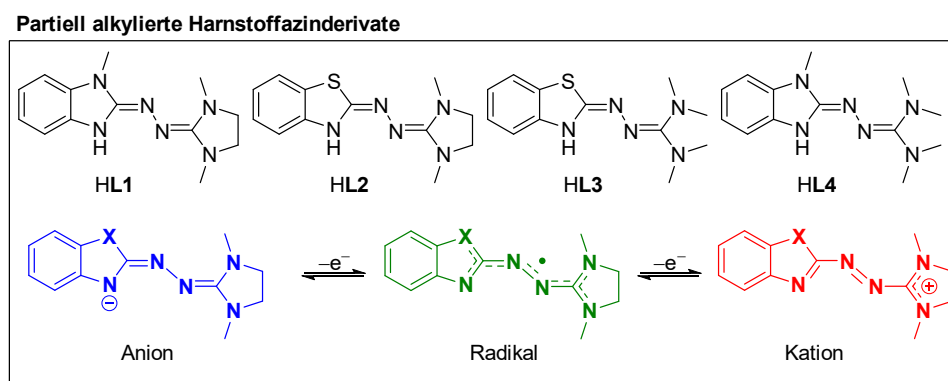


Schema 4-1: Zwei Ansätze zur Optimierung der Stabilität von Harnstoffazinen sowie ihrer koordinativen und elektronischen Eigenschaften.

Dafür wurden die Harnstoffazine zunächst hinsichtlich der Stabilität und der Eigenschaften ihrer Redoxstufen untersucht. Anschließend wurde ihr Koordinationsvermögen sowie ihre Verwendung in organischen Materialien betrachtet. Daneben wurden neuartige Reaktivitäten, die sich aus dem besonderen Harnstoffazinstrukturmotiv ergeben, erforscht. Im Zentrum der Untersuchungen standen die in Schema 4-2 gezeigten peralkylierten Harnstoffazinderivate **1-7** sowie die in Schema 4-3 gezeigten partiell alkylierten Harnstoffazine **HL1-HL4**.



Schema 4-2: a) Bisher im Rahmen der Koordinationschemie untersuchte Harnstoffazinvertreter. b) Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten peralkylierten Harnstoffazinderivate **1-7** mit aromatischem Rückgrat sowie Erläuterung der Oxidationsstufen dieser Verbindungsklasse.



Schema 4-3: Im Rahmen dieser Arbeit entwickelte partiell alkylierte Harnstoffazine HL1-HL4 und Redoxstufen ihrer deprotonierten Formen.

Bisher wurden nur peralkylierte Harnstoffazine hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens erforscht, die im Rückgrat gesättigt zyklisch oder azyklisch sind (Schema 4-2a). Dabei konnten sowohl für das redoxinerte Zink(II) als auch für Kupfer(II) und Cobalt(II), mit leicht veränderbarem Redoxzustand, Komplexe erhalten werden. In diesen Komplexen wird das Metallatom vom Harnstoffazinliganden über einen Imin-Amin-Bindungsmodus chelatisierend koordiniert (Schema 4-1). Die isolierten Harnstoffazin-Metallhalogenidkomplexe sind allerdings nach Oxidation und in Lösung instabil. Im Fall der Cu^{II} -Komplexe führen auch intramolekulare Elektronentransferprozesse zwischen Metall und Ligand zu einer reaktiven radikalischen Ligandoxidationsstufe, welche unter Folgereaktionen (HAT-Prozess) einen Abbau des Liganden und Komplexes bedingt. Zielsetzung war es nun durch die Modifikation des Ligandengerüsts das Redoxpotential einzustellen und reaktive Stellen zu schützen, um auf diese Weise Folgereaktionen zu unterbinden und stabile Harnstoffazinkomplexe zu erhalten.

Durch den Einbau eines kondensierten Aromaten in die Struktur peralkylierter Harnstoffazine 1-7, konnte die Zersetzung der Radikalform vermieden werden. Die Reversibilität der Redoxvorgänge in Verbindung mit der Änderung der optischen Eigenschaften wurde in spektroelektrochemischen Experimenten gezeigt und für **1** auch in einer schaltbaren elektrochromen Testzelle demonstriert (siehe Abbildung 4-1).

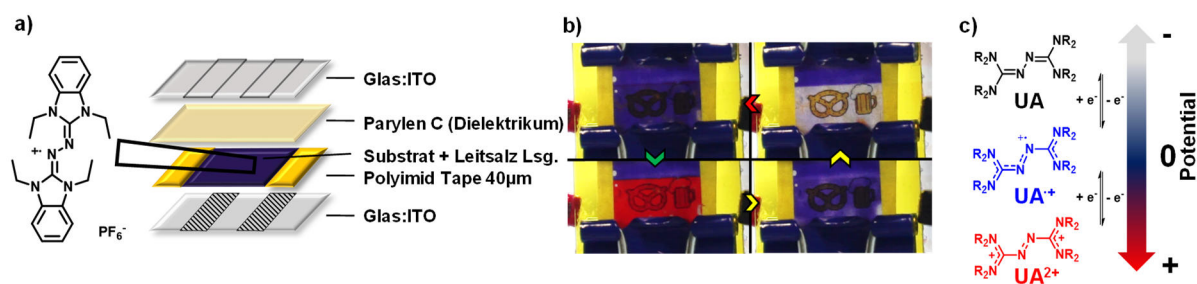


Abbildung 4-1: a) Schematische Darstellung des Aufbaus der elektrochromen Testzelle unter Verwendung von **1**(PF₆) als Substrat in MeCN (10 mg·ml⁻¹, 0,5 M ⁿBu₄NPF₆).^[150] b) Fotos der Testzelle im Ruhezustand (oben links) und nach sequenziellem Schalten zu positivem Potential, Nullpotential und negativem Potential (gegen den Uhrzeigersinn) c) Strukturen der beobachteten Redoxzustände.

Weiterhin wurde mit dem bausteinartigen Aufbau der Azine die Möglichkeit der leichten Feinjustierung des Redoxpotentials, auch durch die Bildung von unsymmetrischen Vertretern, gezeigt (siehe Abbildung 4-2). Der Einfluss wurde auch am partiellen Ladungstransfer im Festkörper innerhalb von Charge-Transfer-Salzen mit TCNQ untersucht.

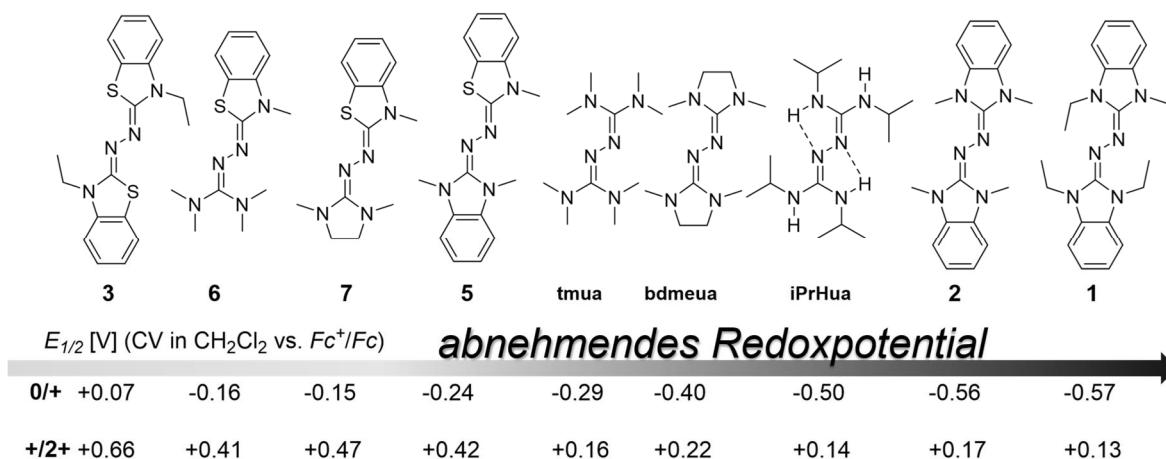
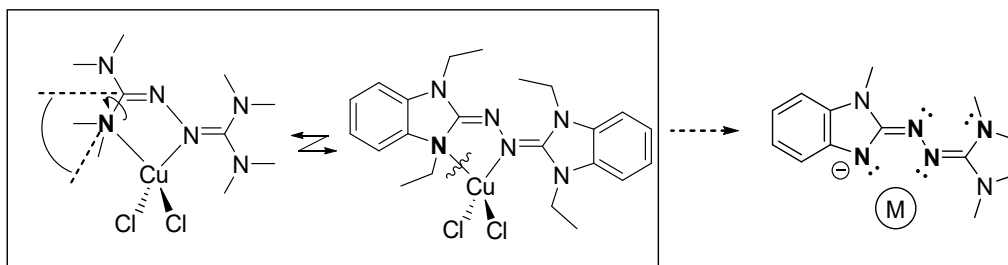


Abbildung 4-2: Übersicht der cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentiale ($E_{1/2}$ -Werte) der untersuchten Harnstoffazinderivate sowie bereits bekannter Vertreter^[95], geordnet nach abnehmendem Redoxpotential des ersten Redoxvorgangs.

Die Umsetzung der peralkylierten Harnstoffazine mit Metallhalogeniden zeigte allerdings, dass jene für die Anwendung als Liganden ungeeignet sind. Sie stellen zwar stabile Verbindungen mit reversiblen Redoxverhalten dar, weisen aber eine ungünstige sterische Ausrichtung in Kombination mit einer relativ schwachen zweiten Amin-Bindungsstelle auf (Schema 4-4). Dies ist insgesamt unzureichend für die Bildung von stabilen Komplexen. Durch die Planarisierung und die Verringerung der Nukleophilie bei der Oxidation der Harnstoffazine **1-7** werden zusätzlich nachteilige Effekte erwartet. Durch die strukturelle Modifikation hin zu den partiell alkylierten Harnstoffazinen (Schema 4-4) gelang eine signifikante Verbesserung der koordinativen Eigenschaften unter Erhalt des typischen Redoxverhaltens der Stoffklasse.



Schema 4-4: Vergleich der Bindungssituation zwischen einem im Rückgrat aromatisch substituierten Harnstoffazin und **tmua**. Die Einführung eines kondensierten Aromaten im Rückgrat bedingt eine Planarisierung der zweiten N-Amino-Koordinationsstelle, was eine chelatisierende Koordination hemmt. Der Übergang zu partiell alkylierten Harnstoffazinen führt zu einer Verbesserung der koordinativen Eigenschaften.

Im Rahmen der Arbeit konnten so stabile Komplexe mit den synthetisierten partiell alkylierten Harnstoffazinen **HL1-HL4** erhalten werden. Der Schwerpunkt der späteren Untersuchungen wurde auf **HL1** und **HL2** gelegt. Diese beiden Derivate unterschieden sich lediglich in der Substitution einer N- CH_3 -Gruppe im Harnstoffazingerüst durch ein Schwefelatom und weisen im Rückgrat eine verbrückende Ethylen-Einheit auf. **HL2** besitzt ein höheres Redoxpotential als **HL1**, womit eine Variation der Metall-Ligand-Wechselwirkung bei sonst gleicher Struktur zu erwarten ist.

Erste Koordinationsversuche von **HL1** mit MCl_2 -Salzen ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$) zeigten das Potential der partiell alkylierten Harnstoffazingerüst (Abbildung 4-3). In allen Fällen gelang eine Untersuchung der Komplexe mittels der Kristallstrukturanalyse und damit ein Einblick in

die Metall-Ligand-Wechselwirkung im Festkörper. Diese stellt einen wichtigen Beitrag zur Bestimmung der Redoxzustände von Metall und Ligand dar. Die Ergebnisse der weiteren analytischen Untersuchungen sowie die theoretische Beschreibung (DFT) lassen sich nur dadurch verstehen, dass der **HL1**-Ligand in allen Fällen unterschiedliche Redoxzustände besitzt. Für den ZnCl_2 -Komplex wird ein 1,3-Shift des N-H-Protons und damit das Vorliegen des Liganden in seiner reduzierten Hydrazon-Form beobachtet. Dagegen erscheint für den CuCl_2 -Komplex die Beschreibung als Cu^{I} -Komplex bestehend aus der zweifach oxidierten (kationischen und deprotonierten) Form **L1⁺** am geeignetsten. Für den CoCl_2 -Komplex wird das Vorliegen des Liganden in seiner deprotonierten, radikalischen Form **L1[•]** beobachtet.

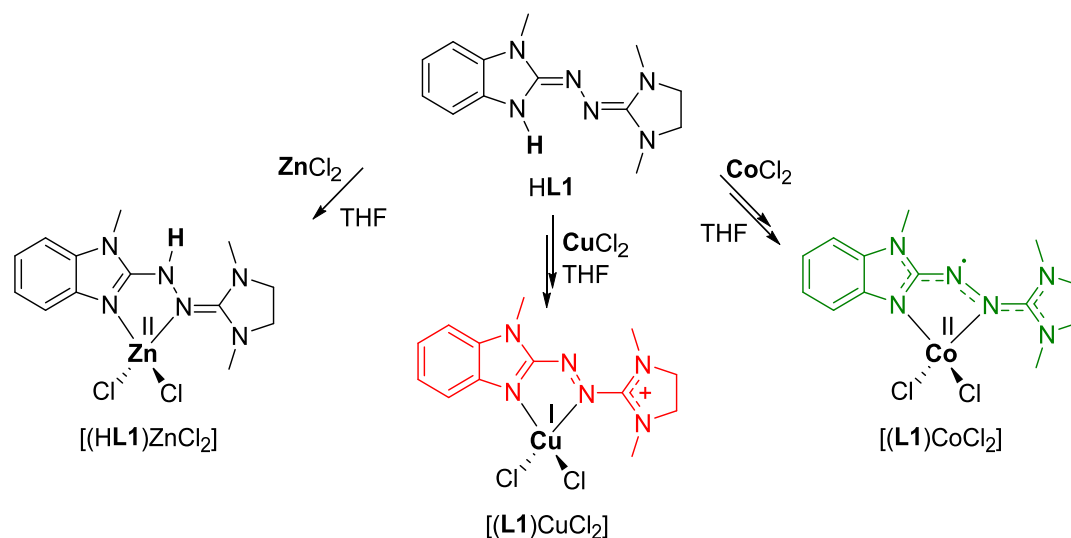
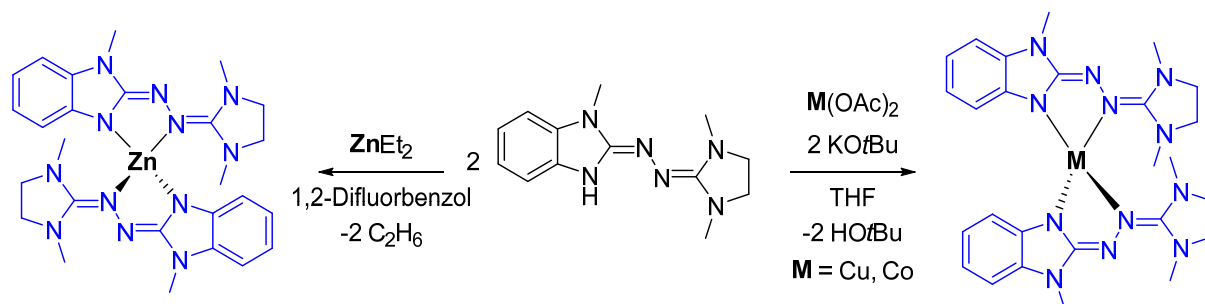


Abbildung 4-3: Komplektierungsversuche von **HL1** mit MCl_2 -Salzen ($\text{M} = \text{Zn, Cu, Co}$). Die Strukturen zeigen die wahrscheinlichste Beschreibung der elektronischen Verteilung, anhand der analytischen Ergebnisse. Der Verlust der H-Atome wird auf bei der Bildung der Komplexe ablaufende Redoxreaktion (O_2 -Spuren oder IET und Deprotonierung) zurückgeführt

Ausgehend davon wurde versucht, die Liganden HL bei der Komplektbildung mit Metallsalzen, die basische Coliganden (ZnEt_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$) enthalten, zu deprotonieren (Schema 4-5). Hierbei konnten zum ersten Mal homoleptische Harnstoffazinkomplexe (ML_2) isoliert werden. Diese zeigen ein mehrstufiges reversibles Redoxverhalten. Abbildung 4-4 zeigt eine Auswahl der wichtigsten ML_2 -Komplexe dieser Arbeit sowie deren Redoxverhalten in Cyclovoltammetrie(CV)-Experimenten.



Schema 4-5: Darstellung der homoleptischen Zink-, Kupfer- und Cobaltkomplexe am Beispiel des Liganden **HL1**.

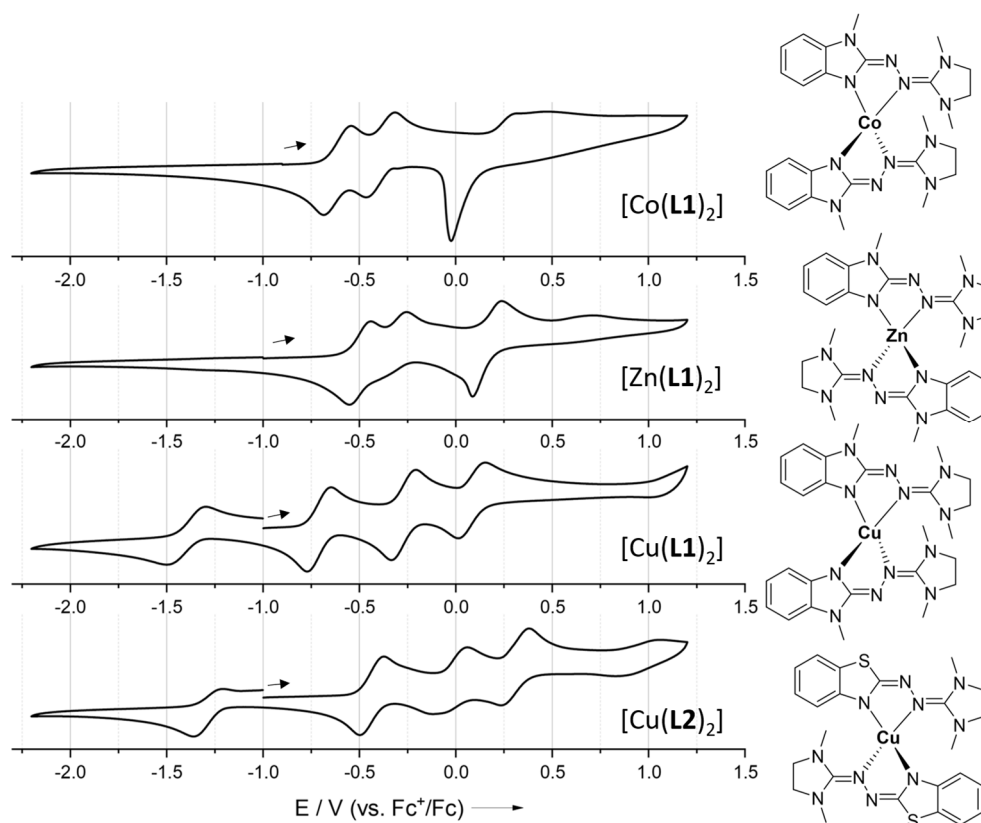


Abbildung 4-4: Übersicht homoleptischer Harnstoffazin- ML_2 -Komplexe und deren Redoxverhalten in CV-Experimenten (CH_2Cl_2 , $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Der exklusiv für die Kupferkomplexe beobachtete Redoxprozess bei niedrigem Potential (ca. 1.4 V) wird wahrscheinlich durch die metallzentrierte $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ -Reduktion bedingt.

Die Untersuchung und Beschreibung der elektronischen Struktur der ML_2 -Komplexe und deren Oxidationsstufen bilden den Hauptteil dieser Arbeit. Durch die vielfältige analytische Untersuchung der Komplexe sowie der unterstützenden theoretischen Beschreibung im Rahmen der DFT war es möglich, einen Einblick in die elektronische Struktur zu erhalten. Hierbei konnten außergewöhnliche intramolekulare Elektronentransferprozesse aufgrund des veränderbaren Redoxzustandes der Komplexeinheiten und der Metall-Ligand-Wechselwirkung beobachtet werden. Weiterhin zeigen die Kupferkomplexe eine verzerrte Koordinationsgeometrie, welche zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch liegt und damit eine leichte Änderung des Cu-Redoxzustandes begünstigt.

Die Komplexe $[Cu(L1)_2]$ und $[Cu(L2)_2]$ weisen im CV-Experiment (vgl. Abbildung 4-4) mehrere reversible Redoxvorgänge auf, die sich vom $[Zn(L1)_2]$ -Komplex (redoxinertes Zn) unterscheiden. Die besondere Stabilität der Komplexe in mehreren Oxidationsstufen wird durch die strukturelle Charakterisierung von $[Cu(L1)_2]$ in den ersten drei Oxidationsstufen und für $[Cu(L2)_2]$ in den ersten zwei Oxidationsstufen hervorgehoben.

Es wurde gezeigt, dass die neutralen Formen beider Komplexe als Cu^{II} -Komplexe mit zwei anionischen Liganden aufzufassen sind. Ausgehend davon wurde festgestellt, dass die Oxidation der neutralen Komplexe zu einer Reduktion des Metalls ($Cu^{II} \rightarrow Cu^I$) führt (siehe Abbildung 4-5). Was im ersten Moment paradox klingt, wird durch die redoxaktiven Harnstoffazinliganden ermöglicht. Die einfache Oxidation induziert eine Oxidation des zweiten Liganden unter intramolekularer Elektronenübertragung auf das Cu^{II} -Atom. Ein solch ungewöhnlicher redoxinduzierter Elektronentransfer (RIET) kann im vorliegenden Fall durch die Verringerung

der Cu^{II} -stabilisierenden ionischen Bindungsbeiträge bei der Oxidation des Komplexes verinnerlicht werden.

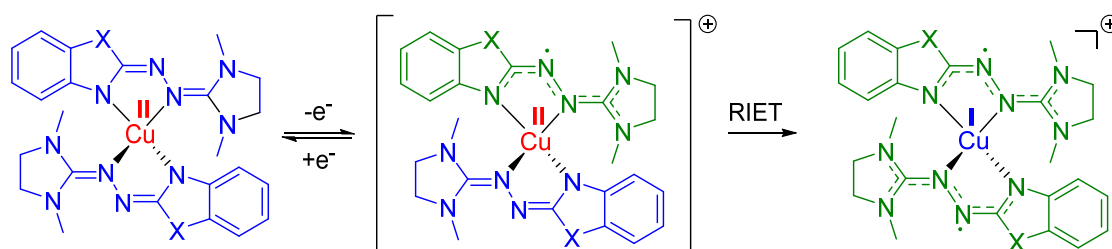


Abbildung 4-5: Intramolekularer Elektronentransferprozess bei der Oxidation der homoleptischen $[\text{Cu}(\mathbf{L1}/\mathbf{L2})_2]^+$ -Komplexe ($X = \text{NCH}_3$ ($\mathbf{L1}$), S ($\mathbf{L2}$)).^[165] Die Oxidation der Komplexe führt zu einer Reduktion des Cu-Atoms.

Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ wird ein Elektron vom zweiten Liganden auf das Kupferatom übertragen, was schließlich zu einem Cu^{I} -Komplex mit zwei neutralen radikalischen Liganden führt. Bei $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ stammt das für die Kupferreduktion benötigte Elektron eventuell teilweise aus dem neutralen, radikalischen Liganden oder wird nur teilweise vom zweiten übertragen (Beiträge weiterer Grenzstrukturen). Die magnetischen Eigenschaften von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ unterschieden sich stark. Für $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ beobachtet man das Vorliegen eines antiferromagnetisch gekoppelten Diradikals, während $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ einen stark diamagnetischen Charakter besitzt. In der Festkörperstruktur von $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]^+$ sind die Bindungsparameter der beiden $\mathbf{L2}$ -Liganden zudem unterschiedlich, während sie für $\mathbf{L1}$ in $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ gleich sind.

Die weitere Oxidation von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$ und damit die Bildung des zweifach oxidierten Komplexes zeigt, dass sich dieser am ehesten mit den Grenzstrukturen \mathbf{A}^{2+} oder \mathbf{B}^{2+} verstehen lässt (Abbildung 4-6). Unterstützende DFT-Rechnungen deuten stark auf die Beschreibung als \mathbf{A}^{2+} (drei ungepaarte Elektronen) hin und liefern eine Erklärung für das magnetische Verhalten im SQUID-Experiment (starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Liganden und dem Cu^{II} -Atom).

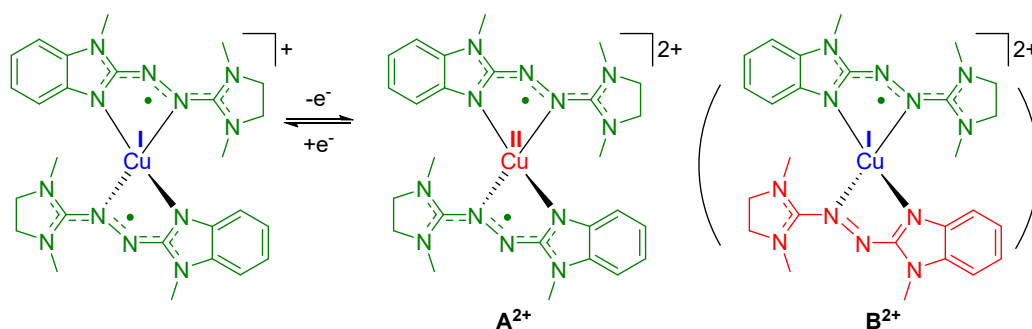


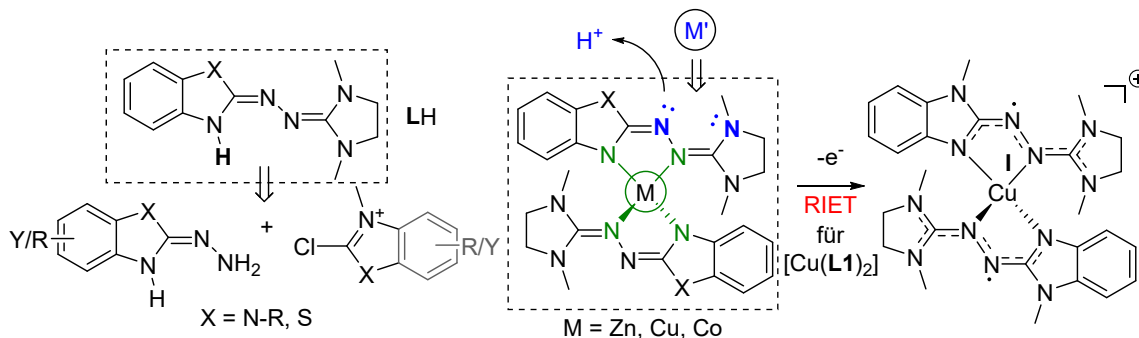
Abbildung 4-6: Zweifache Oxidation von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]^+$.^[165] Die analytischen Ergebnisse und theoretischen Untersuchungen weisen stark auf Grenzstruktur \mathbf{A}^{2+} hin.

Neben den Kupferkomplexen wurde auch die Struktur des neutralen Cobaltkomplexes $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ untersucht. Dieser lässt sich als Co^{II} -High-Spin-Komplex mit zwei anionischen Liganden (L^-) verstehen. Trotz des Vorliegens des redoxaktiven Co-Atoms verhält sich der Komplex fast wie der entsprechende Zinkkomplex (Abbildung 4-4). Dies deutet auf keine direkte Beteiligung des Metalls in den Redoxprozessen hin. In Zukunft könnte versucht werden, eine Beteiligung des Metalls ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$) über eine Änderung der Koordinationszahl/-geometrie (tetraedrisch zu oktaedrisch) zu induzieren.

Am $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplex wurde weiterhin die Möglichkeit einer sekundären Koordination von $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ im Rückgrat des Komplexes gezeigt. Aus dieser resultiert die Bildung eines trinuklearen Cobaltkomplexes. Dessen hohes magnetisches Moment bei Raumtemperatur ($\chi T = 8.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) deutet auf das Vorliegen von drei Co^{II} -High-Spin-Atomen hin. Die Koordination im Rückgrat weist den Amin-Imin-Koordinationsmodus auf und offenbart die hohe Lewis-Basizität des neuen partiell alkylierten Harnstoffazinstrukturmotivs. Durch die Tautomerie der partiell alkylierten Harnstoffazine (Azin-/Hydrazontautomerie) kann außerdem ein Proton im Rückgrat des Liganden gebunden werden, ohne dass dies zu einer Dekomplexierung des Metalls führt (Bildung der $[\text{M}(\text{HL})_2]^{2+}$). Somit können die Liganden und Komplexe als Elektronendonoren und Protonenakzeptoren angesehen werden.

Der koordinationschemische Teil wird durch eine erste katalytische Untersuchung der homoleptischen Kupferkomplexe abgeschlossen. Hierbei wurde die katalytische Aktivität von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ in der aeroben Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden (Imitation der enzymatischen Galactose-Oxidase(GOase)-Reaktivität) festgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Komplexe die Umwandlung von einfachen Substraten ermöglichen. Die Notwendigkeit einer Hilfsbase bei der Transformation wurde festgestellt. Außerdem wurden Unterschiede in der katalytischen Aktivität von $[\text{Cu}(\mathbf{L1})_2]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L2})_2]$ beobachtet. Diese sind wahrscheinlich auf die Abnahme der Stabilität der Komplexe in den höheren Oxidationsstufen (+3, +4) zurückzuführen.

Die in dieser Arbeit erforschten Merkmale der partiell alkylierten Harnstoffazine und der homoleptischen Harnstoffazinkomplexe sind nachfolgend zusammengefasst:



Partiell alkylierte Harnstoffazinderivate

- Chemische Diversität durch modularen Aufbau
- Hohe Lewis-Basizität durch N-H-Funktion
- Zweistufige Redoxsysteme (\mathbf{L}^- , \mathbf{L}^\cdot , \mathbf{L}^+)
→ Variation des Redoxpotentials
→ Anpassung der Metall-Ligand-WW

Homoleptische Harnstoffazinkomplexe

Hohe Komplexstabilität in mehreren Redoxstufen

Katalytische Aktivität in der aeroben Oxidation von Alkoholen nachgewiesen (GOase-Imitation)

Koordinationsgeometrie zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch

Freie Koordinationsstellen zur Substratanlagerung

Metall-Ligand-WW führt zu RIET-Prozess (M = Cu)

Möglichkeit der sekundären Koordination und Protonierung im Rückgrat

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität der zweifach oxidierten peralkylierten Harnstoffazine (**bdmeua**²⁺, **2**²⁺, **4**²⁺, **5**²⁺, **7**²⁺) in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit elektronenreichen Dienen untersucht (Abbildung 4-7).

Es wurde gezeigt, dass sich diese als dikationische Azo-Dienophile verstehen lassen und entsprechend dikationische Diels-Alder(DA)-Produkte mit Dienen (Dimethylbutadien, Cyclopentadien, Anthracen, Tetracen und Pentacen) bilden.

Für die Umsetzung des Dienophils **bdmeua**²⁺ mit Anthracen wurde ein, bei Raumtemperatur reversibles Gleichgewicht, gefunden. Für die restlichen Diene kommt es bei Raumtemperatur zur Bildung von stabilen Addukten, wobei das Gleichgewicht weit auf der Produktseite liegt. Die Addukte konnten präparativ isoliert und strukturell untersucht werden.

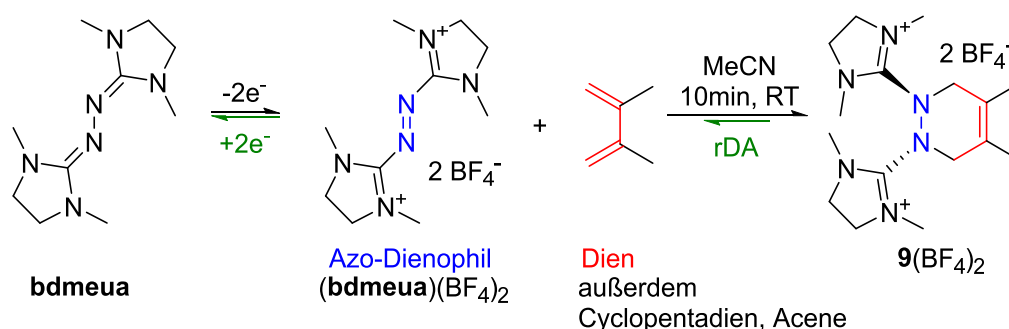


Abbildung 4-7. Am Beispiel der Umsetzung von **bdmeua**²⁺ mit Dimethylbutadien gezeigte Reaktivität der zweifach oxidierten peralkylierten Harnstoffazine in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit elektronenreichen Dienen. Das vorgelagerte Redoxgleichgewicht der Azo-Dienophile bedingt die Möglichkeit der elektrochemischen Induzierung der Retro-Diels-Alder-Reaktion.

Bei der Untersuchung der DA-Addukte wurde weiterhin die Möglichkeit der elektrochemischen Induzierung der Retro-Diels-Alder-Reaktion entdeckt. Diese ist im vorgelagerten Redoxgleichgewicht der dikationischen Azo-Dienophile (Reduktion zum Harnstoffazin) begründet. Außerdem konnte eine weitere besondere strukturelle Reaktivität der Diels-Alder-Addukte identifiziert werden. So lässt sich baseninduziert die Spaltung der geschwächten N–N-Bindung in den Addukten erreichen (vgl. Abbildung 4-8). Die Umwandlung führt beim Pentacen- und Tetracenaddukt zur Bildung von neuartigen bisguanidinofunktionalisierten Acenen. Für Butadienaddukte konnte die Bildung entsprechender endständig funktionalisierter Diene nachgewiesen werden.

Das so erhaltene 6,13-Bisguanidinopentacen **22** stellt eines der am stärksten donorsubstituierten Pentacenderivate dar. Es ist elektronenreicher als Pentacen selbst und als bisher bekannte donorsubstituierte 6,13-Diaminoderivate, weist dabei aber eine höhere Stabilität als die Diaminoderivate auf. Die Protonierung und die reversible Oxidation von **22** wurden gezeigt (vgl. Abbildung 4-8). In beiden Fällen ist die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln stark erhöht. Das reversible Redoxverhalten des 6,13-Bisguanidinopentacens, im Vergleich zu den 6,13-Diaminopentacenen, liegt wahrscheinlich in der strukturellen Stabilisierung der Guanidinosubstituenten begründet. Für die neutrale und dikationische Form konnte im Fall der Bisguanidinosubstitution ein planares Acengerüst nachgewiesen werden, während für die Diaminosubstitution ein Abwinkeln des Acengerüsts bei der Oxidation beobachtet wird, welche zur Irreversibilität der Redoxprozesse führt. Damit verbunden ist auch der Übergang von einem zweistufigen (Ein-Elektronen-)Redoxsystem zu einem einstufigen (Zwei-Elektronen-)System. Für die Oxidation des 6,13-Bisguanidinopentacens **22** konnten Hinweise für das Vorliegen einer radikalischen Zwischenstufe **22**^{•+} gefunden werden.

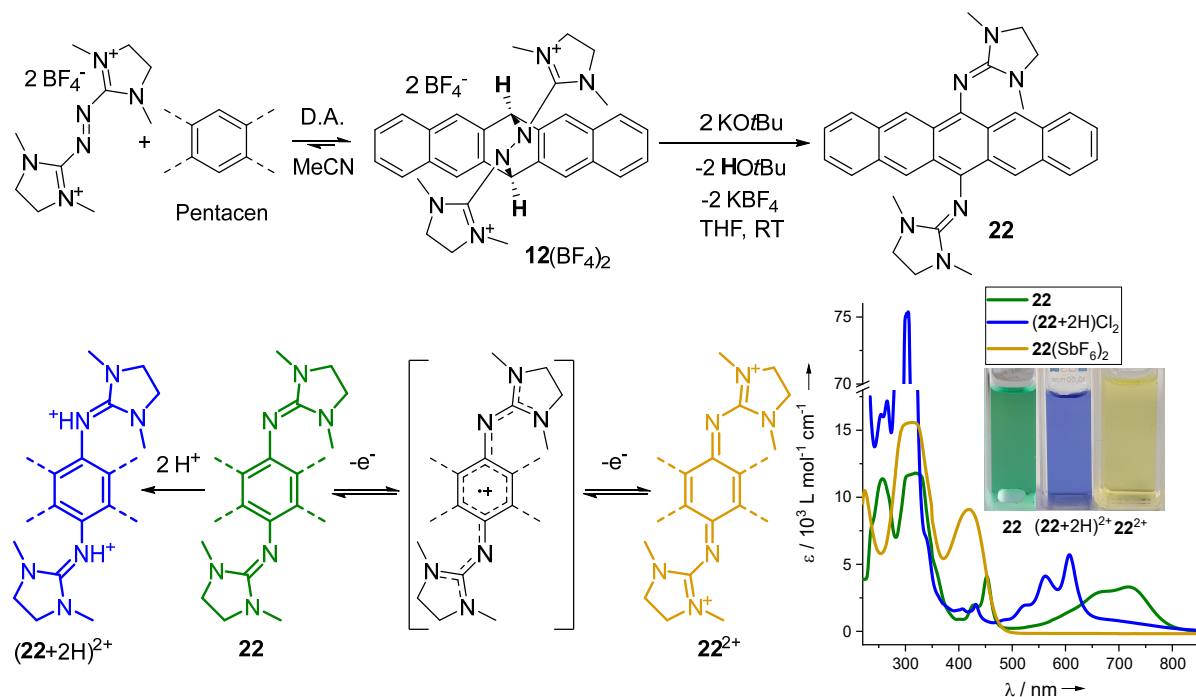


Abbildung 4-8: Reaktionsfolge zur Bildung des 6,13-Bisguanidinopentacens **22** über das DA-Produkt **12**²⁺ und dessen baseninduzierter N–N-Bindungsspaltung.^[132] Protonierung und Redoxverhalten von **22** sowie UV-Vis-Spektren der unterschiedlichen Spezies (**22** CH₂Cl₂, $(22+2\text{H})^{2+}$ und 22^{2+} MeCN).

Die zweifach positive Ladung der Azo-Dienophile und der Übertrag auf das Addukt in der DA-Reaktion stellen eine interessante Eigenschaft dar. Diese wurde bisher nicht beobachtet, da die meisten Dienophil-/Dien-Komponenten ungeladen sind. Im vorliegenden Fall beruht diese Eigenschaft auf dem besonderen Harnstoffazingerüst. Die DA-Reaktion der dikationischen Azo-Dienophile mit Acenen führt zu einer stark erhöhten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (MeCN). Durch die hohe Ladung der Addukte und Dienophile wäre in Zukunft auch eine lösungsmittelabhängige (polaritätsabhängige) Steuerung des DA-Gleichgewichts denkbar. Weiterhin ist die Möglichkeit der elektrochemischen Manipulation eines Diels-Alder-Gleichgewichtes bis dato kaum bekannt. Daraus könnten sich neue Möglichkeiten im Bereich der Materialien ergeben. So wäre beispielsweise die elektrochemische Steuerung der Fluoreszenzeigenschaften einer Acen-Dien-Komponente indirekt über die Steuerung des DA-Gleichgewichts vorstellbar.

Weiterführende Information zu den Reaktivitäten

5.1 Besonderheiten bei der Komplexbildung von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$

Bei der Komplexbildungsreaktion von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ in CH_2Cl_2 und Kristallisation des Komplexes aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan, wurden neben Kristallen des homoleptischen $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes weitere Kristalle erhalten, welche die Bildung eines zusätzlichen Moleküls zeigen (siehe Abbildung 5-1). Die strukturanalytische Untersuchung zeigt koordiniertes ZnCl_2 an einem von zwei **L1** Liganden, die wiederum über eine CH_2 -Einheit verbunden sind. Dies stellt somit formal das Aktivierungsprodukt eines CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküls und des $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes dar.

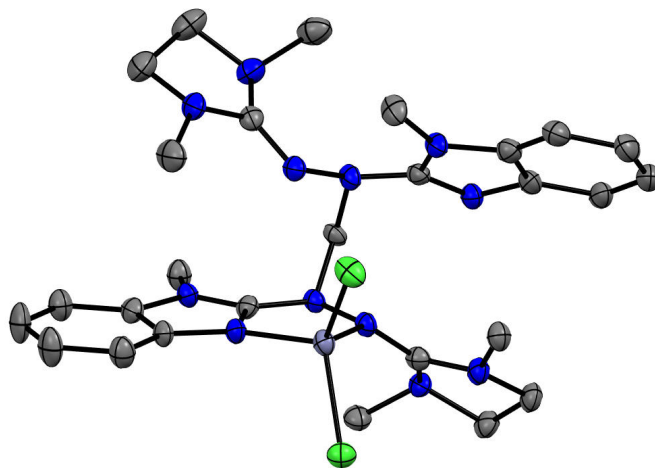


Abbildung 5-1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $[(\text{L1})\text{-CH}_2\text{-(L1)ZnCl}_2]$ -Komplexes. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, Zn-silber, Cl-grün. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

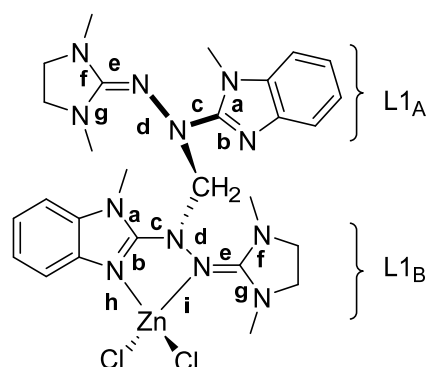
Die kritischen Bindungslängen des Ligandrückgrats im gebildeten Produkt sind entsprechend der Lewis-Formel (siehe Tabelle 5-1) im Vergleich zum homoleptischen $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplex bzw. freien **HL1** verändert. Am auffälligsten ist hierbei die starke Verlängerung der CN-Bindung **c** sowie die Verkürzung der CN-Bindungen **a** und **b**. Insgesamt sind die Bindungslängenunterschiede im $\text{ZnCl}_2\text{-L1}_B$ koordinierenden Teil und nicht-koordinierenden **L1_A** Teil gering (siehe Tabelle 5-1). Die Koordination scheint hauptsächlich auf den aliphatischen Teil des **L1** Liganden Einfluss zu nehmen, wobei es zu einer Verlängerung der CN-Bindung **e** im Vergleich zum nicht-koordinierenden Teil kommt. Gleichzeitig ist eine Verkürzung der CN-Bindungen **g** und **f** zu beobachten.

Tabelle 5-1: Vergleich ausgewählter Strukturparameter (in Å) von $[(\mathbf{L1})\text{-CH}_2\text{-(L1)ZnCl}_2]$, $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ und $\mathbf{HL1}$.

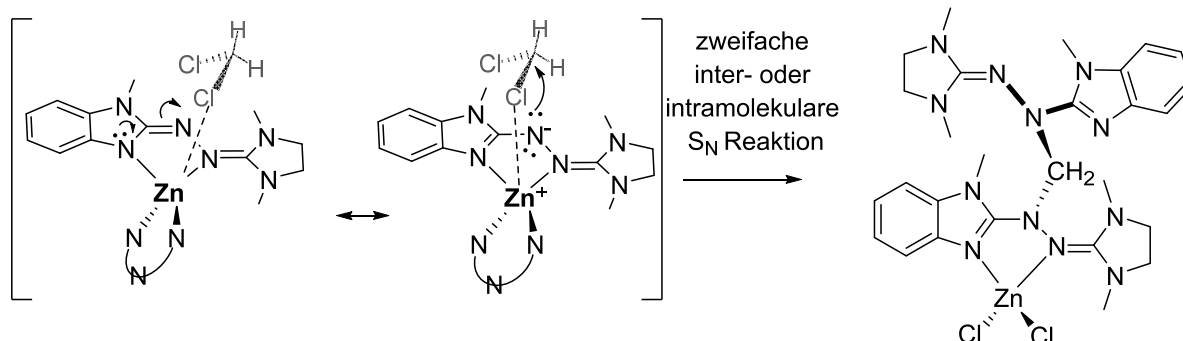
	$\mathbf{HL1}$ exp.*	$[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ exp.	$[\mathbf{L1}_A\text{CH}_2\mathbf{L1}_B\text{ZnCl}_2]$ exp. ($\mathbf{L1}_A/\mathbf{L1}_B$)
a	1.385(2)	1.387(1)	1.367(6)/1.354(6)
b	1.378(2)	1.365(1)	1.322(6)/1.321(6)
c	1.295(2)	1.307(1)	1.393(6)/1.386(6)
d	1.424(2)	1.432(1)	1.435(6)/1.433(6)
e	1.295(2)	1.307(1)	1.295(6)/1.319(6)
f	1.392(2)	1.376(1)	1.396(6)/1.371(6)
g	1.392(2)	1.381(1)	1.368(6)/1.344(6)
h	-	1.958(1)	2.007(4)
i	-	2.052(1)	2.061(4)
\angle	-	79.4°	89.7°

*gemittelte Bindungslängen, vier leicht unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle.

\angle kl. Winkel zwischen den jeweiligen Ligandenebenen.



Es ist anzunehmen, dass die erhaltene Verbindung entweder zu Beginn der Reaktion durch Wechselwirkung des Lösungsmittels CH_2Cl_2 mit ZnEt_2 und $\mathbf{HL1}$ gebildet wird, oder wahrscheinlicher, dass der gebildete homoleptische $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplex durch die Zink(II) Lewis-Säure, CH_2Cl_2 aktiviert. Durch die nukleophile N-basische Funktion im Ligandenrückgrat erfolgt dann die zweifache inter- oder intramolekulare Substitution (siehe Schema 5-1).



Schema 5-1: Möglicher Reaktionsschritt der Aktivierung des CH_2Cl_2 Lösungsmittelmoleküls durch Kombination des Lewis-sauren Zink(II)-Atoms und des nukleophilen Ligandrückgrats. Auch die intermolekulare Variante ist denkbar.

Die wahrscheinlich in der Bildung des CH_2Cl_2 -Addukts beobachtete Metall-Ligand-Kooperativität stellt ein interessantes Feld dar, wurde aber im vorliegenden Fall nicht weiterverfolgt. Zur Bildung des $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ -Komplexes sollte daher eher auf das inerte 1,2-Difluorbenzol statt auf Dichlormethan zurückgegriffen werden.

Weiterhin führte die Darstellung von $[\text{Zn}(\mathbf{L1})_2]$ in THF statt CH_2Cl_2 /Difluorbenzol mit zwei äquivalenten $\mathbf{HL1}$ und mit einem äquivalent ZnEt_2 (1 M in Hexan) zur Bildung einer farblosen Suspension. Nach dem Entfernen des Überstandes und mehrmaligem Waschen des Rückstands mit THF, wurde dieser $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in DMSO-d_6 untersucht. Das erhaltene Spektrum (siehe Abbildung 5-2a) zeigt neben Signalen, die dem Liganden zuzuordnen sind, auch stark hochfeldverschobene Signale (1.20 ppm Triplett, 0 ppm Quartett) welche

wahrscheinlich durch eine am Zink gebundene Ethylgruppe hervorgerufen werden, sowie ein Wasserrestsignal (3.32 ppm, wsl. durch Wasserspuren im DMSO).

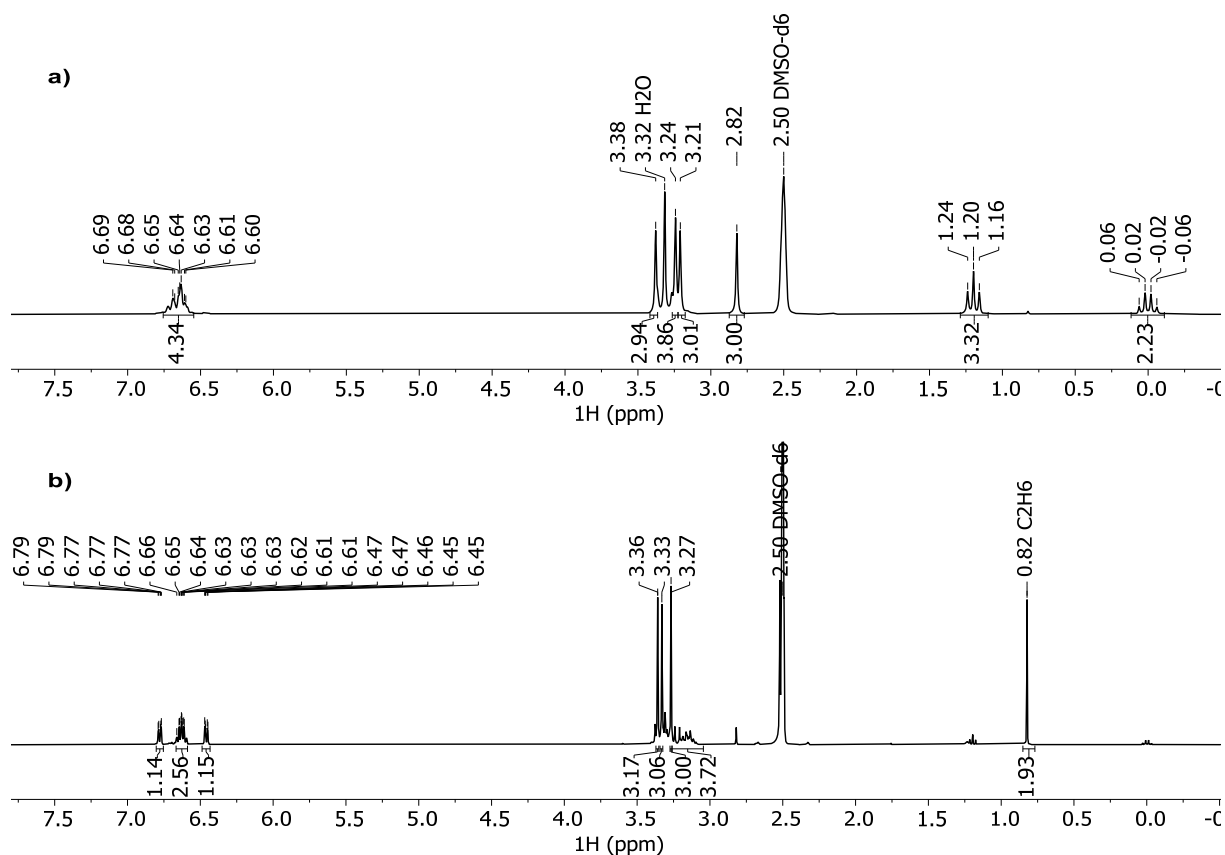
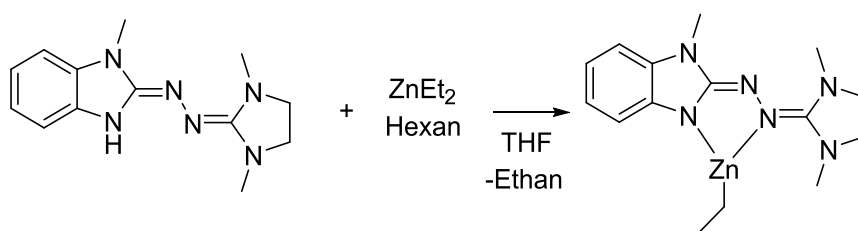


Abbildung 5-2: a) ¹H-NMR-Spektrum (199.87 MHz, DMSO-d₆) des Rückstandes der Umsetzung von HL1 mit ZnEt₂ direkt nach dem Lösen. b) ¹H-NMR-Spektrum (399.89 MHz, DMSO-d₆) nach zwei Stunden.

Die Integralverhältnisse deuten darauf hin, dass es möglicherweise zur Bildung des monosubstituierten [(L1)ZnEt]-Komplexes kommt (siehe Schema 5-2).



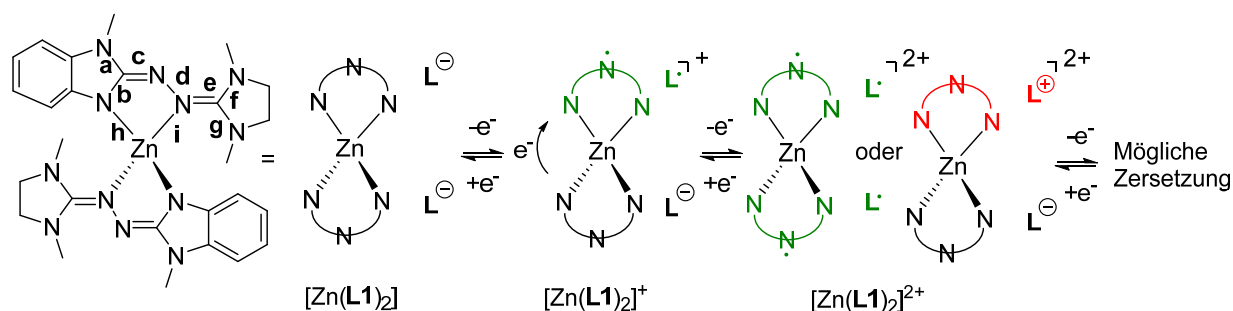
Schema 5-2: Die Umsetzung von HL1 mit ZnEt₂ in THF führt wahrscheinlich zur Ausfällung des monosubstituierten Zinkkomplexes [(L1)ZnEt].

Die ausbleibende weitere Reaktion zum homoleptischen Zinkkomplex trotz 2 Äquivalenten HL1, ist wahrscheinlich der Ausfällung des Zwischenproduktes in THF geschuldet. Über einen längeren Beobachtungszeitraum kommt es zu einer Veränderung des ¹H-NMR-Spektrums, dabei lässt sich die Bildung von gelöstem Ethan (0.82 ppm) erkennen (siehe Abbildung 5-2b),^[222] gleichzeitig nehmen die stark hochfeldverschoben Signale in ihrer Intensität weitestgehend ab. Wahrscheinlich führen die vorhandenen Wasserspuren im DMSO-d₆ zur Hydrolyse des Ethylliganden unter Bildung eines [Zn(L1)(OH)]-Komplexes.

Diese Beobachtungen könnten zukünftig interessant sein, da sie eine Möglichkeit zur sequenziellen Darstellung entsprechender Zinkkomplexe mit zwei unterschiedlichen HL-Liganden bieten könnten.

5.2 Theoretische Betrachtung der Redoxstufen von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$

Zur Evaluation der höheren Redoxstufen des $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes wurden Rechnungen auf DFT-Basis (B3LYP+D3/def2-TZVP) durchgeführt (vgl. Schema 5-3). Diese sollen als erster Anhaltspunkt für zukünftige Untersuchungen der Oxidationsstufen des $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes dienen.



Schema 5-3: Überlegungen zur elektronischen Struktur der Oxidationsstufen von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$.

Die Strukturoptimierung der einfach oxidierten Form ($S = 0.5$, $\langle S^2 \rangle = 0.76$) ausgehend von der Kristallstruktur der reduzierten Form $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$, zeigt einen Komplex, in dem beide Liganden identisch sind (CNNC-Bindungslängen: ber. **c** 1.317, **d** 1.384, **e** 1.325 Å). Die Spindichte ist in diesem Fall gleichmäßig auf beide Liganden verteilt, allerdings stellt diese Struktur kein Minimum dar (eine imaginäre Frequenz mit -64 cm^{-1}). Eine geringe Auslenkung des Moleküls entlang der negativen Mode (thermische Energie 100 K) ergibt eine neue leicht verzerrte Ausgangsstruktur der einfach oxidierten Form $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^+$ ($S = 0.5$, $\langle S^2 \rangle = 0.76$). In der berechneten Komplexstruktur sind die beiden **L1**-Liganden nicht mehr identisch (somit **L1a/L1b**). Die kritischen Bindungslängen des CNNC-Gerüsts des einen Liganden **L1a** (ber. **c** 1.343, **d** 1.344, **e** 1.348 Å) sind im Vergleich zum reduzierten $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplex (exp. **c** 1.307(1), **d** 1.432(1), **e** 1.307(1) Å/ber. **c** 1.305, **d** 1.413, **e** 1.302 Å) angeglichen. Die des zweiten Liganden **L1b** (ber. **c** 1.305, **d** 1.414, **e** 1.309 Å) nahe der Bindungslängen des reduzierten $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes. Die Ligand-Metall-N-Zn-Bindungslängen beider Liganden unterscheiden sich ebenfalls (**L1a** ber. **h** 1.984, **i** 2.185 Å/**L1b** ber. **h** 1.946, **i** 2.035 Å). Der Winkel zwischen den zwei Ligand N-Zn-N-Ebenen beträgt 62.3° . Dies lässt darauf schließen, dass ein oxidiertes neutraler Ligand **L1•** und ein anionischer reduzierter Ligand **L1⁻** vorliegen. Auch die Betrachtung der Spindichteverteilung spiegelt dies wider. Der Rechnung nach ist diese hauptsächlich, auf die N-Atome des Harnstoffazingerüsts eines Liganden (**L1a**) verteilt. Obwohl das HOMO des reduzierten $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplexes auf beiden Liganden lokalisiert ist, scheint die Entfernung des Elektrons zu einer Lokalisierung der Orbitaldichte auf eine Ligandeneinheit zu führen. Dabei ist das β -HOMO auf der reduzierten Ligand-Seite lokalisiert und das β -LUMO auf der oxidierten Seite (siehe Abbildung 5-3).

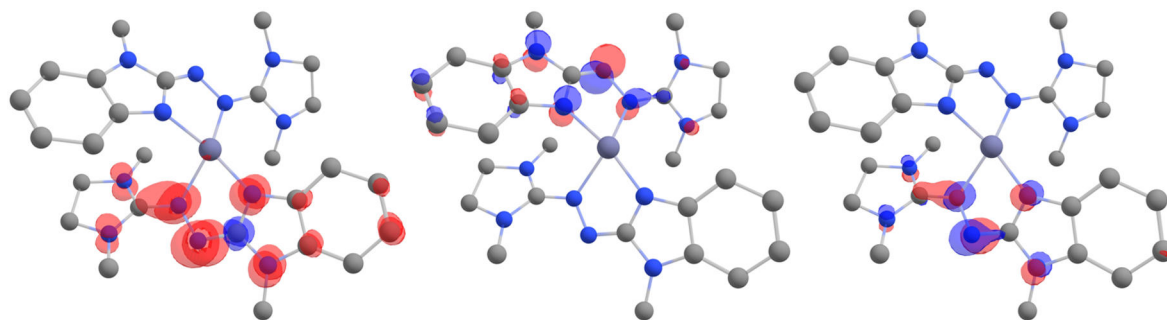


Abbildung 5-3: Links: Visualisierte Spindichte (Isowert 0.003) von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{\bullet+}$ rot und blau entsprechen α und β Spindichten. Mitte und rechts: β -HOMO und β -LUMO (Isowert 0.074) $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{\bullet+}$ (B3LYP+D3/def2-TZVP).

Die einfach oxidierte Form $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^+$ kann als gemischtvalente Verbindung aufgefasst werden.^[223-224] Je nachdem wie stark die zwei Redoxzentren miteinander wechselwirken, ist das Elektron entweder vollständig auf einem Liganden lokalisiert (sehr schwache Wechselwirkung), teilweise auf beide delokalisiert (mittelstarke Wechselwirkung, fast identische Zentren) oder vollständig über beide Zentren delokalisiert (starke Wechselwirkung).^[223]

TD-DFT-Rechnungen zeigen eine energetisch sehr niedrige vertikale Anregung mit geringer Oszillatorstärke im NIR-Bereich ($2276 \text{ cm}^{-1}/4393 \text{ nm}$) vom β -HOMO ins β -LUMO, die somit als Intervallenz-Charge-Transfer-Übergang (IVCT) aufgefasst werden kann. Weiterhin sagen die TD-DFT Rechnungen im sichtbaren Bereich Übergänge voraus, die ebenfalls ähnlich dem niedrigsten Übergang Kombinationen aus Inter- und Intraligand-Charge-Transfer-Übergängen darstellen. Das simulierte Spektrum im UV- und sichtbaren Bereich zeigt Ähnlichkeit mit dem des berechneten hypothetischen freien L1^\bullet . Der berechnete IVCT-Übergang lässt auf eine gewisse Wechselwirkung der Redoxzentren schließen (vgl. Abbildung 5-4). Deren Größe ist anhand der Rechnungen allerdings schwer vorherzusagen. Zu erwähnen ist, dass der zunächst berechnete energetisch nahe liegende Zustand mit einer imaginären Frequenz ($\Delta E_{\text{el}} = -8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), in dem beide Liganden in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegen (Spindichte gleichmäßig auf beide Liganden verteilt), ein entsprechender Übergangszustand für einen Intervallenz-Charge-Transfer darstellen könnte und somit auf eine niedrige Aktivierungsbarriere hindeutet.

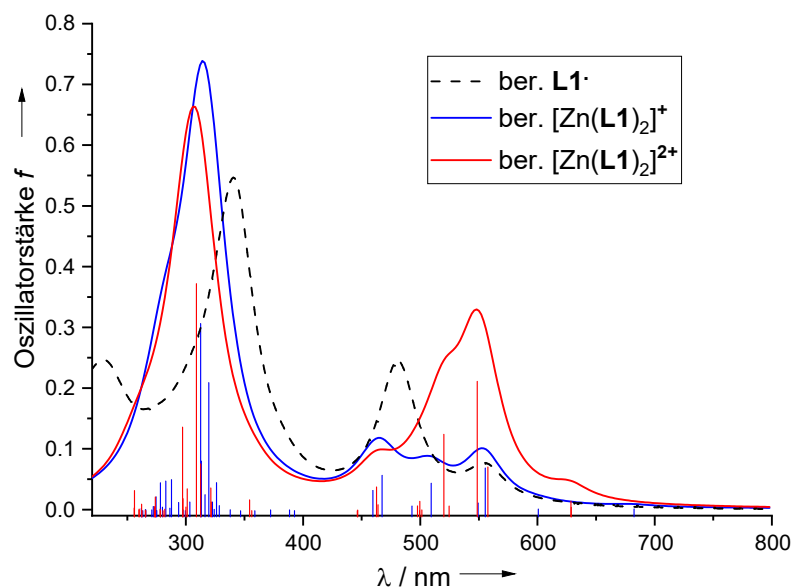


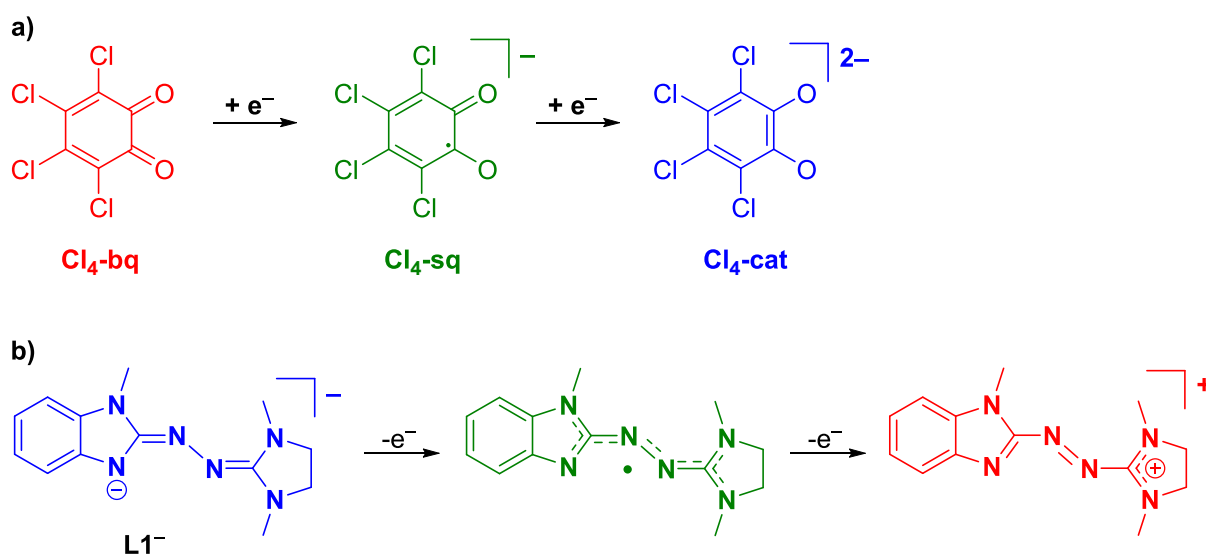
Abbildung 5-4: TD-DFT berechnete vertikale Anregungsspektren (40 Übergänge, Lorentzprofil Stdw. 20) für $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{\bullet+}$ (zusätzliche NIR-Bande bei 4393 nm nicht gezeigt) und $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{2+}$ sowie L1^{\bullet} . (B3LYP+D3/def2-TZVP).

Für die weitere Oxidation (Bildung von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{2+}$) ergeben sich zwei mögliche Zustände (siehe Schema 5-3), zum einen der Triplettzustand ($S = 1$) in dem beide Liganden einfach oxidiert vorliegen oder ein geschlossenschaliger Singulettzustand. Dabei liegt der berechnete Triplettzustand ($S = 1$, $\langle S^2 \rangle = 2.020$) unter dem geschlossenschaligen Singulettzustand ($\Delta E_{\text{el+vib}0} = -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). In der optimierten Struktur sind beide Liganden identisch, die kritischen Bindungslängen des CNNC-Gerüsts von $[\text{Zn}(\text{L1})_2]^{2+}$ (ber. **c** 1.336, **d** 1.352, **e** 1.351 Å) gleichen sich im Vergleich zum reduzierten $[\text{Zn}(\text{L1})_2]$ -Komplex an (exp. **c** 1.307(1), **d** 1.432(1), **e** 1.307(1) Å/ber. **c** 1.305, **d** 1.413, **e** 1.302 Å). Die Betrachtung der Spindichte zeigt eine gleichmäßige Verteilung auf beide Liganden.

Ausgehend vom Triplettzustand wurde mittels des Broken-Symmetry-Ansatzes ($\langle S^2 \rangle_{\text{BS}} = 1.019$) versucht die Energie des offenschaligen Singulettzustandes abzuschätzen. Nach Rechnung liegt der Triplettzustand unter dem offenschaligen Singulettzustand, die berechnete ferromagnetische Austauschwechselwirkung ist schwach und beträgt $J = +9.8 \text{ cm}^{-1}$ ($\mathbf{H} = -2J_{\text{ab}}\text{S}_a\cdot\text{S}_b$), die Energiedifferenz zwischen offenschaligem Singulett und Triplett beträgt $2J$.

5.3 Reaktionsverhalten von HL1 mit dem Tetrachlorosemichinolat-Co(II)-Komplex

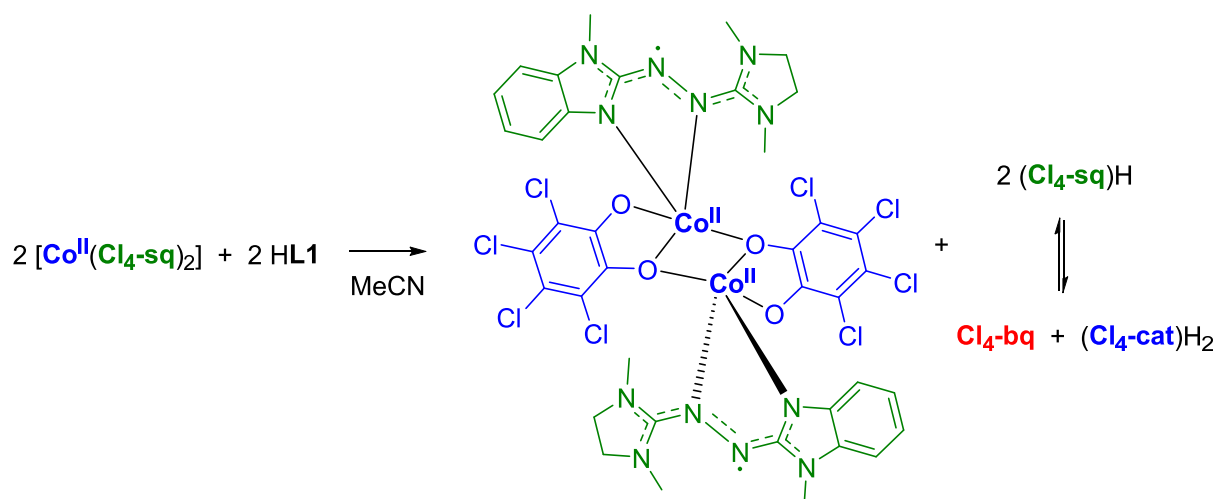
Weiterhin wurde auch das Reaktionsverhalten des Liganden **HL1** mit einem Komplex untersucht, der selbst bereits redoxaktive Liganden enthält. In diesem Fall wurde **HL1** mit $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$ umgesetzt. Das Redoxpotential des **HL1**-Liganden ($E_{1,2} = -0.49 \text{ V HL1}^+/\text{HL1}$ vs. Fc^+/Fc in CH_2Cl_2) und das des $\text{Cl}_4\text{-bq}$ -Liganden ($E_{1,2} = -0.33 \text{ V}(\text{Cl}_4\text{-bq})/(\text{Cl}_4\text{-sq})$ vs. Fc^+/Fc , CH_2Cl_2)^[225] liegt nahe beieinander. Aufgrund der ähnlichen Redoxpotentiale sowie dem Vorliegen des redoxaktiven Cobaltatoms und des Protons am Harnstoffazinliganden, sind die ablaufenden Vorgänge bei deren Umsetzung kaum vorhersehbar. Nachfolgenden werden die beobachtete Reaktivität sowie die erhaltenen Ergebnisse zur Bestimmung der elektronischen Struktur und damit der Oxidationsstufen der Komplexeinheiten gezeigt.



Schema 5-4: Oxidationsstufen (a) der *o*-Benzochinonliganden $\text{Cl}_4\text{-bq}$ und (b) der deprotonierten Form des partiell alkylierten Harnstoffazinliganden **HL1**.

Der Tetrachlorosemichinolat-Co^{II}-Komplex $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$ galt im Gegensatz zum entsprechenden Tertbutylsemichinolat-Komplex $[\text{Co}_4(\text{tBu-sq})_8]$ als nicht darstellbar.^[226] Er konnte jedoch kürzlich durch Lohmeyer *et al.* im Arbeitskreis Himmel,^{vii} durch Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $\text{Cl}_4\text{-bq}$ in CH_2Cl_2 (anstelle von Benzol) dargestellt werden. Eine strukturelle Charakterisierung ist bis dato nicht möglich. Es ist allerdings anzunehmen, dass der $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$ -Komplex wie der strukturell charakterisierte $[\text{Co}_4(\text{tBu-sq})_8]$ -Komplex als Oligomer mit verbrückenden Semichinolat-Liganden vorliegt.^[226] Dies wird weiter durch die Umsetzung von $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$ mit **HL1** gestützt (siehe Schema 5-5).

^{vii} laufende Dissertation, Lukas Lohmeyer (Universität Heidelberg), 2022



Schema 5-5: Umsetzung von $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$ mit HL1.

Aus der Reaktionslösung wurde ein dinuklearer Cobaltkomplex (39 % Kristallausbeute) isoliert, welcher aus zwei verbrückenden Tetrachlorocatechol-Liganden und zwei **L1**-Liganden besteht (siehe Abbildung 5-5, Bindungsparameter in Tabelle 5-2).

Die Bestimmung des Redoxzustandes beider redoxaktiver Liganden und der Cobaltatome erfolgt in erster Näherung anhand der kritischen Bindungsparameter (siehe Tabelle 5-2). Zum einen sind beide endständigen **L1**-Liganden und die verbrückenden Catechole im Mittel gleich, auch die Koordination beider Co-Atome kann als gleich angesehen werden. Die kritischen Bindungslängen der **L1**-Liganden zeigen ein Angleichen der Bindungslängen der CNNC-Einheit (**c**, **d**, **e** = 1.357(2)/1.359(2), 1.361(1)/1.364(2), 1.337(2)/1.342(2) Å), was auf das Vorliegen des Liganden in der oxidierten neutralen radikalischen Form **L1**[•] hindeutet. Zum Vergleich: Diese Bindungsparameter betragen im freien HL1-Liganden 1.295(2), 1.424(2) und 1.295(2) Å (**c**, **d**, **e**). Im Gegensatz dazu beobachtet man für die ehemaligen (Cl₄-sq)⁻-Liganden Bindungslängen, die nun im Einklang mit der vollständig reduzierten Catecholato-Form (Cl₄-cat)²⁻ sind, insbesondere die ähnlichen C–C-Bindungslängen des C₆-Gerüsts zeigen eine intakte Aromatizität. Die Bestimmung des metrischen Oxidationszustandes (MOS)^[227] dieser Liganden stützt dies weiter und ergibt ein MOS von -1.75 ± 0.12 bzw. -1.69 ± 0.12 . Aus der Bestimmung des Redoxzustandes der Liganden ergibt sich letztlich die Oxidationszahl der Cobaltatome, wobei es sich demnach um ein Cobalt in der Oxidationsstufe +II handelt. Folglich werden im Reaktionsverlauf zwei (Cl₄-sq)⁻-Einheiten vom Cobalt unter De-protonierung zweier HL1-Liganden entfernt, die zwei anderen (Cl₄-sq)⁻-Liganden werden durch die zwei **L1**-Liganden reduziert und bilden so wahrscheinlich zwei (Cl₄-cat)²⁻-Liganden und zwei neutrale radikalische **L1**[•]-Liganden (siehe Schema 5-5).

Die fünffache Koordination der Cobaltatome kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden, mit O1, O3, N5 bzw. N11, O2 und O4 in äquatorialer Position und N1, O2 bzw. N7 und O3 in axialer Position. Die Koordination der Harnstoffazinliganden zeigt eine kürzere Co–N-Bindung N5–Co1 bzw. N11–Co2 (1.989(1)/1.981(1) Å) und eine längeren Co–N-Bindung N1–Co1 bzw. N7–Co2 (2.190(1)/2.142(1) Å). Auch für die verbrückenden Cl₄-Catecholato-Liganden werden eine kurze Co–O-Bindung Co1–O1 bzw. Co2–O4 (1.946(1)/1.956(1) Å) und zwei

aufgeweitete Co-O-Bindungen Co1-O2/Co1-O3 (2.179(1)/1.999(1) Å) bzw. Co2-O2/Co2-O3 (2.014(1)/2.219(1) Å) beobachtet.

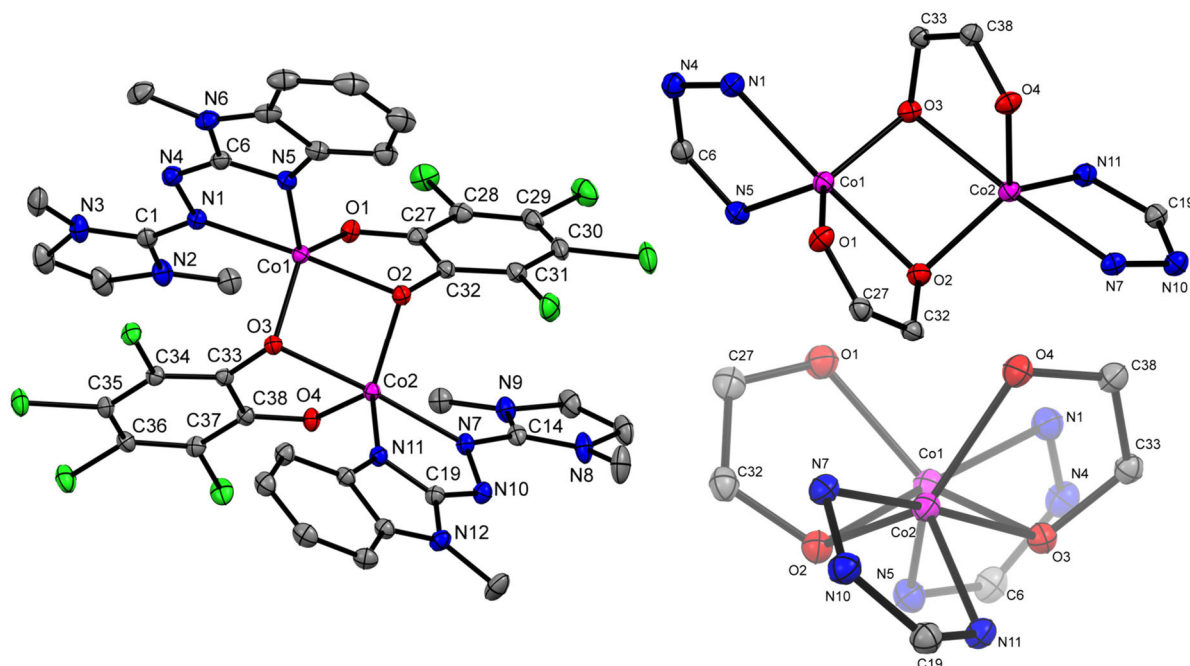


Abbildung 5-5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ (links) sowie Ausschnittstruktur der Cobaltkoordinationsumgebung aus zwei Perspektiven. Die dargestellten Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Zwei kokristallisierte Moleküle MeCN pro Elementarzelle sind nicht gezeigt. Farbcode: N-blau, C-grau, O-rot, Cl-grün, Co-pink. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt.

Tabelle 5-2: Ausgewählte experimentelle Strukturparameter (Bindungen in Å, Winkel in °) von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$. Zur einfachen Vergleichbarkeit mit den zuvor behandelten Harnstoffazinkomplexen wurde auch die interne Bezeichnung aufgeführt.

Bindung	Co-(L1/Cl ₄ -cat)	Int Bez.	Bindung L1 _A	Bindung L1 _B	
Co1-O1	1.946(1)	a	N6-C6	N12-C19	
Co1-N1	2.190(1)	b	N5-C6	N11-C19	
Co1-O2	2.179(1)	c	N4-C6	N10-C19	
Co1-O3	1.999(1)	d	N1-N4	N7-N10	
Co1-N5	1.989(1)	e	N1-C1	N7-C14	
Co2-O2	2.014(1)	f	C1-N2	N8-C14	
Co2-O3	2.219(1)	g	C1-N3	N9-C14	
Co2-O4	1.956(1)				
Co2-N7	2.142(1)				
Co2-N11	1.981(1)				
Co1-Co2	3.028(1)				
Winkel	Co-(L1/Cl ₄ -cat)	Winkel	Co-(L1/Cl ₄ -cat)	Bindung Cl ₄ -cat _A	Bindung Cl ₄ -cat _B
N1-Co1-N5	77.9(1)	N7-Co2-N11	78.6(1)	O1-C27	O4-C38
N5-Co1-O1	117.4(1)	N11-Co2-O4	116.0(1)	O2-C32	O3-C33
N5-Co1-O3	110.8(1)	N11-Co2-O2	116.2(1)	C27-C28	C33-C34
O1-Co1-O3	130.9(1)	O2-Co2-O4	124.7(1)	C27-C32	C33-C38
N1-Co1-O2	176.9(1)	N7-Co2-O3	174.4(1)	C28-C29	C34-C35
				C29-C30	C35-C36
				C30-C31	C36-C37
				C31-C32	C37-C38

Zur weiteren Aufklärung der elektronischen Struktur wurden magnetische Messungen für den Komplex im Festkörper mittels SQUID Magnetometrie (siehe Abbildung 5-6) und in Lösung (CH_2Cl_2) bei Raumtemperatur mittels NMR (Evans-Methode) durchgeführt. Im Festkörper ergibt sich ein χT -Wert von $3.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K, der im Einklang mit dem in Lösung bestimmten Wert steht ($\chi T = 2.99 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 298 K, in beiden Fällen diamagnetische Korrektur mittels Pascal-Konstanten). Im Festkörper nimmt χT mit fallender Temperatur stetig ab und erreicht ein Wert von $0.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K.

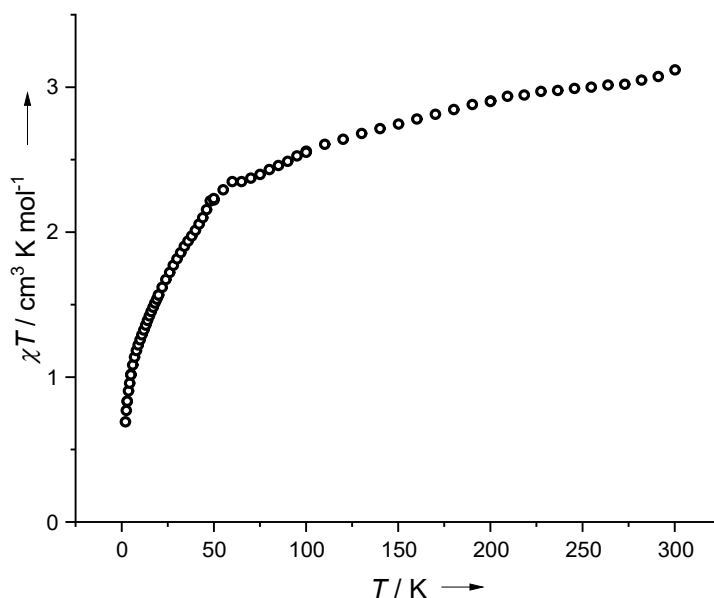


Abbildung 5-6: Temperaturabhängigkeit von χT von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ (2-300 K) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT.

Der niedrige χT -Wert bei Raumtemperatur spricht entweder für Low-Spin-Cobalt(II)-Atome oder eine stark antiferromagnetisch gekoppeltes High-Spin- Co^{II} -System. Zur Evaluation ist es sinnvoll zunächst den Hochtemperatur-Bereich zu betrachten, da dieser normalerweise gegen den χT -Wert des ungekoppelten Systems strebt (Voraussetzung ist eine nicht allzu große Kopplung, somit $|J|/k_{\text{B}}T \ll 1$).^[191,228] Für den nicht gekoppelten Fall eines Komplexes bestehend aus zwei Cobalt(II)-Low-Spin-Atome (je ein ungepaartes Elektron) und zwei L1^\bullet Liganden die je ein ungepaartes Elektronen tragen, lässt sich der χT -Wert aus dem Spin-Only-Wert für vier Mal ein ungepaartes Elektron berechnen ($4 \cdot 0.375 = 1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Im Vergleich zum experimentell beobachteten Wert ist dieser ist zu niedrig, zumal durch Spin-Bahn-Kopplung im Co^{II} -Low-Spin System, wenn überhaupt, nur geringe zusätzliche Beiträge zu erwarten sind.

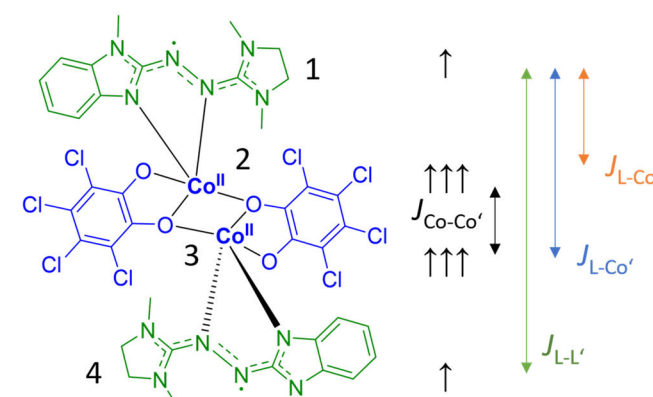
Ein hypothetischer gemischter Komplex bestehend aus einem Co^{II} -High-Spin- und einem Co^{II} -Low-Spin-Atom (sowie zwei radikalischen L1^\bullet) ist aufgrund der molekularen Struktur mit relativ gleicher Koordination beider Co-Atome unwahrscheinlich. Zur Vollständigkeit, hier beträgt der χT -Erwartungswert im ungekoppelten Fall $3.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($1.875 + 3 \cdot 0.375$), wobei der experimentelle Wert allerdings höher sein sollte (bedingt durch Spin-Bahn-Kopplung im Co^{II} -High-Spin-System).

Der theoretische ungekoppelte dinukleare Cobaltkomplex bestehend aus zwei Co^{II}-High-Spin-Atomen und zwei **L1**• ergibt einen χ_T -Wert von $4.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \text{ K}$ ($2 \cdot 1.875 + 2 \cdot 0.375$) der ebenfalls durch Spin-Bahn-Kopplung bei den Co^{II}-High-Spin-Atomen erhöht sein könnte.

Zur weiteren Evaluation wurde versucht die Austauschwechselwirkung mithilfe grundlegender DFT-Rechnungen unter Verwendung des Broken-Symmetry(BS)-Ansatzes abzuschätzen. DFT-Rechnung zur Beschreibung des Komplexes bestehend aus zwei Co^{II}-Low-Spin-Atomen und zwei radikalischen **L1**• Liganden ($S_z = 2$, Quintettzustand) konvergierten nicht in den gewünschten Zustand, sondern in einen Broken-Symmetry-Zustand des Komplexes bestehend aus zwei Co^{II}-High-Spin mit zwei radikalischen **L1**•-Liganden. Demgegenüber zeigen DFT-Rechnungen für den Zustand bestehenden aus zwei Co^{II}-High-Spin mit zwei radikalischen **L1**• Liganden Konvergenz. Hierbei wurde zunächst der „High-Spin“ Fall (⁹A, $S_z = 4$) berechnet. Nachfolgend wurden mehrere abgeleitete Broken-Symmetry-Zustände berechnet deren Konfiguration durch die Spindichteverteilung (siehe Abbildung 5-7) bzw. durch NPA ermittelte Spinbesetzungszahlen festgestellt wurde. Ausgehend vom High-Spin-Fall wurde durch Spin-Flip an einem Co-Atom der BS-Zustand mit $S_z = 1$ (³BS3) berechnet. Außerdem wurde noch die BS-Zustände mit $S_z = 2$ (⁵BS2) und $S_z = 3$ (⁷BS4) berechnet, ausgehend von letzterem wurden zwei BS-Zustände mit $S_z = 0$ (¹BS5 und ¹BS1) durch Spin-Flip an Co1 oder Co2 generiert. Tabelle 5-3 zeigt eine Übersicht der berechneten Zustände sowie deren Energie in Relation zum ⁹A High-Spin-Zustand.

Die Betrachtung der Energien der Zustände lässt darauf schließen, dass im Grundzustand und in höheren Zuständen hauptsächlich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Co-Atomen und direkt benachbarten **L1**• Liganden vorherrscht. Analog zum zweifach oxidierten Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^{2+}$ (siehe Kapitel 3.2.2.4, S. 110) wurde auch hier versucht mithilfe des Ising-Hamiltonoperators (Gl. 9) und der berechneten BS-Zustände, die Größen und Art der einzelnen Austauschwechselwirkungen abzuschätzen. Daraus erhält man für die Kopplung zwischen Ligandradikal und direkt benachbarten Co-Atom ein J_{L-Co} von ca. -188 cm^{-1} , für die Kopplung zwischen Ligandradikal und übernächstem Co-Atom ein $J_{L-Co'}$ von ca. -6 cm^{-1} , für die Kopplung der Co-Atome untereinander ein $J_{Co-Co'}$ von ca. -16 cm^{-1} und für die Kopplung der beiden Ligandradikale ein $J_{L-L'}$ von ca. $+3 \text{ cm}$. Die laut Rechnung vorherrschende antiferromagnetische Austauschwechselwirkung könnte eine Erklärung für den relativ niedrigen χ_T -Wert bei Raumtemperatur darstellen.

Tabelle 5-3: Relative Energien (in cm^{-1}) und Energieeigenwerte ausgedrückt in J_{ij} des ^9A High-Spin Zustandes und abgeleiteter Broken-Symmetry-Zustände des $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ -Komplex. $J_{12}=J_{34}=J_{\text{L-Co}}$, $J_{13}=J_{24}=J_{\text{L-Co}'}$, $J_{23}=J_{\text{Co-Co}'}$, $J_{14}=J_{\text{L-L}'}$ (B3LYP+D3/def2-TZVP).



	L	Co	Co'	L'	S_z	$\langle S^2 \rangle$	ΔE	Energieeigenwerte
^9A	\uparrow	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	\uparrow	4	20.030	0	$-2(\frac{3}{4}J_{12}+\frac{3}{4}J_{13}+2\frac{1}{4}J_{23}+\frac{3}{4}J_{24}+\frac{3}{4}J_{34}+\frac{1}{4}J_{14})$
(1)BS5	\uparrow	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	($\downarrow\downarrow\downarrow$)	\downarrow	0	4.017	-175.2	$-2(\frac{3}{4}J_{12}-\frac{3}{4}J_{13}-2\frac{1}{4}J_{23}-\frac{3}{4}J_{24}+\frac{3}{4}J_{34}-\frac{1}{4}J_{14})$
(7)BS4	\uparrow	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	\downarrow	3	12.969	-574.3	$-2(\frac{3}{4}J_{12}+\frac{3}{4}J_{13}+2\frac{1}{4}J_{23}-\frac{3}{4}J_{24}-\frac{3}{4}J_{34}-\frac{1}{4}J_{14})$
(3)BS3	\uparrow	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	($\downarrow\downarrow\downarrow$)	\uparrow	1	4.961	-720.9	$-2(\frac{3}{4}J_{12}-\frac{3}{4}J_{13}-2\frac{1}{4}J_{23}+\frac{3}{4}J_{24}-\frac{3}{4}J_{34}+\frac{1}{4}J_{14})$
(5)BS2	\downarrow	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	\downarrow	2	7.907	-1154.5	$-2(-\frac{3}{4}J_{12}-\frac{3}{4}J_{13}+2\frac{1}{4}J_{23}-\frac{3}{4}J_{24}-\frac{3}{4}J_{34}+\frac{1}{4}J_{14})$
(1)BS1	\uparrow	($\downarrow\downarrow\downarrow$)	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	\downarrow	0	3.902	-1266.9	$-2(-\frac{3}{4}J_{12}+\frac{3}{4}J_{13}-2\frac{1}{4}J_{23}+\frac{3}{4}J_{24}-\frac{3}{4}J_{34}-\frac{1}{4}J_{14})$

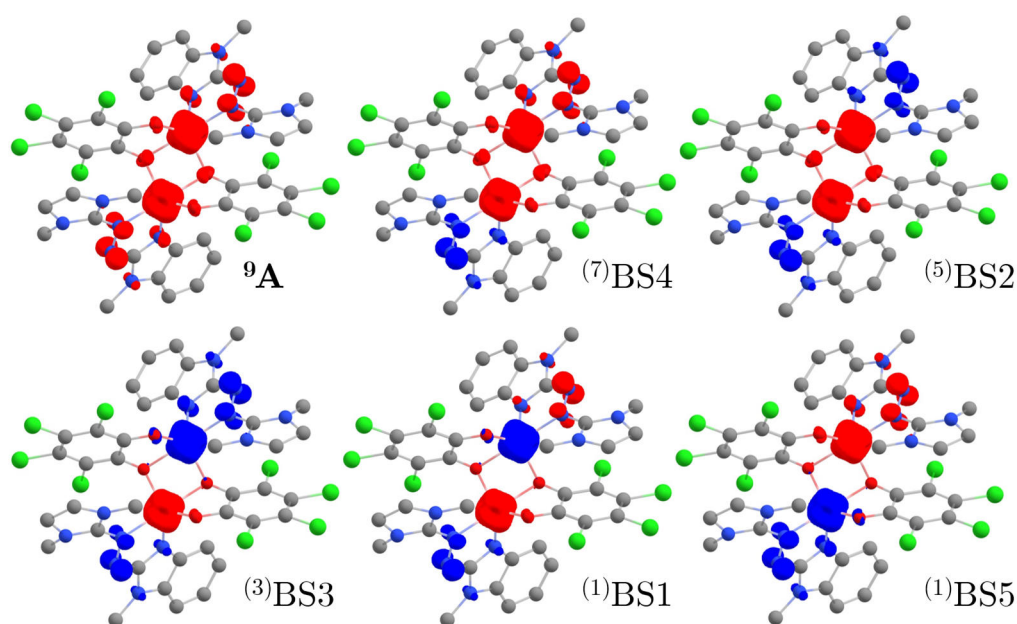


Abbildung 5-7: Visualisierte Spindichteverteilung des berechneten ^9A High-Spin-Zustandes und der abgeleiteten Broken-Symmetry-Zustände. B3LYP+D3/def2-TZVP, Isowert 0.02, rot = positiv, blau = negativ.

Die ESR-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ in CH_2Cl_2 (siehe Abbildung 5-8) zeigte bei tiefen Temperaturen nur ein schwaches Signal mit einem g -Wert von ca. 1.9907. Bei Raumtemperatur in Lösung wurde kein Signal beobachtet. Eventuell bedingt die magnetische Austauschwechselwirkung eine schnelle Relaxation, sodass sich bei höheren Temperaturen kein Signal beobachten lässt.

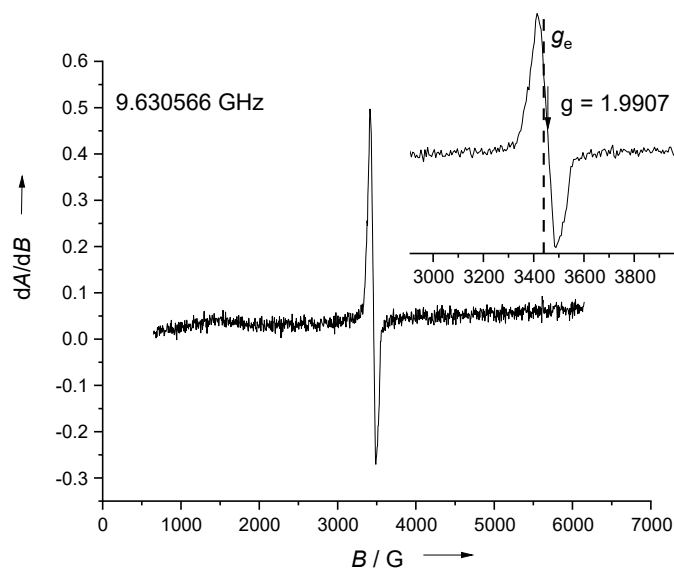


Abbildung 5-8: X-Band ESR-Spektrum von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ aufgenommen in gefrorener CH_2Cl_2 -Lösung bei 7 K. Ausschnittvergrößerung des Signals nahe g_e .

Im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 5-9) lassen sich bei Raumtemperatur mehrere Signale außerhalb des diamagnetischen Bereichs erkennen, was für eine schnelle Relaxation spricht, eine Zuordnung der Signale ist jedoch nicht möglich.

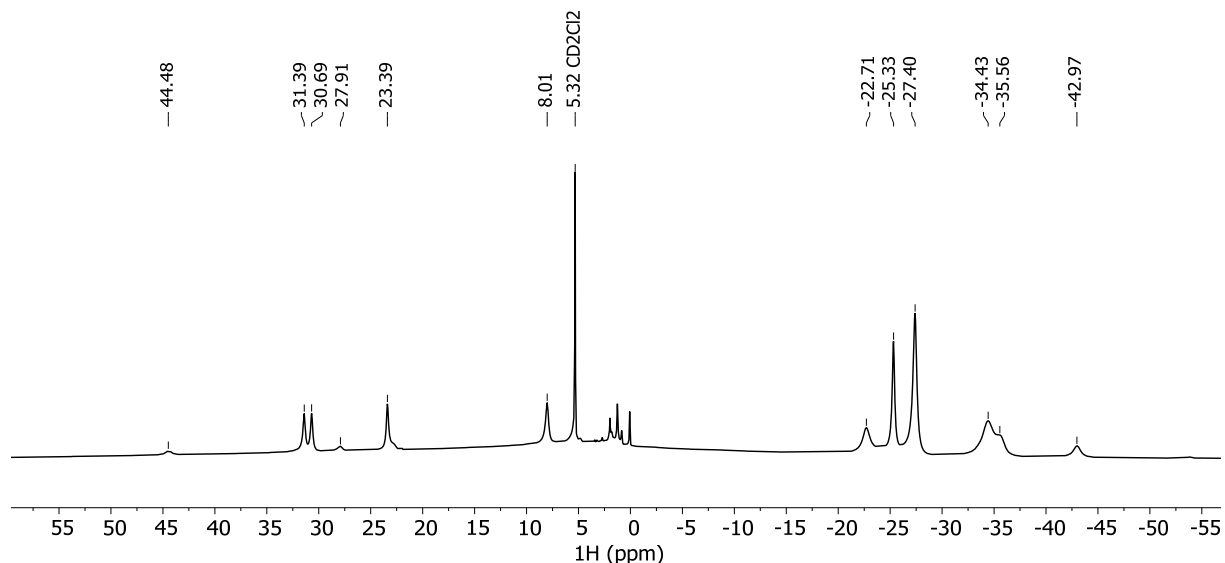


Abbildung 5-9: ^1H -NMR-Spektrum (399.89 MHz, 295 K, CD_2Cl_2) von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$.

Im UV-Vis-Spektrum in MeCN zeigt $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ drei Banden bei 509, 339 und 223 nm (siehe Abbildung 5-10). Die intensive Bande niedrigster Energie ist charakteristisch für die neutrale, radikalische Form des **L1**-Liganden. Das aufgenommene Spektrum zeigt im Vis-Bereich Ähnlichkeit zum Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L1})_2]\text{PF}_6$ (bestehend aus zwei **L1** \cdot -Liganden und einem Cu^{I} -Atom). Das UV-Vis-Spektrum stützt somit die aus der Festkörperstruktur abgeleitete elektronische Beschreibung.

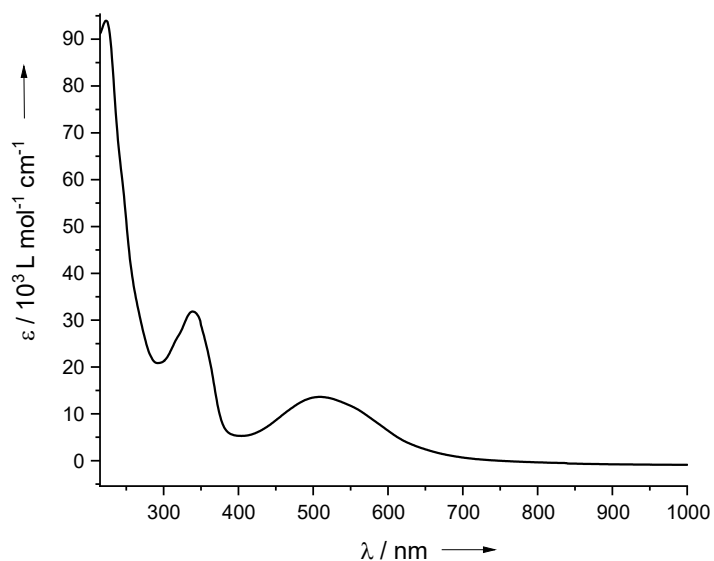


Abbildung 5-10: UV-Vis-Spektrum von $[\text{Co}_2(\text{Cl}_4\text{-cat})_2(\text{L1})_2]$ ($c = 1.556 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in MeCN.

Zusammenfassend ist die in Schema 5-5 gezeigte Beschreibung des Komplexes am wahrscheinlichsten. Die DFT-Ergebnisse deuten auf eine starke antiferromagnetische Kopplung im Komplex hin und sind im Einklang mit dem relativ niedrigen χT -Wert im SQUID-Experiment.

5.4 Variation des dikationischen Azo-Dienophils - theoretische Betrachtung

Die Vielzahl an unterschiedlichen Harnstoffazinderivaten, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden und die damit einhergehende Variation des Redoxpotentials wirft die Frage auf ob die Derivate analog zu **bdmeua**²⁺ Reaktivität als Azo-Dienophile zeigen. Abbildung 5-11 zeigt einen Vergleich, der in dieser Arbeit beschrieben und weiterer relevanter Harnstoffazine, wobei diese nach abnehmendem Redoxpotential des ersten Redoxprozesses geordnet sind. Die schwefelsubstituierten Derivate stellen elektronenärmere Harnstoffazine als **bdmeua** dar. Damit ist gleichzeitig die zweifach oxidierte Form ein stärkeres Oxidationsmittel und sollte sich in der DA-Reaktion auch als ein elektrophileres Dienophil verhalten. Da für die entsprechenden elektronenärmeren Azo-Dienophile im Umkehrschluss auch niedrigere LUMO-Energien erwartet werden, sollte man sich außerdem immer mehr dem Limit zwischen Diels-Alder-Reaktion und Redox-Konkurrenzreaktion annähern (vgl. Abbildung 3-86, S.143). Für die DA-Reaktion erwartet man nach der FMO-Theorie durch die niedrigere LUMO-Energie der Dienophile eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (unter der Annahme, dass die Orbitalüberlappung im Übergangszustand für alle Dienophile ähnlich ist).

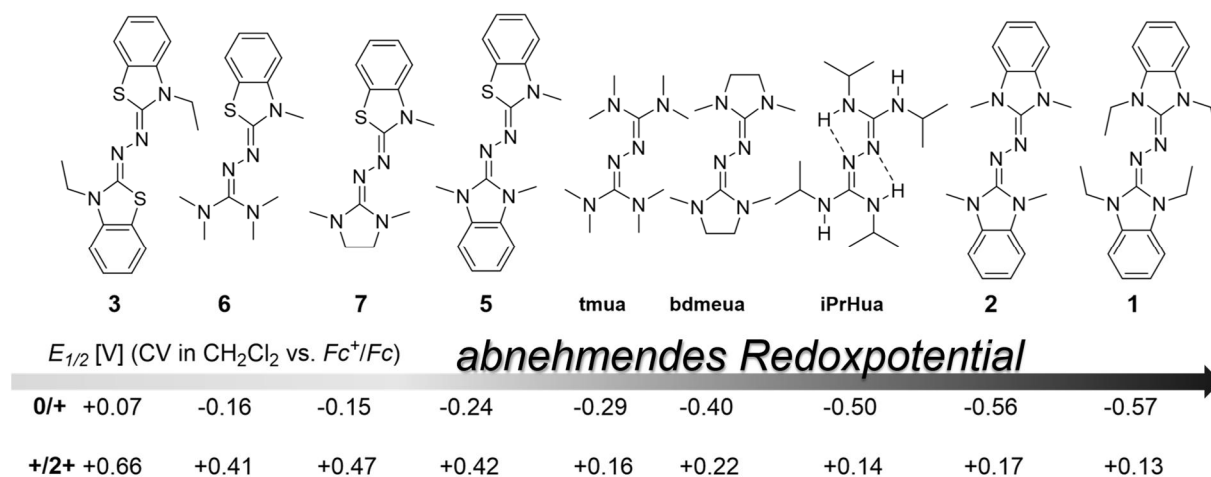
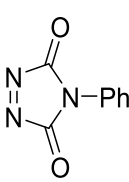
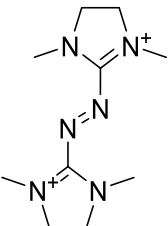
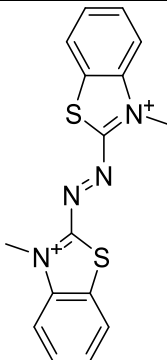
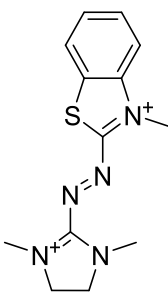
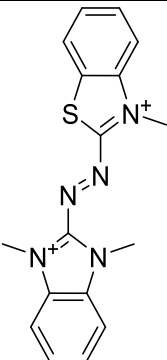
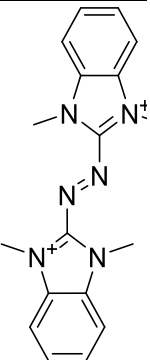

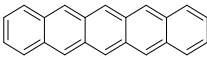


Abbildung 5-11: Übersicht der cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentiale ($E_{1/2}$ -Werte) der untersuchten Harnstoffazinderivate sowie bereits bekannter Vertreter.^[95] Geordnet nach abnehmendem Redoxpotential des ersten Redoxprozesses. Für das analoge N-methylierte Derivat von **3** welches Verbindung **4** darstellt, wurde kein CV gemessen, es ist davon auszugehen, dass die Redox Eigenschaften analog sind.

Bezüglich der Reaktivität der weiteren dikationischen Azo-Dienophile (**2**²⁺, **4**²⁺, **5**²⁺, **7**²⁺) wurde zunächst deren Thermodynamik für die Umsetzung mit Dimethylbutadien und Pentacen auf DFT-Basis betrachtet (siehe Tabelle 5-4). Zum Vergleich ist auch das ungeladene und relativ potente Azo-Dienophil PTAD aufgeführt. Die Berechnung der thermodynamischen Parameter der DA-Reaktion fand unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (via COSMO) statt. Der Rechnungen nach ist die DA-Reaktion mit PTAD am stärksten exergonisch, was wahrscheinlich größtenteils dem starren cyclischen Gerüst des Dienophils (und der damit verbundenen Präorganisation) im Vergleich zu den dikationischen Dienophilen geschuldet ist. In der Reihe der dikationischen Azo-Dienophile findet man die stärkste exergonische Reaktion mit Dimethylbutadien für **bdmeua**²⁺, gefolgt von **4**²⁺ (**3**²⁺ mit Methylresten), dem Dienophil mit dem höchsten Redoxpotential. Bei der Reaktion mit

Pentacen zeigen die Rechnungen, dass die Reaktion mit 7^{2+} vergleichbar zu **bdmeua** $^{2+}$ ist, aber mit 4^{2+} weniger stark exergonisch ist. Für die Reaktionen von 5^{2+} und 2^{2+} werden leicht endergonische Daten vorhergesagt.

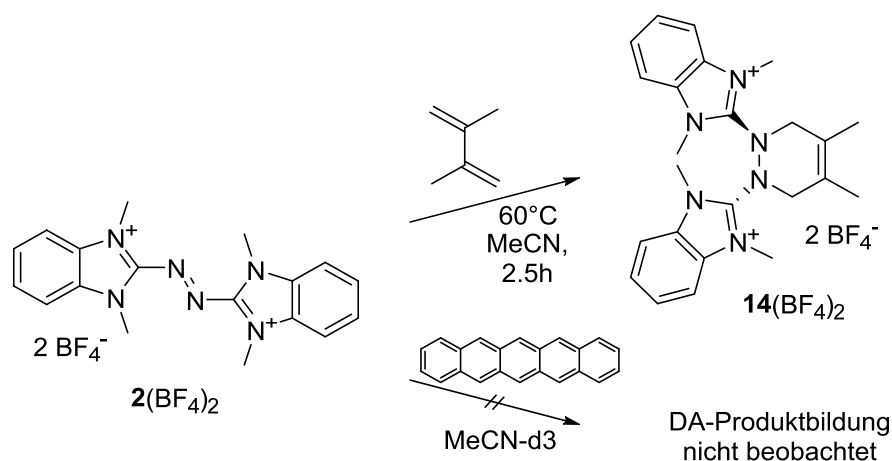
Tabelle 5-4: Berechnete thermodynamische Parameter (ΔG fett, ΔH in Klammern, Werte in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) der Diels-Alder-Reaktion von dikationischen Azo-Dienophilen mit Dienen, sowie zum Vergleich berechnete Werte für die analoge Reaktion mit dem ungeladenen PTAD Dienophil. B3LYP+D3/def2-TZVP mit Einbezug des Lösungsmittelleffekts (COMSO, $\epsilon_r = 37.5$ für MeCN).

	Dienophil + Dien		DA-Addukt			
						
	PTAD	bdmeua $^{2+}$	4^{2+}	7^{2+}	5^{2+}	2^{2+}
	-136.6 (-196.4)	-75.4 (-143.5)	-62.2 (-120.9)	-62.1 (-126.5)	-33.2 (-93.2)	-27.9 (-92.4)
	-73.7 (-137.7)	-24.2 (-99.7)	-15.9 (-81.7)	-24.7 (-95.8)	1.9 (-65.9)	22.2 (-49.2)

5.5 Variation des dikationischen Azo-Dienophils - präparative Umsetzung

Nachfolgend werden die Ergebnisse der präparativen Umsetzung von 2^{2+} , 4^{2+} , 5^{2+} , 7^{2+} mit elektronenreichen Dienen (2,3-Dimethylbutadien, Pentacen und für 7^{2+} auch Tetracen) besprochen.^{viii} In den meisten Fällen wurden die Experimente im NMR-Maßstab durchgeführt, weshalb in der Regel keine Ausbeutebestimmung stattfand. Die Reaktanden wurden meist direkt im NMR-Röhrchen gemischt und mit deuteriertem MeCN versetzt und NMR-spektroskopisch beobachtet. Bei den Umsetzungen mit Dimethylbutadien wurden die Reaktanden im Schlenkcolben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet (Entfernen des Lösungsmittels und waschen mit Et₂O) und im NMR vermessen.

Azo-Dienophil 2^{2+} besitzt das niedrigste Redoxpotential für den zweiten Redoxvorgang in der Reihe der untersuchten Dienophile. Bei der Umsetzung mit einem Überschuss an 2,3-Dimethylbutadien (siehe Schema 5-6) in MeCN kam es bei Raumtemperatur zunächst zu keiner direkten Entfärbung der Reaktionslösung. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch 2.5 h bei 60°C gerührt, wobei eine Entfärbung der Lösung eintrat. Nachfolgend wurden die flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstandes (siehe Abbildung 5-12) zeigt Signale, die dem Diels-Alder Produkt **14**(BF₄)₂ von 2^{2+} mit Dimethylbutadien zugeordnet werden können. Ähnlich zu den Diels-Alder-Reaktionen mit **bdmeua**²⁺ lässt sich die Adduktbildung gut im NMR erkennen. So zeigt das ¹H,¹H-NOESY-Experiment räumliche Nähe der Protonen bei 4.25 ppm (CH₂-„Brücke“) mit den N-CH₃-Gruppen (3.87 ppm) und C-CH₃-Gruppen (1.84 ppm) an, womit die Konnektivität der ehemaligen Dienophil- und Dien-Einheit im DA-Produkt bestätigt wird. Weiterhin wurde auch die Reaktivität mit Pentacen im NMR-Experiment untersucht, hier konnte auch bei höheren Temperaturen keine Bildung des Diels-Alder-Produktes beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit dem beobachteten Trend der berechneten thermodynamischen Werte für die Addukt-Bildung (siehe Kapitel 5.4).



Schema 5-6: Durchgeführte Diels-Alder-Reaktionen von **2**(BF₄)₂ mit Dimethylbutadien und Pentacen.

^{viii} Die Herstellung und Isolierung der zweifach oxidierten Formen der Harnstoffazinderivate **1**, **2**, **4**, **5**, **7** über die Umsetzung mit NOBF₄ wurde bereits in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben.

Gleichzeitig zeigt die relative lange Reaktionszeit der Umsetzung von Dimethylbutadien von 2^{2+} im Gegensatz zu bdmeua^{2+} qualitativ, dass, was auch der FMO-Theorie nach zu erwarten wäre. 2^{2+} besitzt durch sein niedrigeres Redoxpotential im Vergleich zu bdmeua^{2+} wahrscheinlich eine höhere LUMO-Energie was letztlich zu einer größeren HOMO(Dien)-LUMO(Dieneophil)-Lücke führt, wonach die Rate der Reaktion niedriger sein sollte.

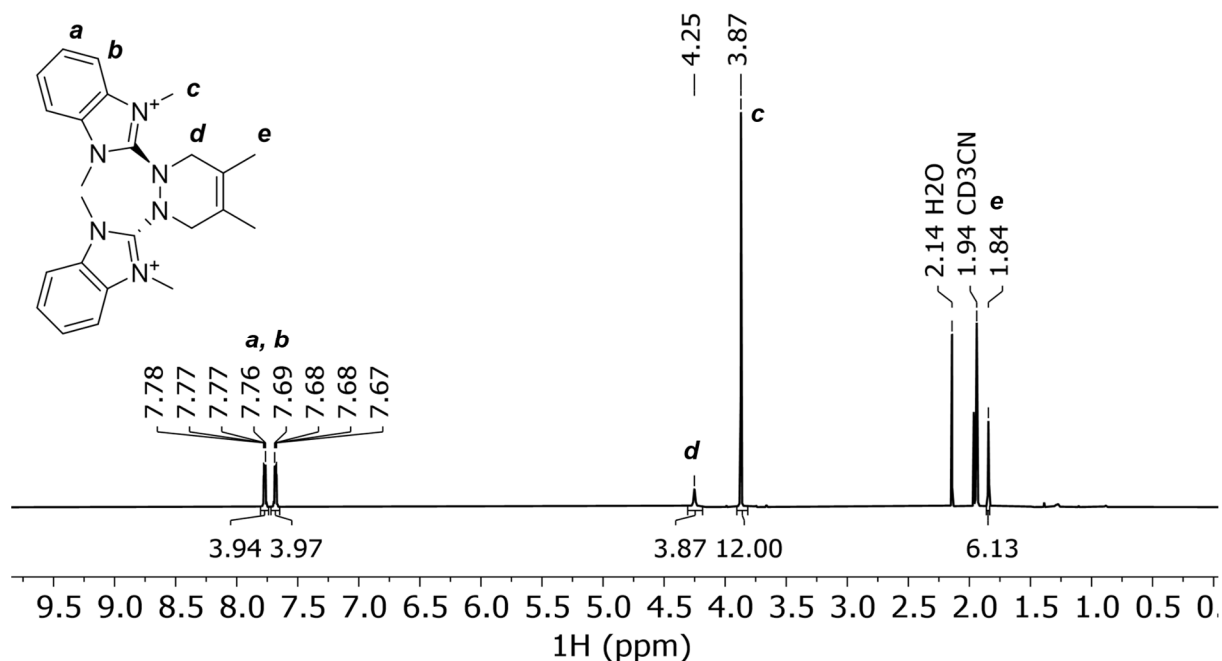
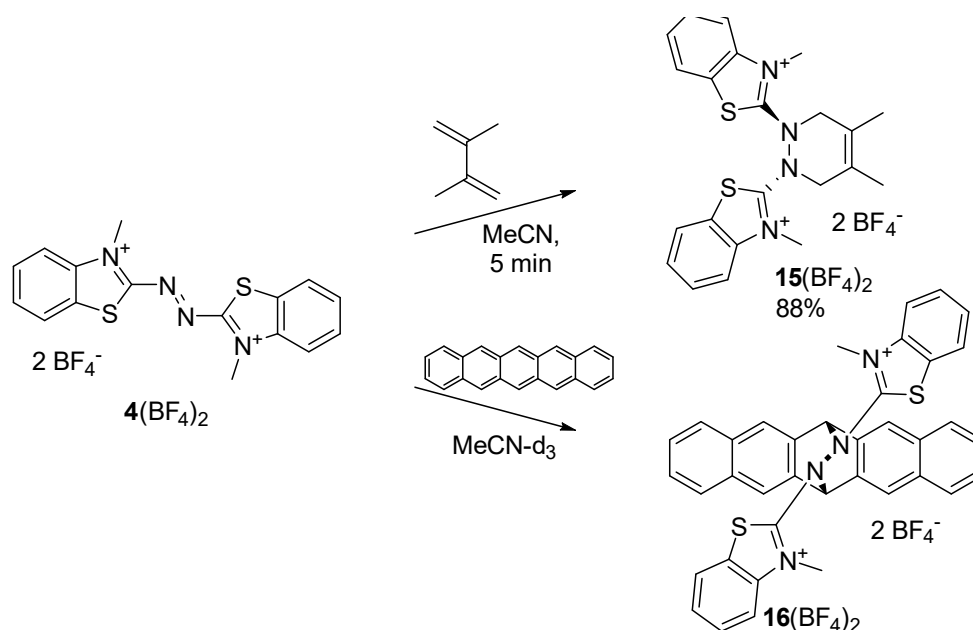


Abbildung 5-12: ^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, 295 K, MeCN-d_3) von $14(\text{BF}_4)_2$ sowie Zuordnung der Signale.

Als nächstes wurde die Umsetzung von Dimethylbutadien und Pentacen mit 4^{2+} untersucht (siehe Schema 5-7). 4^{2+} besitzt im Gegensatz zu 2^{2+} ein sehr hohes Redoxpotential, sollte also ein elektrophileres Dienophil darstellen. In beiden Fällen lässt sich die Entstehung der DA-Addukt 15^{2+} bzw. 16^{2+} gut im ^1H -NMR-Spektrum erkennen (Abbildung 5-13).



Schema 5-7: Durchgeführte Diels-Alder-Reaktionen von $4(\text{BF}_4)_2$ mit Dimethylbutadien und Pentacen.

Für **15**²⁺ zeigen die Signale im bei 4.87-4.37 NOESY-Experiment räumliche Nähe mit den N-CH₃-Gruppen (4.13 ppm) der ehemaligen Dienophil-Einheit und C-CH₃-Gruppen (1.80 ppm) der ehemaligen Dien-Einheit. Zusätzlich lässt sich eine geminale Kopplung (²J = 16 Hz) der nicht mehr äquivalenten „Brückenkopf“ CH₂-Protonen (c_{1,2}) erkennen.

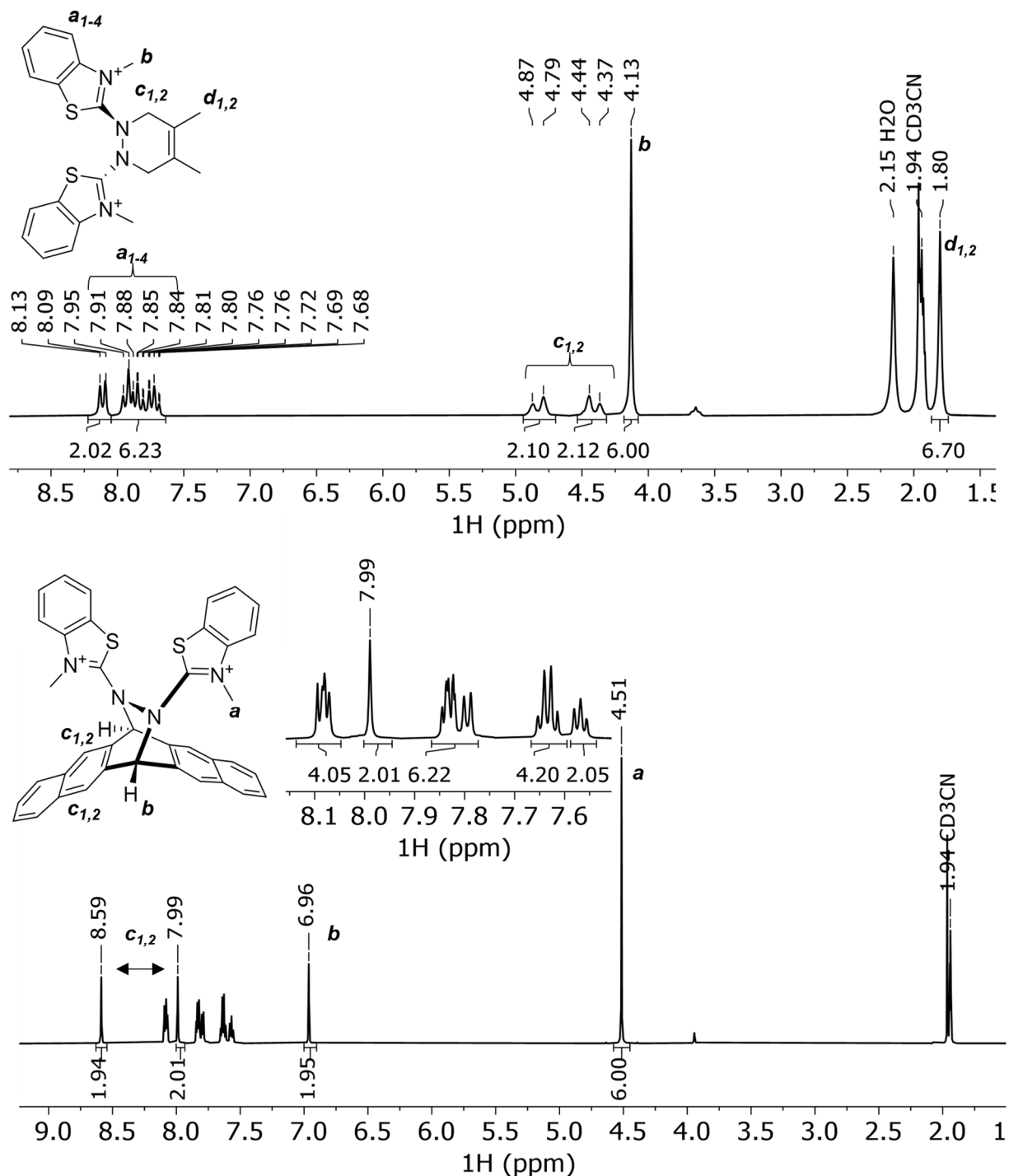
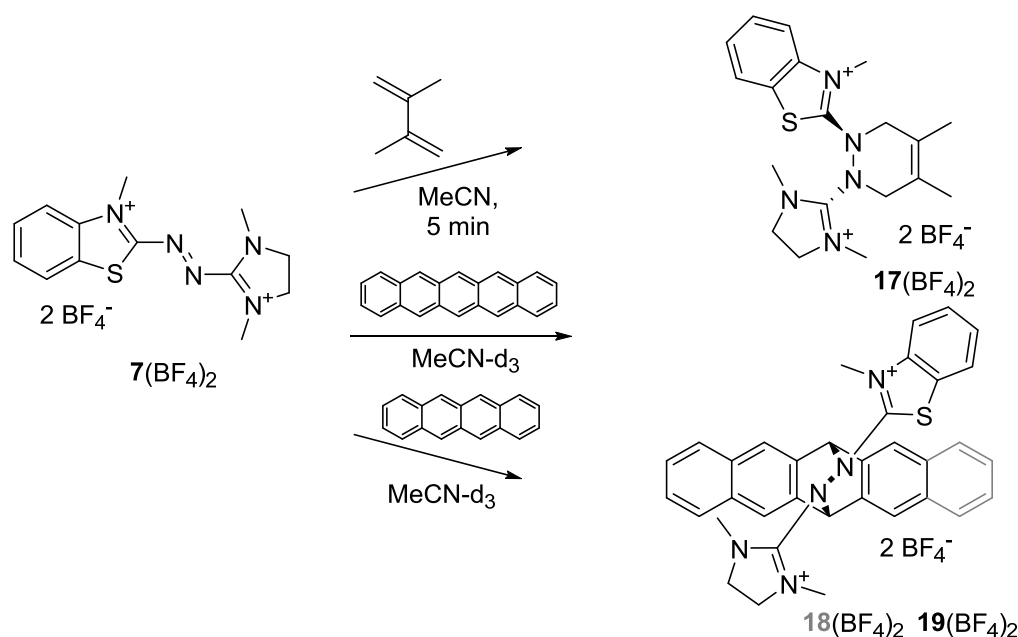


Abbildung 5-13: ¹H-NMR-Spektren von **15**(BF₄)₂ (oben, 199.87 MHz, 300 K) und **16**(BF₄)₂ (unten, 600.13 MHz, 295 K) in MeCN-d₃ sowie Zuordnung der Signale. Für **16**(BF₄)₂ überlagern die Signale der ehemaligen Dienophil- und Pentacen-Einheit teilweise im Aromaten-Bereich, weshalb die exakte Zuordnung nicht möglich ist.

Für das Pentacen-Addukt **16**²⁺ wird die Bildung unter anderem durch die Beobachtung des hochfeldverschobenen Signals der CH-Brücken-Protonen (6.96 ppm) der ehemaligen Pentacen-Einheit bestätigt (Abbildung 5-13). Diese Protonen zeigen im NOESY-Experiment räumliche Nähe zu den benachbarten aromatischen CH-Protonen (8.59, 7.99 ppm) sowie den N-CH₃-Gruppen (4.51 ppm). Die aromatischen CH-Protonen (8.59, 7.99 ppm) zeigen zudem im NOESY-Experiment chemischen Austausch untereinander. Ein entsprechender Prozess, der eine Überführung dieser Protonen ineinander darstellt, könnte die Inversion an den N-Brückenatomen sein, wobei die Benzthiazolium-Reste „durchschwingen“. Dies scheint allerdings so langsam zu verlaufen, dass es im ¹H-NMR-Spektrum nicht sichtbar ist und die Protonen somit chemisch nicht-äquivalent sind.

Das Dimethylbutadien-Addukt **15**²⁺ konnte in größeren Mengen stöchiometrisch isoliert werden. Dahingegen zeigte die Umsetzung von **4**(BF₄)₂ mit Pentacen im NMR-Ansatz zwar die relativ saubere Bildung des DA-Adduktes **16**²⁺, im präparativen Maßstab gelang es allerdings nicht **16**²⁺ rein zu erhalten. Qualitativ läuft die Reaktion schneller ab als mit **bdmeua**²⁺ was daran zu erkennen ist, dass schon nach etwa einem Tag Reaktionszeit kein unlösliches Pentacen mehr vorhanden ist. Allerdings scheint es zu Nebenreaktion bzw. zur Zersetzung des Adduktes über längere Dauer in Lösung zu kommen, die weitere Aufreinigung des Rohproduktes schlug hier fehl.

Im Folgenden wurde auch versucht die Diels-Alder-Reaktion mit den unsymmetrischen Dienophilen **7**²⁺ und **5**²⁺ durchzuführen. Die Umsetzung von **7**²⁺ erfolgte mit Dimethylbutadien, Pentacen und Tetracen (siehe Schema 5-8). In allen Fällen beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren (siehe Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15) Signale, die für die Bildung der entsprechenden DA-Produkte **17**²⁺ (Dimethylbutadien), **18**²⁺ (Pentacen) und **19**²⁺ (Tetracen) sprechen. Bedingt durch das nun unsymmetrische Dienophil kommt es zur Bildung von Diastereomeren beim Tetracenaddukt.



Schema 5-8: Durchgeführte Diels-Alder-Reaktionen von **7**(BF₄)₂ mit Dimethylbutadien, Pentacen und Tetracen.

Das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17**²⁺ (siehe Abbildung 5-14) zeigt die typischen Signale des Diels-Alder-Produktes. Die CH_2 -Brückenatome des gebildeten DA-Produkts sind durch das unsymmetrische Dienophil sowie die starre Konformation allesamt chemisch inäquivalent. Das NOESY-Experiment zeigt räumliche Nähe dieser CH-Protonen zu den N- CH_3 -Gruppen der Benzthiazolium-Einheit (4.03 ppm), der Imidazolidinum-Einheit (3.18 ppm) sowie zu den C- CH_3 -Gruppen (1.77, 1.76 ppm), was die Konnektivität des DA-Produktes stützt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Pentacenderivats **18**²⁺ (siehe Abbildung 5-14) zeigt die charakteristischen Signale der hochfeldverschobenen Brücken-CH-Protonen (6.96, 6.53 ppm), die bedingt durch das unsymmetrische Dienophil chemisch nicht mehr äquivalent sind. Diese zeigen im NOESY-Experiment erneut räumliche Nähe zu den N- CH_3 -Gruppen sowie den benachbarten aromatischen CH-Protonen im Acen-Gerüst. Gleichzeitig beobachtet man auch vier Singulett-Signale (8.47, 8.38, 8.26, 7.95 ppm) für die benachbarten isolierten aromatischen CH-Protonen im ehemaligen Pentacen-Gerüst. Das NOESY-Experiment zeigt zudem chemischen Austausch zwischen diesen Protonen (Signale bei 8.47 und 7.95 ppm tauschen aus sowie die Signale 8.38 und 8.26 ppm). Auch die zwei nicht-äquivalenten N- CH_3 -Gruppen (3.42, 2.30 ppm) an der Imidazolidinum-Einheit zeigen im NOESY-Experiment chemischen Austausch. Als dynamische Prozesse kann hier erneut zum einen die Drehung um die C-N-Bindung für die geladenen N-N-Substituenten sowie eine Inversion am Brückenstickstoff, die als Durchschwingen der Einheiten Gegeneinander verstanden werden kann, vermutet werden.

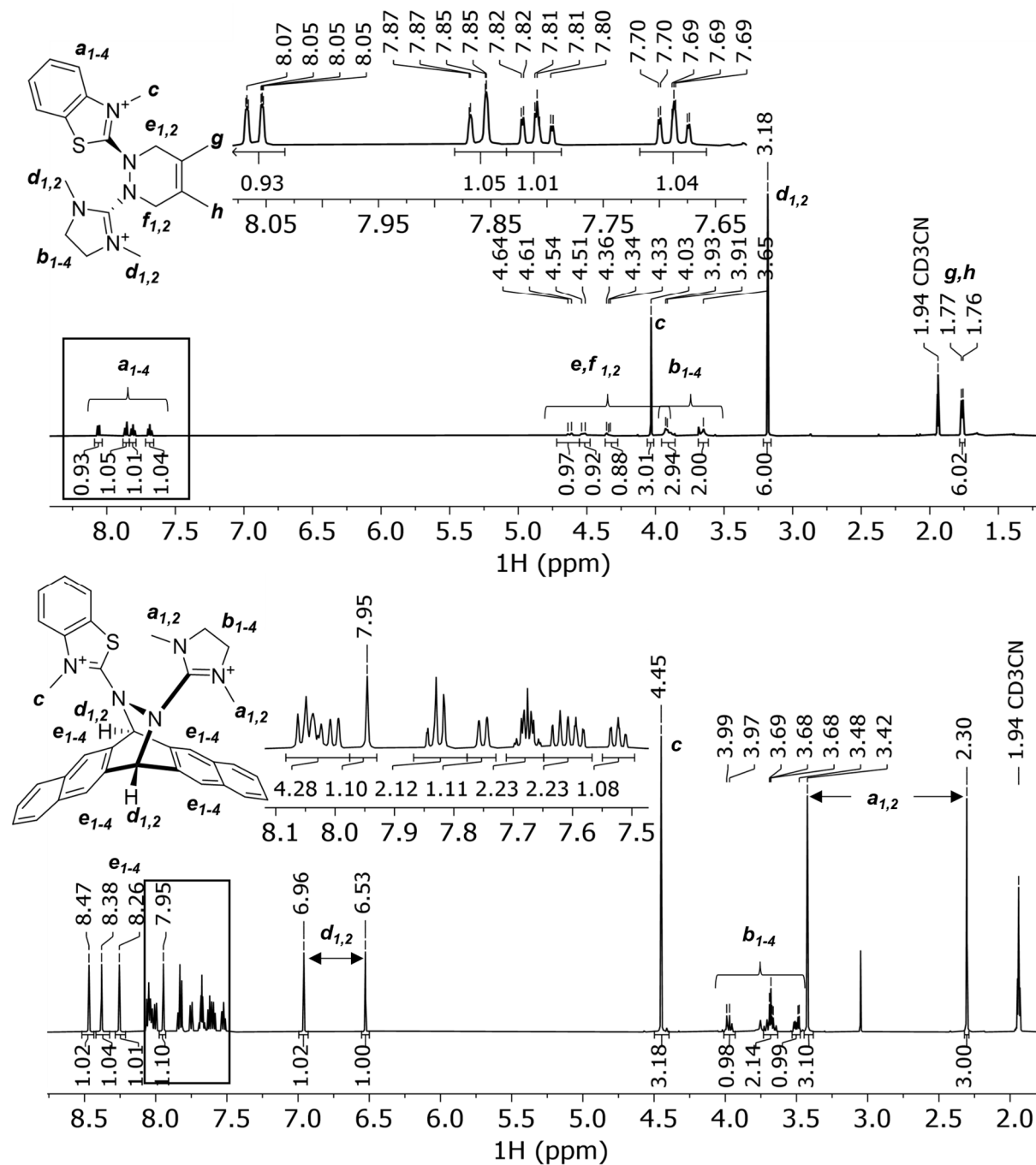


Abbildung 5-14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **17**(BF_4)₂ (oben, 600.13 MHz, 295 K) und **18**(BF_4)₂ (unten, 600.13 MHz, 295 K) in MeCN-d_3 . Sowie Zuordnung der Signale. Für **18**(BF_4)₂ überlagern die Signale der Dienophil- und Pentacen-Einheit teilweise im Aromatenbereich, weshalb die exakte Zuordnung nicht möglich ist.

Das entsprechende Tetracen-Addukt **19**²⁺ zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 5-15) einen doppelten Signalsatz, der in der Bildung von Diastereomeren begründet ist (siehe Abbildung 5-16). Das Diastereomeren-Verhältnis beträgt 1:0.81 (A:B). Bedingt durch Überlagerung der Signale lassen sich diese nur teilweise dem entsprechenden Diastereomer zuordnen.

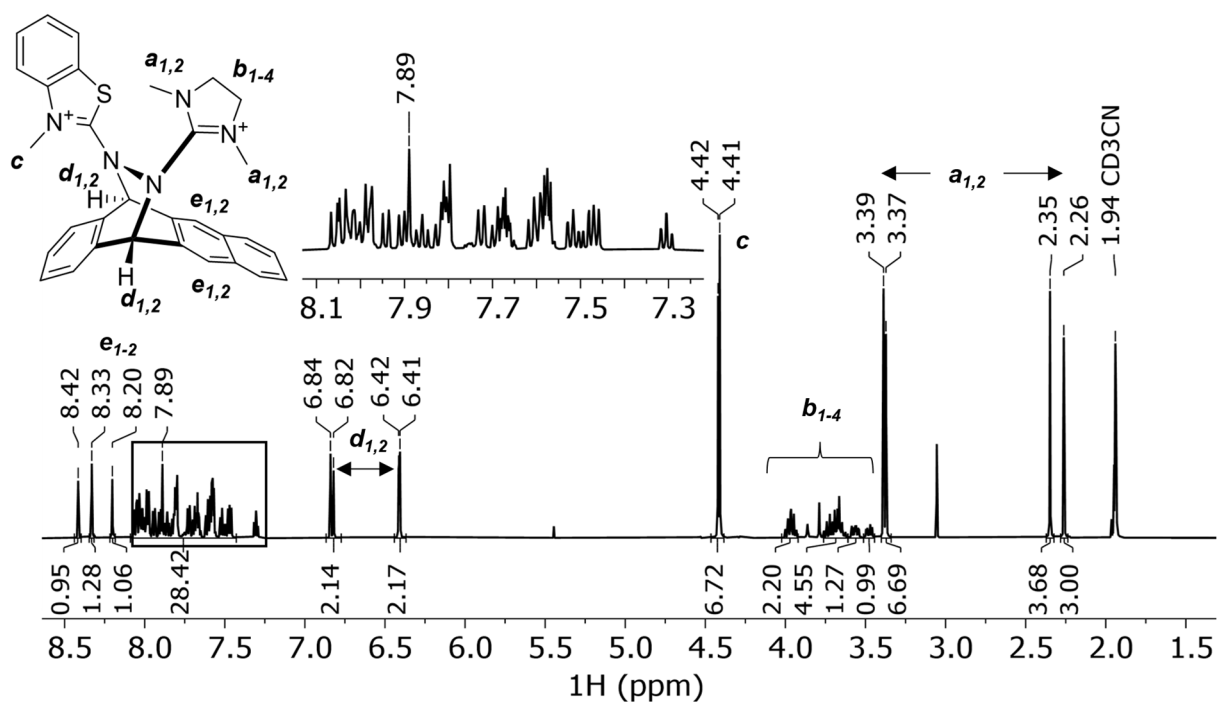


Abbildung 5-15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.13 MHz, 295 K) von **19**(BF_4) $_2$ in MeCN-d_3 . Diastereomeren-Gemisch, A:B ca. 1:0.81. Teilweise Zuordnung der Signale. Im aromatischen Bereich kommt es zur Überlagerung der Signale der ehemaligen Dienophil- und Tetracen-Einheit sowie der Signale der Diastereomere.

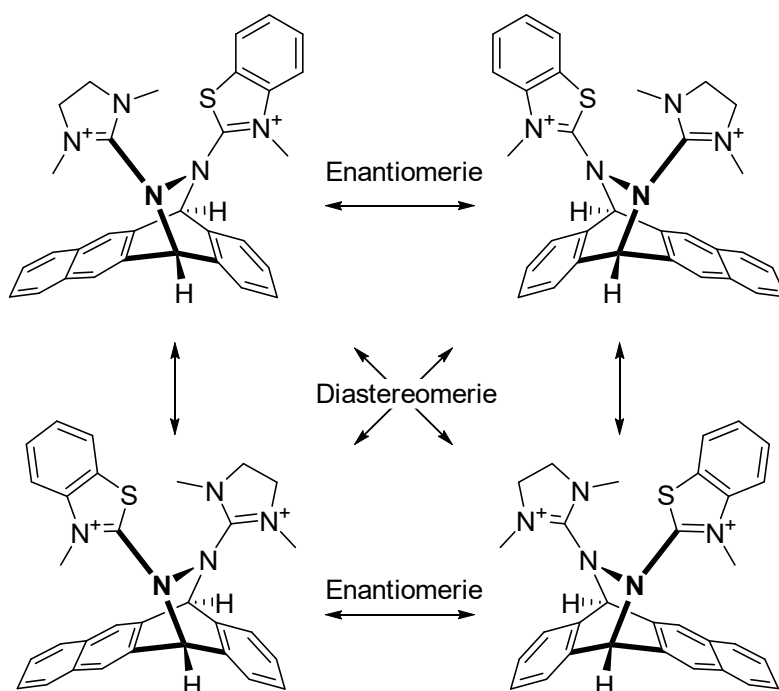
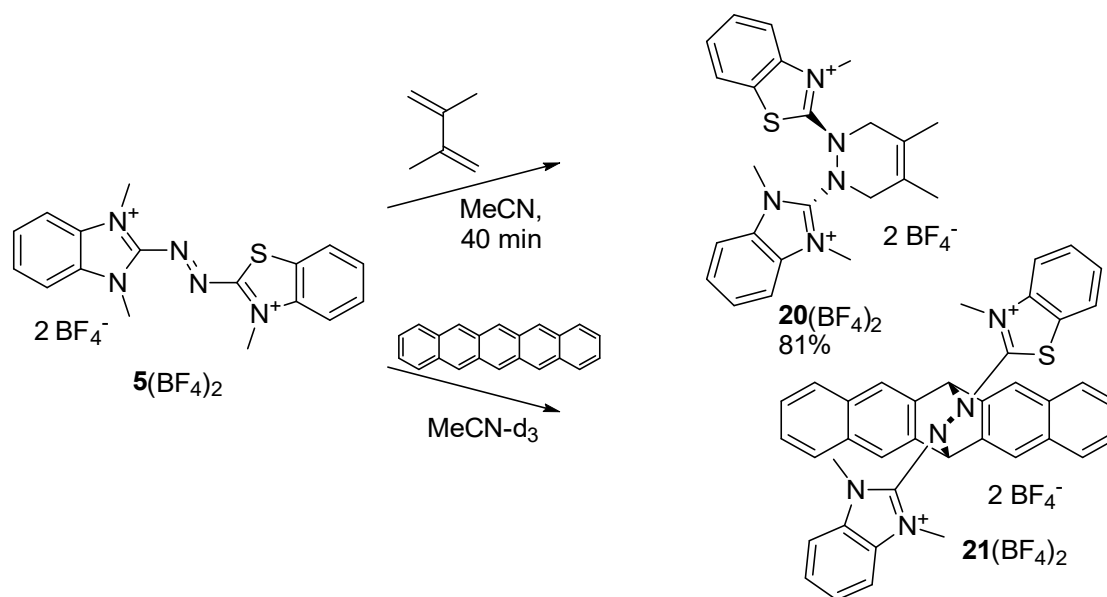


Abbildung 5-16: Erläuterung der Stereoisomerie des Tetracenadduktes **19** $^{2+}$ unter Annahme der freien Drehbarkeit der C-N-Bindung der Benzthiazolidinium- und Imidazolidinium-Substituenten.

Auch das Derivat **5** $^{2+}$ reagiert mit Dimethylbutadien und Pentacen (siehe Schema 5-9). Die Analyse mittels NMR zeigt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Abbildung 5-18) Signale die den entsprechenden Addukten **20** $^{2+}$ bzw. **21** $^{2+}$ zugeordnet werden können. Daher wurde die Zuordnung analog zu den zuvor diskutierten Addukten mithilfe der $^1\text{H}, ^1\text{H-NOESY}$ -

Experimente vorgenommen, welche ebenfalls die Konnektivität der Einheiten im DA-Produkt bestätigen.



Schema 5-9: Durchgeführte Diels-Alder-Reaktion von **5**(BF₄)₂ mit Dimethylbutadien und Pentacen.

Daneben gelang auch die strukturanalytische Untersuchung von Verbindung **20**(BF₄)₂. Abbildung 5-17 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle von **20**²⁺ die sich leicht in den Bindungsparametern unterscheiden und Enantiomere sind. Die N–N-Bindungslänge im DA-Produkt beträgt 1.399(3) Å und ist damit vergleichbar zu den strukturanalytisch untersuchten DA-Produkten von **bdmeua**²⁺ (siehe Tabelle 3-17, S. 138).

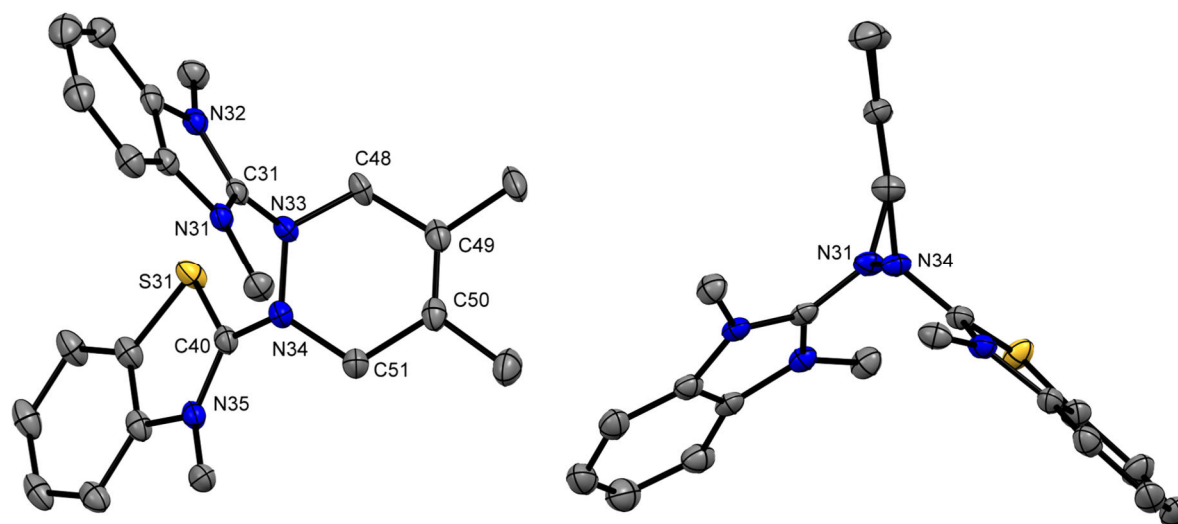


Abbildung 5-17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **20**(BF₄)₂. Ansicht aus zwei Perspektiven. Wasserstoffatome, BF₄-Gegenionen und kokristallisiertes MeCN ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter (in Å): N33–C31 1.340(3), C31–N32 1.341(3), N31–C31 1.369(4), N31–N34 1.399(3), N34–C51 1.480(3), C51–C50 1.504(3), C50–C49 1.333(3), C49–C48 1.499(3), C48–N31 1.473(3), N34–C40 1.363(3), C40–N35 1.324(3), C40–S31 1.719(2), α(C31N33N34C40) 94.3°. Farbcode: N-blau, S-gelb, C-grau.

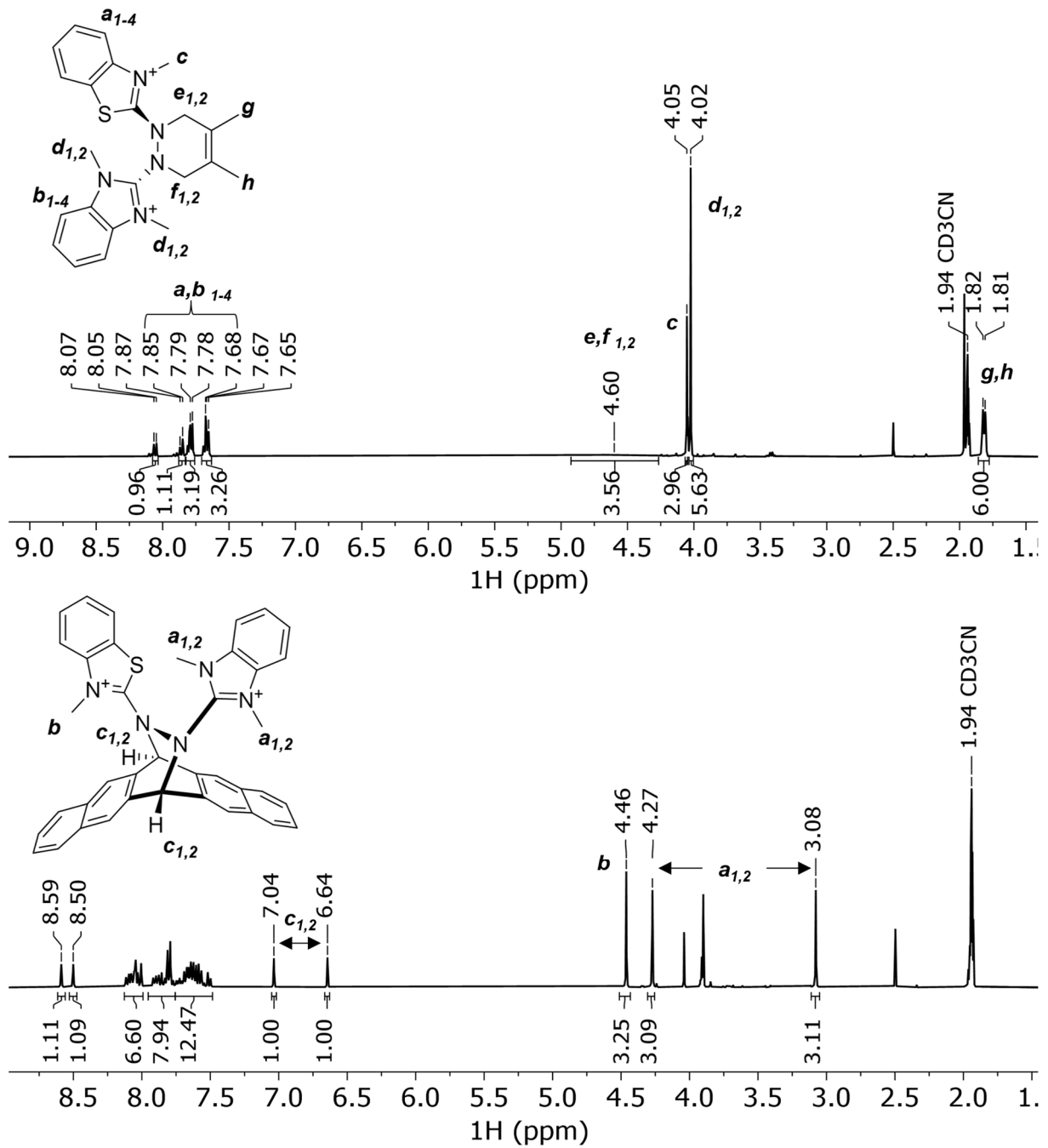


Abbildung 5-18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **20**(BF_4) $_2$ (oben, 600.13 MHz, 295 K) und **21**(BF_4) $_2$ (unten, 600.13 MHz, 295 K) in MeCN-d_3 sowie Zuordnung der Signale. Für beide Verbindungen überlappen die Signale der unterschiedlichen aromatischen Einheiten untereinander, wodurch die exakte Zuordnung nicht möglich ist. Für **20**(BF_4) $_2$ zeigen die CH_2 -Brücken Protonen ein sehr stark verbreitetes Singulett.

6.1 Allgemeine Angaben

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen unter Argon Atmosphäre und unter Verwendung der Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Das verwendete Argon wurde unter Verwendung eines beheizten Kupferkatalysator von Sauerstoffspuren befreit und mit Phosphorpentoxid getrocknet.^[229] Besonders luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden in einer MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G) bzw. MBRAUN LABstar (MB-10-G) Glovebox gelagert und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen.

Die hier verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den jeweiligen Herstellerfirmen (abcr GmbH, Acros Organics, Alfa Aesar, Fluorochem, Sigma-Aldrich, Strem Chemicals Inc. oder TCI Deutschland GmbH) erworben. Verwendete Chemikalien wurden, wenn notwendig, unter Argon-Atmosphäre gelagert und in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die aktivierten Harnstoffe 2-Chloro-tetramethylformaidiniumchlorid^[58] und 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid^[169] wurden nach literaturbekannten Synthesen hergestellt.

Die Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrockenanlage (MB-SPS-800, MBraun) entnommen oder bereits trocken vom Hersteller bezogen und über Molekularsieb (Porengröße 3 Å bzw. 4 Å) gelagert.^[230] Im Lösungsmittel gelöster Sauerstoff wurde durch mehrfaches wiederholen eines Ausfrier-Evakuations-Prozesses oder im Fall von CH₃CN durch einen Argon Gasaustausch (durchleiten von Ar unter Behandlung im Ultraschallbad) entfernt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top bezogen und ebenfalls entgast sowie über Molekularsieb gelagert.

6.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance DPX 200 (Messfrequenz ¹H 200.13 MHz bzw. 199.87 MHz), einem Bruker Avance II 400 (Messfrequenz ¹H 399.89 MHz, ¹³C 100.56 MHz) oder einem Bruker Avance III 600 (Messfrequenz ¹H 600.13 MHz, ¹³C 150.90 MHz) gemessen und auf des Lösungsmittelsignal referenziert. Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (295-298 K) durchgeführt. Die Messungen wurden entweder selbst oder durch das NMR-Labor des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-Kerne sind relativ zur Tetramethylsilan (TMS)-Resonanz angegeben und beziehen sich auf das Protonenrestsignal des verwendeten deuterierten Lösungsmittels.^[222] Die Messungen aller ¹³C-NMR-Spektren erfolgte mit ¹H-Breitbandentkopplung. Die Signalzuordnungen erfolgte mit Hilfe von 2D-Korrelationsexperimenten (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹³C-HSQC, ¹H-¹H-NOESY) und DEPT-135-NMR-Spektren. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgte in ppm und die Angabe der Kopplungskonstante nJ in Hz, wobei n die Anzahl der Bindungen zwischen den beiden koppelnden Kernen angibt. Die Abkürzungen zur Beschreibung der Signal-

Multiplizitäten lauten: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), bs (breites Signal) und m (Multiplett). Magnetische Messungen in Lösung erfolgten nach der Evans-Methode^[231-232] am Bruker Avance DPX 200.

Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem BIORAD Excalibur FTS 3000 aufgenommen. Die Substanz wurde hierzu als KBr-Pressling vermessen. Die relativen Intensitäten werden in den Abstufungen sehr starke (vs), starke (s), mittlere (m) und schwache (w) Banden angegeben.

UV-Vis-NIR-Spektroskopie

UV-Vis-NIR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem VARIAN Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer von verdünnten (ca. 10^{-5} M) CH_2Cl_2 -Lösungen der entsprechenden Substanz in Quarzglasküvetten aufgenommen.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem EG & G Princeton Applied Research 273A Potentiostat oder einem Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glas-Kohlenstoffelektrode und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (Elektrolyt 3 M KCl-Lösung) von Metrohm verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platin-Blech. Die Cyclovoltammogramme wurden extern gegen das Redoxpaar Fc/Fc⁺ referenziert. Bei den Messungen wurde CH_2Cl_2 oder MeCN (Analyt ca. 10^{-3} M) als Lösungsmittel und ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz (10^{-1} M) verwendet.

Spektroelektrochemie

Die Spektroelektrochemische-Messung von **1** erfolgte in der Arbeitsgruppe von Prof. Comba mit Hilfe eines J&M-Tidas II. UV/Vis-Spektrometers und eines 660 D Potentiostats/Galvanostats der Firma CH Instruments (Arbeitselektrode Pt Gitter, Gegenelektrode Pt Stab, Ref. Ag/AgNO₃). Alle anderen Spektroelektrochemischen-Messungen wurden mit einem AvaSpec 2048 x 14 CCD Spektrometer und einem Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat in einer verschraubbaren RHD Instruments *TSC Spectro Cell* durchgeführt (Arbeitselektrode: Pt-Gitter, Gegenelektrode: Pt-Stab, Referenzelektrode: pseudo Silber).

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Aufnahme von EI⁺-Massenspektren wurde ein JOEL JMS-700 bzw. JEOL AccuTOF GCx verwendet. ESI⁺-Massenspektren wurden in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel mit einem Finnigan LCQ *quadrupole ion trap* und hochaufgelöste ESI⁺-Spektren (HR-ESI⁺) mit einem Bruker ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR aufgenommen. MALDI⁺-Massenspektren wurden mit einem Bruker Autoflex Speed in der jeweils angegeben Matrix aufgenommen.

Elementaranalyse

Die elementaranalytische Messungen zur Bestimmung des C-,H-,N-Gehalts wurden von den Mitarbeiter des Mikroanalytischen-Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an den Geräten *vario EL* und *vario MICRO cube* der Firma *Elementar Analysensysteme* GmbH durchgeführt.

ESR-Spektroskopie

Die X-Band ESR-Spektren (≈ 9.6 GHz) wurden an einem Bruker ELEXSYS E500 ESR Spektrometer mit einem Continuous Wave Dual-Mode-Resonator ER 4116DM aufgenommen. Die Regulation der Temperatur bei Tieftemperaturmessungen erfolgte mittels des kryogenfreien Helium-Fluss VT-Systems ER4112HV-CF42. Die Proben wurden wie in den Spektren angegeben als Lösung oder Feststoff aufgenommen. Messungen bei Raumtemperatur erfolgten in einer Glas-Kapillare $\varnothing \approx 1$ mm. Tieftemperaturmessungen wurden direkt im ESR-Quarzglasröhrchen in gefrorener Lösung durchgeführt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Messung und Auswertung der XP-Spektren wurden von Andika Asyuda und Prof. Michael Zharnikov (Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg) durchgeführt. Die einfach oxidierten Cu-Komplexe wurden durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die Messungen wurden an einem Laborspektrometer durchgeführt, das mit einer nicht monochromatisierten Mg $K\alpha$ -Röntgenquelle (200 W) und einem halbkugelförmigen Analysator EA 15 (Prevac, Polen) ausgestattet ist. Die Proben wurden durch Drop-Coating der in Dichlormethan gelösten Cu-Komplexe auf Au-Flächen hergestellt. Die Bindungsenergieskala der XP-Spektren bezieht sich auf die Au $4f_{7/2}$ -Emission bei 84.0 eV.^[233] Die Spektren wurden mit dem Programm xpspeak41 (Public Domain) verarbeitet. Die Verarbeitung umfasste eine Hintergrundkorrektur und die Zerlegung der Spektren und einzelner Merkmale durch geeignete Kombinationen von Voigt-Peaks.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie

GC-MS-Messungen wurden mit Helium als Trägergas an einem Agilent 6890 Series Gaschromatographen mit einer HP-5MS Säule (5 % Diphenylpolysiloxan und 95 % Dimethylpolysiloxan; Dimensionen 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) und einem massenselektiven Agilent 5973 Detektor durchgeführt.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Substanzen wurden mit einem Quantum Design MPMS-XL-5 (5T) SQUID-Magnetometer untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_M sowohl von der Temperatur als auch der Feldstärke in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Die gepulverten Proben wurden in eine Polycarbonatkapsel eingepresst. Als Probenhalter für die Kapseln diente ein Kunststoffstrohhalm. Eine Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe erfolgte mit Hilfe der Pascal-Konstanten.^[190]

Software

Die Darstellung der chemischen Strukturen erfolgte mit dem Programm Chemdraw (PerkinElmer Informatics). Die Auswertung von Messdaten und die graphische Darstellung (UV-Vis-, CV-, ESR-Spektren, etc.) erfolgte mit dem Programm Origin^[234], die Auswertung und Darstellung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova^[235].

Kristallstrukturanalyse

Geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturbestimmung wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertem Polyetheröl aufgenommen und auf einer Kryoschleife fixiert. Die Messungen wurden an einem Bruker D8 Venture, dual-source (Mo- oder Cu- $K\alpha$ -Strahlung, Mikrofokus-Röntgenröhre, Photon III-Detektor) oder an einem Nonius Kappa CCD

(graphitmonochromierte Mo- K_{α} -Strahlung) durchgeführt. Außerdem wurden Messungen im Strukturanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Hubert Wadepohl an einem Agilent Supernova (Mo- oder Cu- K_{α} -Strahlung, Mikrofokus-Röntgenröhren und Mehrschicht-Röntgenoptiken) oder Bruker AXS Smart 1000 CCD (graphitmonochromierte Mo- K_{α} -Strahlung) durchgeführt. Es wurden volle Schalen von Intensitätsdaten bei niedriger Temperatur aufgenommen. Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer (Bruker D8 Venture & Nonius Kappa CCD) oder Prof. Dr. Hubert Wadepohl (Agilent Supernova & Bruker AXS Smart 1000) mit direkten Methoden gelöst. Die Daten wurden mit dem Standard-Softwarepaket von Bruker (SAINT, APEX3) verarbeitet.^[236-237] Die Multiscan-Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS durchgeführt.^[238] Die Strukturen wurden durch intrinsische Phasierung gelöst^[239] und mit dem Softwarepaket SHELXTL (Version 2018/3) verfeinert.^[240-242] Die grafische Bearbeitung der Strukturdaten während der Lösung und Verfeinerung wurde mit OLEX2 durchgeführt.^[243] Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Verschiebungsparameter. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden auf die berechneten Positionen gesetzt und mit einem *riding*-Modell verfeinert. An Stickstoff gebundene Wasserstoffatome wurden mit verschiedenen Fourier-Synthesen lokalisiert und entweder vollständig oder mit entsprechendem Abstand und/oder Symmetrie verfeinert. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung der Daten wurde das Programm Mercury^[244] eingesetzt. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können kostenlos vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif unter der angegebenen CCDC-Nr. bezogen werden. Die Kristallstrukturdaten und Einzelheiten zu den Datensammlungen sowie das jeweils verwendete Diffraktometer sind im Anhang (C Kristallstrukturdaten) aufgeführt.

6.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit dem Programm Turbomole (bis zur Version 7.4.1)^[245-246] durchgeführt. Dabei wurden Dichtefunktionalrechnungen (DFT)^[247-248] durchgeführt. Bei allen Rechnungen wurde der def2-TZVP-Basissatz^[249] und das B3LYP-Funktional^[250-251] in Kombination mit der Dispersionskorrektur D3^[252] verwendet. Für die Strukturoptimierung wurde die RI-Näherung (engl. resolution of identity) mit den entsprechenden Hilfsbasisätzen verwendet.^[253-255] Für größere Moleküle (>60 Atome) wurde außerdem die multipolbeschleunigte RI-Näherung (MARI-J)^[256] verwendet. Eine Frequenzanalyse^[257] auf dem Rechenniveau der Strukturoptimierung wurde für alle optimierten Strukturen durchgeführt, um das Vorliegen eines globalen Minimums auf der Potentialenergiehyperfläche zu bestätigen. Alle berechneten Strukturen sind, sofern nicht anders vermerkt, Energieminima und zeigen dabei keine imaginären Frequenzen. Die Berechnung der thermodynamischen Parameter bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck erfolgte innerhalb des Modells des idealen Gases und der starren Rotator-Näherung ohne Berücksichtigung der Molekülpunktgruppe (C1-Symmetrie). Die Schwingungsfrequenzen wurden dabei unskaliert verwendet. Zur Einbeziehung von Lösungsmittelwechselwirkungen wurde das *conductor-like screening model* (COSMO) verwendet.^[258] Als Ausgangspunkte für die Strukturoptimierung wurden vorhandene Kristallstrukturen oder mit Avogadro^[259] generierte Strukturen verwendet. Die Abweichungen zwischen experimentell erhaltener und

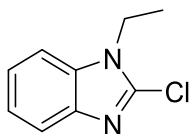
quantenchemisch berechneter Struktur wurden mit dem Programm Chemcraft^[260] ermittelt. Die Visualisierung der Orbitalgrenzflächen und Spindichten erfolgte mit den Programmen Iboview^[261] oder Chemcraft^[260]. NPA (*natural population analysis*) ermittelte Spinbesetzungszahlen^{[261][262]} (Besetzungszahl des ungepaarten Elektrons aus der Differenz natürlicher α - und β -Atomorbitale) wurden innerhalb der in Turbomole implementierten NBO-Ladungsanalyse ermittelt und ebenfalls auf B3LYP+D3/def2-TZVP-Niveau durchgeführt. Zur Simulation und Interpretation von UV/Vis-Spektren wurden vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken mit Hilfe zeitabhängiger (TD)-DFT-Rechnungen auf B3LYP+D3/def2-TZVP-Niveau berechnet.^[263-265] Dabei wurden in der Regel die 40 niedrigsten Anregungen jeder irreduziblen Darstellung benutzt, die Simulation der Linienverbreiterung erfolgte innerhalb TmoleX19 (vers. 4.5.2)^[266]. Die Berechnung der magnetischen Austauschkopplung innerhalb der DFT erfolgte über den ursprünglich von Noodleman und Ruiz beschriebenen „Broken-Symmetry“-Ansatz.^[267-269] Dazu wurde zunächst der High-Spin-Zustand berechnet, und durch Anwendung des „Flip“-Verfahrens innerhalb Turbomole der gewünschte gebrochen symmetrischer Zustand (BS-Zustand) erzeugt und dessen Struktur auf der Potentialenergiehyperfläche optimiert. Das Vorliegen eines globalen Minimums wurde durch eine Frequenzanalyse bestätigt. Die Konvergenz des gewünschten BS-Zustandes wurde durch den Spinerwartungswert $\langle S^2 \rangle$ und durch eine Populationsanalyse überprüft. Schließlich wurde die magnetische Austauschkopplung mit Hilfe der „Yamaguchi“-Formel^[166] oder mithilfe des Ising-Operators^[178,186-187] abgeschätzt.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden unter Nutzung des BwForCluster JUSTUS 2 Rechenclusters (grant No. INST 40/575-1 FUGG, JUSTUS 2) durchgeführt.

6.4 Synthesevorschriften

6.4.1 Peralkylierte Harnstoffazinderivate

Synthese von 2-Chloro-1-ethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol

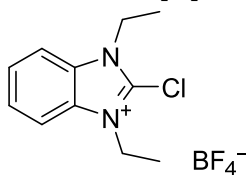


Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[270-271] In einem Schlenkkolben mit Überdruckventil wurde NaH (248 mg, 10.3 mmol) in DMF (10 ml) suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zur Suspension wurde 2-Chloro-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1.50 g, 9.8 mmol) im Ar-Gegenstrom portionsweise zugegeben. Die sich bildende Lösung wurde 15 min bei 0°C gerührt. Nachfolgend wurde Ethyliodid (0.8 ml, 10.3 mmol) zugetropft und die Lösung 17 h im auftauenden Eisbad gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser (110 ml) gegeben und mit CH₂Cl₂ (3 · 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Brine (75 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.63 g, 9.0 mmol, 92 %) erhalten.

¹H-NMR (199.87 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ = 7.72-7.67 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.34-7.25 (m, 3 H, CH_{Ar.}), 4.25 (q, 2 H, ³*J* = 7.2 Hz, CH₂), 1.44 (t, 3 H, ³*J* = 7.2 Hz, CH₃) ppm.

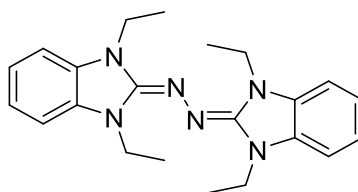
Synthese von 2-Chloro-1,3-diethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium(BF₄)



Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[272] In einem Schlenkkolben wurde 2-Chloro-1-ethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1.60 g, 8.9 mmol) in trockenem 1,2-Dichloroethan (4.4 ml) gelöst und festes Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (1.74 g, 9.2 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 min gerührt und anschließend über Nacht bei -21°C zum Auskristallisieren gelagert. Die erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und mit kaltem 1,2-Dichloroethan:Diethylether Lösungsmittelgemisch (10:1, -10°C, 3 x 4 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (1.92 g, 6.5 mmol, 72 %) erhalten.

¹H-NMR (199.87 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.79-7.62 (m, 4 H, CH_{Ar.}), 4.58 (q, 4 H, ³*J* = 7.4 Hz, CH₂), 1.57 (t, 3 H, ³*J* = 7.2 Hz, CH₃) ppm.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazol-2-onazin, 1

Die Synthese wurde in Abwandlung zur Literatur durchgeführt.^[87] Hydrazinmonohydrat (130 mg, 2.6 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (5 ml) gelöst, mit Triethylamin (1.53 ml, 11.1 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. 2-Chloro-1,3-diethyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium[BF₄] (1.54 g, 5.2 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (7 ml) auf 0 °C gekühlt und unter Rühren zur Hydrazinlösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h gerührt, wobei nach einer 1 h das Eisbad entfernt wurde. Anschließend wurde eine wässrige NaOH-Lösung (15.6 ml, 2 Molar, 31.2 mmol) zugegeben und das Gemisch 5 min gerührt. Die gebildete Emulsion wurde an Luft zügig mit CH₂Cl₂ extrahiert (2 x 15 ml) und die vereinigten organischen Phasen wurden in einen mit Argon gespülten Schlenk Kolben transferiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit trockenem Methanol (2 x 2.5 ml) gewaschen und getrocknet. Aus trockenem heißem DMF (6 ml) wurde die Titelverbindung **1** als farblose Nadeln (763 mg, 2.03 mmol, 78 %) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 6.90-6.87 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.85-6.82 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.77-6.76 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.69-6.68 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 4.63 (q, 4 H, ³J = 7.1 Hz, CH₂), 3.80 (q, 4 H, ³J = 7.2 Hz, CH₂), 1.42 (t, 6 H, ³J = 7.1 Hz, CH₃), 1.26 (t, 6 H, ³J = 7.2 Hz, CH₃) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 145.78 (C_q-Gua.), 134.73 (C_q-Ar.), 133.56 (C_q-Ar.), 120.49 (CH_{Ar.}), 119.14 (CH_{Ar.}), 105.16 (CH_{Ar.}), 104.86 (CH_{Ar.}), 40.95 (CH₂-Et.), 36.87 (CH₂-Et.), 15.27 (CH₃-Et.), 13.26 (CH₃-Et.) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 2932 (m), 2728 (w), 1888 (w), 1837 (w), 1785 (w), 1595 (vs), 1497 (vs), 1450 (vs), 1399 (s), 1368 (s), 1353 (s), 1319 (s), 1285 (m), 1219 (vs), 1203 (vs), 1150 (m), 1132 (vs), 1084 (s), 1041 (m), 1018 (vs), 961 (m), 897 (w), 845 (m), 832 (m), 770 (s), 729 (vs), 669 (m), 651 (m), 583 (m), 564 (m), 421 (m) cm⁻¹.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₂₂H₂₈N₆ [M]^{•+} = 367.2370, gef. m/z = 376.2373 (100 %).

UV-VIS (CH₂Cl₂, c = 2.04·10⁻⁵ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 366 (3.44·10⁴), 256 (1.60·10⁴), 229 (2.28·10⁴) nm.

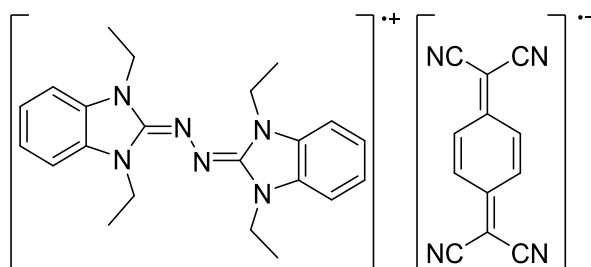
C, H, N-Analyse (%) für C₂₂H₂₈N₆:

ber.: C 70.18, H 7.50, N 22.32;

gef.: C 69.94, H 7.40, N 22.61.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazol-2-onazin(TCNQ), **1**(TCNQ)



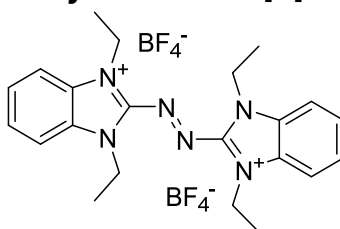
Das Harnstoffazin **1** (50 mg, 133 μmol) und Tetracyanochinodimethan (27 mg, 133 μmol) wurden in MeCN (7 ml) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 23 h gerührt und anschließend unter Argon filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus heißem MeCN wurde das Produkt als dunkelblaue Nadeln (61 mg, 105 μmol , 79 %) erhalten.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3040 (w), 2990 (w), 2936 (w), 2178 (vs), 2154 (s), 1569 (m), 1505 (vs), 1472 (s), 1431 (m), 1380 (m), 1359 (m), 1346 (m), 1260 (m), 1162 (m), 1090 (w), 1041 (m), 987 (m), 925 (w), 828 (s), 750 (s), 480 (m) cm^{-1} .

Kristallstrukturdaten im Anhang.

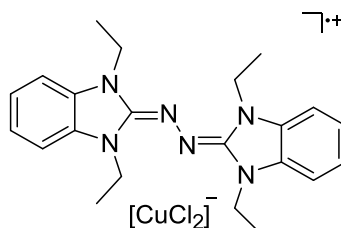
Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazol-2-onazin(BF_4)₂, **1**(BF_4)₂



Das Harnstoffazin **1** (50 mg, 133 μmol) und AgBF_4 (52 mg, 266 μmol) wurden gemischt und mit MeCN (7 ml) versetzt und 23 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF (2 x 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus DMF/ H_2O wurde das Produkt als dunkel-rote Nadeln (32 mg, 58 μmol , 44 %) erhalten.

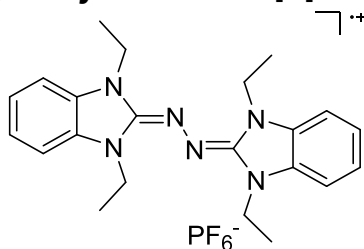
Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazol-2-onazin(CuCl_2), **1**(CuCl_2)



Das Harnstoffazin **1** (55 mg, 146 μmol) und CuCl_2 (20 mg, 146 μmol) wurden gemischt und mit MeCN (6 ml) versetzt und 23 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus heißem MeCN wurde das Produkt als dunkelblaue Nadeln (48 mg, 94 μmol , 64 %) erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazol-2-onazin(PF₆), 1(PF₆)

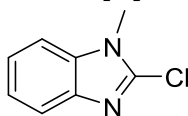
Das Harnstoffazin **1** (30 mg, 80 μmol) und AgPF_6 (21 mg, 83 μmol) wurden gemischt und mit MeCN (5 ml) versetzt und 21 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus heißem MeCN wurde das Produkt als dunkelblaue Nadeln (38 mg, 70 μmol , 93 %) erhalten.

C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{F}_6\text{P}$:

ber.: C 50.67, H 5.41, N 16.12;

gef.: C 49.77, H 5.27, N 16.18.

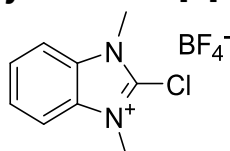
Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 2-Chloro-1-methyl-1H-benzo[d]imidazol

Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[273] In einem Schlenkkolben mit Überdruckventil wurde NaH (248 mg, 10.3 mmol) in DMF (10 ml) suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zur Suspension wurde 2-Chloro-1H-benzo[d]imidazol (1.50 g, 9.8 mmol) im Ar-Gegenstrom portionsweise zugegeben. Die sich bildende Lösung wurde 15 min bei 0°C gerührt. Nachfolgend wurde Methyljodid (0.65 ml, 10.3 mmol) zugetropft und das Eisbad entfernt. Die Reaktion wurde weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser (110 ml) gegeben wobei das Produkt ausgefällt wurde. Das Präzipitat wurde aufgefangen und mit Wasser (3 x 30 ml) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (1.16 g, 9.96 mmol, 71 %).

¹H-NMR (199.87 MHz, CDCl_3 , 298 K):

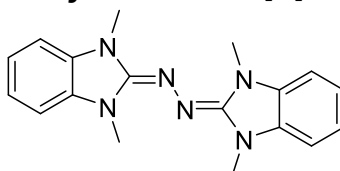
$\delta = 7.72\text{-}7.76$ (m, 1 H, CH_{Ar}), $7.32\text{-}7.27$ (m, 3 H, CH_{Ar}), 3.79 (s, 3 H, CH_3) ppm.

Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium(BF₄)

Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[274] In einem Schlenkkolben wurde 2-Chloro-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1.18 g, 7.1 mmol) in trockenem 1,2-Dichloroethan (7.5 ml) gelöst und festes Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (1.21 g, 8.2 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min refluxiert und anschließend über Nacht bei -21°C gelagert. Der Rückstand wurde aufgefangen und mit kaltem 1,2-Dichloroethan:Diethylether Lösungsmittelgemisch (10:1, -10°C , 3 x 3 ml) gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (1.77 g, 6.6 mmol, 93 %).

¹H-NMR (199.87 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K):

$\delta = 8.10\text{-}8.05$ (m, 2 H, CH_{Ar.}), $7.80\text{-}7.76$ (m, 2 H, CH_{Ar.}), 4.26 (s, 6 H, CH₃) ppm.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2*H*-benz[*d*]imidazolin-2-onazin, 2

Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[89] Zunächst wurde 2-Chloro-1,3-dimethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium(BF₄) (1.0 g, 3.7 mmol) in trockenem Methanol (3.8 ml) suspendiert. Nachfolgend wurden nacheinander Hydrazinmonohydrat (94 mg, 1.9 mmol) und Triethylamin (1.1 ml, 7.5 mmol) zugetropft und für 10 min gerührt. Anschließend wurde eine wässrige NaOH-Lösung (11.2 ml, 2 Molar, 22.35 mmol) zugegeben 5 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CHCl₃ (2 x 10 ml) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben transferiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff in MeOH (4 ml) gelöst und unter Argon filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, durch Umkristallisation aus heißem DMF wurde das Produkt als farblose Plättchen (197 mg, 0.62 mmol, 33 %) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

$\delta = 6.93\text{-}6.89$ (m, 2 H, CH_{Ar.}), $6.88\text{-}6.84$ (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.76 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.66 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 3.89 (s, 3 H, CH₃), 3.14 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 296 K):

$\delta = 150.46$ (C_{qGu.}), 135.35 (C_{qAr.}), 134.23 (C_{qAr.}), 120.96 (CH_{Ar.}), 119.43 (CH_{Ar.}), 105.77 (CH_{Ar.}), 105.16 (CH_{Ar.}), 32.97 (CH₃), 28.38 (CH₃) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3056$ (w), 2932 (w), 2159 (w), 1840 (w), 1626 (vs), 1608 (vs), 1501 (s), 1443 (s), 1376 (s), 1328 (m), 1251 (s), 1234 (s), 1152 (m), 1128 (s), 1024 (m), 1011 (s), 913 (s), 837 (w), 725 (vs), 661 (m), 569 (s), 431 (m), 408 (m) cm⁻¹.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₂₈H₂₀N₆ [M]^{•+} = 320.1744, gef. m/z = 320.1744 (100 %).

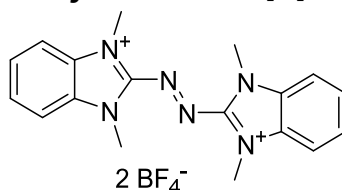
C, H, N-Analyse (%) für C₁₈H₂₀N₆:

ber.: C 67.48, H 6.29, N 26.23;

gef.: C 67.30, H 6.24, N 26.51.

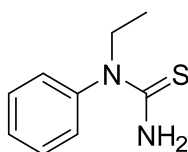
Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2*H*-benz[*d*]imidazolin-2-onazin(BF₄)₂, 2(BF₄)₂



Harnstoffazin **2** (205 mg, 0.64 mmol) und NOBF₄ (95%, 230 mg, 1.87 mmol) wurden gemischt und mit MeCN (6 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals evakuiert (mind. 8 Zyklen) bis ein Sieden des Lösungsmittels zu beobachten war und anschließend wieder unter Argon gesetzt, umso Spuren von NO zu entfernen. Anschließend wurde die Lösung 22 h unter leichtem Unterdruck gerührt und im Folgenden wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält das Rohprodukt als roten klebrigen Feststoff (bedingt durch den Überschuss an NOBF₄). Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ (2 x 4 ml) gewaschen und anschließend aus MeCN durch einen Überschuss an Et₂O ausgefällt. Hierdurch wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten (103 mg, 0.21 mmol, 33%). Im ¹H-NMR Spektrum konnten keine Signale der Titelverbindung beobachtet werden, was wahrscheinlich auf Spuren der einfach oxidierten radikalischen Form zurückzuführen ist. Der Nachweis erfolgte indirekt über die Bildung des Diels-Alder-Adduktes von **2**(BF₄)₂ mit 2,3-Dimethylbutadien in MeCN (nähere Infos siehe Synthsevorschrift von **14**(BF₄)₂).

Synthese von 1-Ethyl-1-phenylthiourea

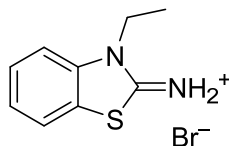


Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[152] In einem Rundkolben wurde N-Ethylanilin (9.75 g, 90.5 mmol) in konzentrierter Salzsäure (8 ml) gelöst und bei 105°C auf etwa die Hälfte des Anfangsvolumen eingeeengt. Anschließend wurde eine gesättigte wässrige KSCN-Lösung (11.73 g, 120.7 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h bei 105°C refluxiert. Der gebildete Feststoff wurde aufgefangen und mehrmals mit Wasser und wenig Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus heißem Ethanol als farblose Nadeln (9.03 g, 50.09 mmol, 62.3 %) erhalten.

¹H-NMR (199.87 MHz, DMSO-d₆, 298 K):

δ = 7.51-7.32 (m, 3 H, CH_{Ar.}), 7.24-7.19 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.83-7.10 (bs, 2 H, NH₂), 4.02 (q, 2 H, CH₂), 1.05 (t, 3 H, CH₃) ppm.

Synthese von 3-Ethylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-iminiumbromid

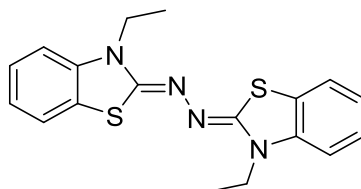


Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[151] In einem Dreihalskolben wurde 1-Ethyl-1-phenylthioharnstoff (8.9 g, 49.4 mmol) in Chloroform (40 ml) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus elementarem Brom (3.7 ml) in Chloroform (20 ml) über einen Tropftrichter mit Druckausgleich so zugetropft, dass die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Aufgrund der Verfestigung der Reaktionsmischung wurde weiteres Chloroform (50 ml) zugesetzt. Nach vollständiger Zugabe der Brom-Lösung wurde das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur und anschließend 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Der gebildete Feststoff wurde aufgefangen und mit Chloroform gewaschen. Durch Umkristallisation aus heißem Ethanol wurde das Produkt als farbloser Feststoff (3.59 g, 13.86 mmol, 28.0 %) erhalten.

¹H-NMR (199.87 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K):

δ = 10.17 (bs, 2 H, NH₂), 8.03-7.99 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.75-7.71 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.61-7.54 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.46-7.39 (m, 1 H, CH_{Ar}), 4.32 (q, 2 H, CH₂), 1.29 (t, 3 H, CH₃) ppm.

Synthese von 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline)/ Bis 3-ethylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-onazin, 3



Die Titelverbindung wurde nach einer modifizierten Literatursynthese dargestellt.^[151-152] In einem Rundkolben wurde 3-Ethylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-iminiumbromid (3.5 g, 13.5 mmol) in Ethanol (20 ml) suspendiert. Nachfolgend wurde Hydrazinmonohydrat (338 mg, 6.75 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 20 h refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegeben und der gebildete Rückstand gesammelt und mit Eiswasser gewaschen. Durch Umkristallisation aus heißem Aceton wurde das Produkt als farblose Plättchen (568 mg, 1.62 mmol, 28 %) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, Aceton-*d*₆, 295 K):

δ = 7.48-7.45 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.28-7.23 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.12-7.10 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.01-6.97 (m, 1 H, CH_{Ar}), 4.12 (q, 2 H, CH₂), 1.34 (t, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (100.56 MHz, Aceton-*d*₆, 296 K):

δ = 157.98 (C_{qGu}an.), 154.22 (C_{qAr}), 141.60 (C_{qAr}), 126.96 (CH_{Ar}), 122.92 (CH_{Ar}), 121.39 (CH_{Ar}), 109.44 (CH_{Ar}), 39.44 (CH₂), 11.98 (CH₃) ppm.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₁₈H₁₈N₄S₂ [M]^{•+} = 354.0967, gef. m/z = 354.0948 (100 %).

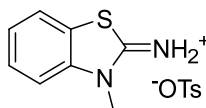
C, H, N-Analyse (%) für C₁₈H₁₈N₄S₂:

ber.: C 60.99, H 5.12, N 15.81;

gef.: C 60.97, H 5.32, N 15.96.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-iminiumtosylat

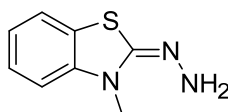


Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[275] 2-Aminobenzothiazol (10.0 g, 66.5 mmol) wurde in Toluol (120 ml) bei 80°C gelöst und dazu eine Lösung von *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (12.5 g, 67.2 mmol) in Toluol (10 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gebildete Feststoff aufgefangen und mit Diethylether (2 x 40 ml) gewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet und das Produkt wurde als farbloser Feststoff (16.35 g, 48.60 mmol, 73 %) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃, 295 K):

δ = 10.34 (bs, 2 H, NH₂), 7.85-7.83 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 7.57-7.55 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.48-7.44 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.34-7.30 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.18-7.16 (m, 3 H, CH_{Ar.}), 3.83 (s, 3 H, CH₃), 2.33 (s, 3 H, CH₃) ppm.

Synthese von 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon (MBTH)

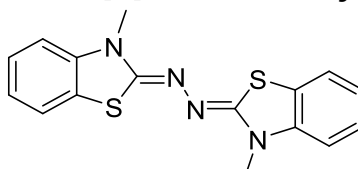


Die Titelverbindung wurde nach einer modifizierten Literatursynthese dargestellt.^[152] 3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-iminiumtosylat (9.64 g, 28.7 mmol) wurde in einer Ethanol:Wasser Mischung (2:1, 36 ml) gelöst und tropfenweise mit Hydrazinmonohydrat (2.86 ml, 58.7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 60 min bei 81°C gerührt und anschließend heiß filtriert. Das Filtrat wurde bei -21°C gelagert, der entstandene gelbe kristalline Feststoff wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen, das Produkt wurde als gelber Feststoff (2.87 g, 16.01 mmol, 56 %) erhalten.

¹H-NMR (199.87 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.31-7.37 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.29-7.22 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 7.03-6.87 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 3.43 (s, 3 H, CH₃) ppm.

Synthese von 1,2-bis(3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-yliden)hydrazin, 4



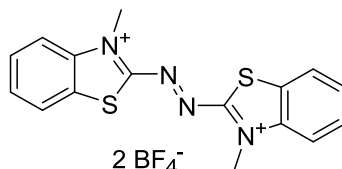
Die Synthese wurde in leichter Abwandlung zur Literatur der ethylierten Variante durchgeführt.^[152] 3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-iminiumtosylat (820 mg, 2.44 mmol) wurde in Pyridin (20 ml) teilweise gelöst und 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon-hydrochlorid Monohydrat (570 mg, 2.44 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das

Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und der gebildete Feststoff abgesaugt und mit Et₂O und Hexan gewaschen. Das Produkt wurde als gelblich-weißer Feststoff erhalten (666 mg, 2.04 mmol, 84 %).

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 7.38-7.36 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.26-7.23 (m, 2 H, CH_{Ar}), 6.99-6.96 (m, 2 H, CH_{Ar}), 6.94-6.92 (m, 2 H, CH_{Ar}), 3.50 (s, 6 H, CH₃) ppm.

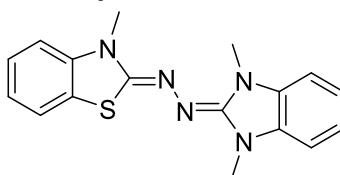
Synthese von **4**(BF₄)₂



Harnstoffazinderivat **4** (666 mg, 2.04 mmol) wurde mit NOBF₄ (95 %, 526 mg, 4.28 mmol) gemischt und mit Acetonitril (20 ml) versetzt. Die nun rote-violette Lösung wurde mehrmals evakuiert (mind. 8 Zyklen) bis ein Sieden des Lösungsmittels zu beobachten war und anschließend wieder unter Argon gesetzt, umso Spuren von NO zu entfernen. Folgend wurde die Lösung 3 h unter leichtem Unterdruck gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (10 ml) gelöst und mit Et₂O (20 ml) überschichtet und bei -18°C gelagert. Das Produkt wurde als feinkristalliner Feststoff erhalten (830 mg, 1.66 mmol, 81%)

Im ¹H-NMR Spektrum konnten keine Signale der Titelverbindung beobachtet werden, was wahrscheinlich auf Spuren der einfach oxidierten radikalischen Form zurückzuführen ist. Der Nachweis erfolgte indirekt über die Bildung des Diels-Alder-Adduktes von **4**(BF₄)₂ mit 2,3-Dimethylbutadien in MeCN (nähere Infos siehe Synthesevorschrift von **15**(BF₄)₂).

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazolin-2-on-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-azin, 5



In einem Schlenkkolben wurden 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon (454 mg, 2.5 mmol) und 2-Chloro-1,3-dimethyl-1*H*-benzo[d]imidazol-3-ium[BF₄] (680 mg, 2.5 mmol) in Dichlormethan (10 ml) suspendiert und tropfenweise mit Triethylamin (1.1 ml, 8.9 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wässrige NaOH (20 w%, 1.7 ml, 10.1 mmol) und Wasser (20 ml) zugegeben und 5 min gerührt. Daraufhin wurde das Gemisch mit Dichlormethan (2 x 5 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben transferiert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus heißem Aceton wurde das Produkt als farblose kubische Kristalle (734 mg, 2.27 mmol, 90 %) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 7.35-7.34 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.21-7.19 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 6.98-6.90 (m, 3 H, CH_{Ar.}), 3.99 (s, 3 H, CH₃), 3.47 (s, 3 H, CH₃), 3.34 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 155.12 (C_{qGua.}), 148.87 (C_{qGua.}), 142.82 (C_{qAr.}), 134.93 (C_{qAr.}), 133.77 (C_{qAr.}), 126.29 (CH_{Ar.}), 125.08 (C_{qAr.}), 122.56 (CH_{Ar.}), 121.16 (CH_{Ar.}), 120.31 (CH_{Ar.}), 119.58 (CH_{Ar.}), 108.13 (CH_{Ar.}), 106.11 (CH_{Ar.}), 105.79 (CH_{Ar.}), 33.01 (CH₃), 30.92 (CH₃), 28.53 (CH₃) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2929 (w), 1606 (vs), 1584 (vs), 1503 (s), 1477(s), 1454 (m), 1394 (m), 1360 (m), 1340 (m), 1269 (m), 1251 (m), 1155 (m), 1134 (m), 1044 (m), 1013 (m), 920 (m), 858 (m), 730 (m), 556 (w), 489 (m) cm⁻¹.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₁₇H₁₇N₅S [M]^{•+} = 323.1208, gef. m/z = 323.1199 (100 %).

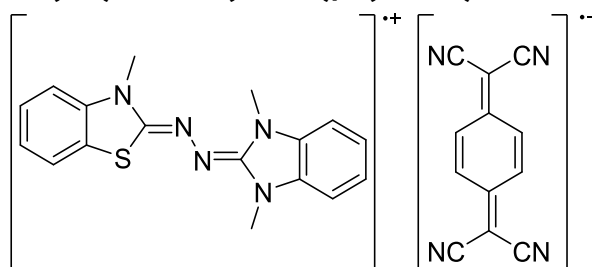
C, H, N-Analyse (%) für C₁₇H₁₇N₅S · 0.3 H₂O:

ber.: C 62.10, H 5.39, N 21.30;

gef.: C 62.01, H 5.18, N 21.43.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazolin-2-on-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-azin(TCNQ), 5(TCNQ)



Das Harnstoffazinderivat **5** (50 mg, 155 μmol) und TCNQ (32 mg, 155 μmol) wurden in Acetonitril (5 ml) suspendiert und für 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril wurde das Produkt als dunkel-blaue Nadeln (62 mg, 118 μmol , 76 %) erhalten.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3061$ (w), 2960 (w), 2204 (vs), 1560 (vs), 1496 (s), 1574 (m), 1395 (m), 1363 (s), 1334 (bs), 1184 (s), 1161 (s), 1128 (s), 1090 (s), 1059 (m), 1046 (m), 1019 (m), 960 (w), 925 (m), 860 (m), 822 (m), 746 (m), 710 (m), 601 (w), 529 (w), 489 (m) cm^{-1} .

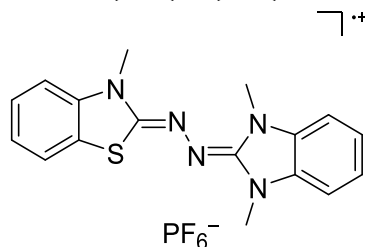
C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{S}$:

ber.: C 66.02, H 4.01, N 23.89,

gef.: C 65.83, H 3.93, N 24.35.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazolin-2-on-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-azin(PF_6), 5(PF_6)

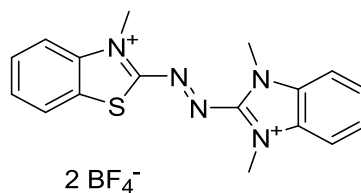


Das Harnstoffazinderivat **5** (30 mg, 80 μmol) und AgPF_6 (16 mg, 65 μmol) wurden gemischt und mit MeCN (5 ml) versetzt und für 2.5 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Kristallisation einer gesättigten Lösung des Rohproduktes in Acetonitril bei -18°C wurde das Produkt als dunkelblaue Plättchen (23 mg, 49 μmol , 79 %) erhalten.

UV-VIS (CH_2Cl_2 , $c = 33.8 \cdot 10^{-6} \text{ M mol L}^{-1}$):

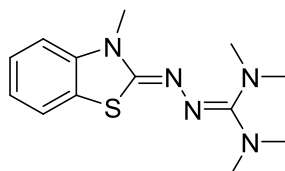
λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 228 ($1.08 \cdot 10^4$), 387 ($2.56 \cdot 10^4$), 608 ($1.02 \cdot 10^4$), 681 ($1.15 \cdot 10^4$), 759 ($1.09 \cdot 10^4$) nm.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 5(BF₄)₂

Harnstoffazinderivat **5** (400 mg, 1.24 mmol) und NOBF₄ (95%, 320 mg, 2.60 mmol) wurden gemischt und mit Acetonitril (10 ml) versetzt. Die nun rote Lösung wurde mehrmals evakuiert (mind. 8 Zyklen) bis ein Sieden des Lösungsmittels zu beobachten war und anschließend wieder unter Argon gesetzt, umso Spuren von NO zu entfernen. Folgend wurde die Lösung 60 h unter leichtem Unterdruck gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Et₂O (2 x 15 ml) und Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Man erhält die Titelverbindung als braun-roten Feststoff (310 mg, 0.62 mmol, 50 %).

Im ¹H-NMR-Spektrum konnten keine Signale der Titelverbindung beobachtet werden, was wahrscheinlich auf Spuren der einfach oxidierten radikalischen Form zurückzuführen ist. Der Nachweis erfolgte indirekt über die Bildung des Diels-Alder-Adduktes von **5**(BF₄)₂ mit 2,3-Dimethylbutadien in MeCN (nähere Infos siehe Synthsevorschrift von **20**(BF₄)₂).

Synthese von 3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-tetramethylharnstoffazin, 6

3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon (MBTH) (600 mg, 3.35 mmol) und Chloro-Tetramethylformamidiniumchlorid (573 mg, 3.35 mmol) wurden in Dichlormethan (8 ml) suspendiert. Zum Reaktionsgemisch wurde Triethylamin (1.4 ml, 10.0 mmol) zugetropft und die Lösung für 35 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachfolgend wurden wässrige NaOH (20 w%, 2.2 ml, 13.4 mmol) und Wasser (20 ml) zugegeben und die Mischung mit Dichlormethan (3 x 5 ml) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben überführt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als gelbes hochviskoses Öl (756 mg, 2.37 mmol, 81 %) erhalten.

¹H NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 7.30-7.29 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.18-7.15 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 6.90-6.87 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 6.83-6.82 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 3.41 (s, 3 H, CH₃), 2.88 (s, 6 H, CH₃), 2.73 (s, 6 H, CH₃) ppm.

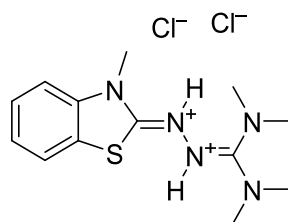
¹³C(¹H) NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 159.84 (C_{qGuan.}), 155.24 (C_{qGuan.}), 142.82 (C_{qAr.}), 126.14 (CH_{Ar.}), 125.34 (C_{qArom.}), 122.39 (CH_{Ar.}), 120.25 (CH_{Ar.}), 108.05 (CH_{Ar.}), 40.63 (CH₃), 39.68 (CH₃), 30.73 (CH₃) ppm.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₁₃H₁₉N₅S [M]^{•+} = 277.1356, gef. m/z = 277.1368 (100 %).

Synthese von 3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-tetramethylharnstoff-azindihydrochlorid, (6+2H)Cl₂



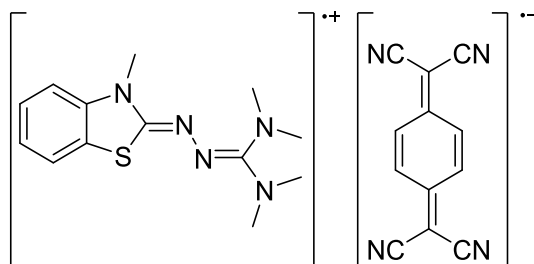
Harnstoffazinderivat **6** (105 mg, 378 μmol) wurde in Acetonitril (4 ml) gelöst und mit HCl-Et₂O (400 μl , 795 μmol , 2 M) versetzt und für 1 h gerührt. Nachfolgend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril wurde das Produkt als farblose kubische Kristalle (119 mg, 400 μmol , 89 %) erhalten.

¹H NMR (199.87 MHz, MeCN-d₃, 298 K):

δ = 14.06 (bs, 1 H, NH), 11.01 (bs, 1 H, NH), 7.79-7.75 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.57-7.48 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.40-7.27 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 3.78 (s, 3 H, CH₃), 3.07 (s, 12 H, CH₃) ppm.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 3-Methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-tetramethylurea-azin(TCNQ), 6(TCNQ)



Das Harnstoffazinderivat **6** (50 mg, 180 μmol) wurde in Acetonitril (9 ml) gelöst und Tetracyanoquinodimethan (37 mg, 180 μmol) wurde als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde für 24 h gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (3 x 4 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet, das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff (71 mg, 148 μmol , 82 %) erhalten. Durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril wurden Kristalle erhalten, die sich für eine Einkristall Röntgenstrukturanalyse eignen.

IR (KBr):

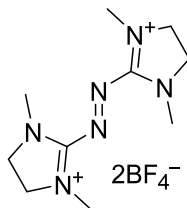
$\tilde{\nu}$ = 3040 (w), 2916 (m), 2882 (m), 2212 (s), 2178 (m), 1560 (vs), 1473 (s), 1379 (s), 1350 (s), 1185 (m), 1135 (m), 1001 (s), 916 (m), 841 (m), 779 (w), 746 (m), 707 (m), 608 (w), 570 (w), 474 (m) cm⁻¹.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₅H₂₃N₉S:

ber.: C 62.35, H 4.81, N 26.18;

gef.: C 62.82, H 4.26, N 26.67.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

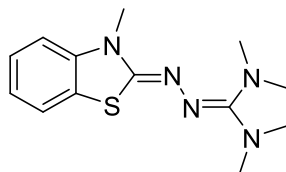
Synthese von 1,3-Dimethylimidazolidin-2-onazin(BF₄)₂, bdmeua

Durch einen größeren Ansatz und leichte Modifikationen der literaturbekannten Synthese konnten höhere Ausbeuten erreicht werden.^[101] 1,3-Dimethylimidazolidin-2-onazin^[94] (750 mg, 3.34 mmol) and NOBF₄ (1.00 g, 8.69 mmol) wurden in einem Schlenkkolben gemischt und in Acetonitril (30 ml) gelöst. Die nun rot-braune Lösung wurde mehrmals evakuiert (mind. 8 Zyklen) bis ein Sieden des Lösungsmittels zu beobachten war und anschließend wieder unter Argon gesetzt, umso Spuren von NO zu entfernen. Anschließend wurde die Lösung 16 h unter leichtem Unterdruck gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Acetonitril (8 ml) aufgenommen und durch Gasphasen Diffusion mit Diethylether (30 ml) kristallisiert. Das Produkt wurde als rote Nadeln (1.24 g, 3.11 mmol, 93 %) erhalten.

¹H-NMR (199.87 MHz, CD₃CN, 298 K):

$\delta = 4.13$ (s, 8 H, CH₂), 3.15 (s, 12 H, CH₃) ppm.

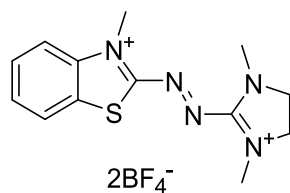
Zusätzliche analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[101]

Synthese von 2-((1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)hydrazineyiden)-3-methyl-2,3-dihydrobenzo[d]thiazol, 7

3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon-hydrochlorid Monohydrat (640 mg, 2.74 mmol) und 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (465 mg, 2.75 mmol) wurden in Dichlormethan (10 ml) suspendiert. Anschließend wurde Triethylamin (1.56 ml, 11.25 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch 65 min gerührt. Danach wurde wässrige NaOH (556 mg, 2 molar, 13.90 mmol) zugegeben und anschließend mit Dichlormethan (2 x 10 ml) an Luft extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben transferiert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als beiger Feststoff (718 mg, 2.61 mmol, 95 %) erhalten.

¹H-NMR (200.18 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

$\delta = 7.33$ -7.28(m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.21-7.13 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 6.92-6.79 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 3.40 (s, 3 H, CH₃), 3.30 (s, 3 H, CH₃), 3.22-3.18 (m, 4 H, CH₂), 2.74 (s, 3 H, CH₃) ppm.

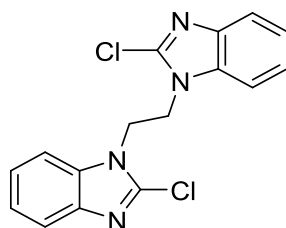
Synthese von 7(BF₄)₂

Harnstoffazinderivat **7** (500 mg, 1.82 mmol) und NOBF₄ (95%, 445 mg, 3.81 mmol) wurden gemischt und mit Acetonitril (15 ml) versetzt. Die nun rote Lösung wurde mehrmals evakuiert (mind. 8 Zyklen) bis ein Sieden des Lösungsmittels zu beobachten war und anschließend wieder unter Argon gesetzt umso Spuren von NO zu entfernen. Folgend wurde die Lösung 18 h unter leichtem Unterdruck gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Acetonitril (6 ml) gelöst und mit Dichlormethan (15 ml) überschichtet und für 24h bei -18°C gelagert. Die so erhaltenen Kristalle eigneten sich auch für eine Kristallstrukturanalyse. Dunkelrote Kristalle (511 mg, 1.14 mmol, 63%).

¹H-NMR (199.87 MHz, MeCN-d₃, 298 K):

δ = 8.52-8.47(m, 2 H, CH_{Ar.}), 8.20-8.09 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 4.72 (s, 3 H, CH₃), 4.17 (s, 4 H, CH₂), 3.25 (s, 6 H, CH₃) ppm.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von 1,2-Bis(2-chloro-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)ethan

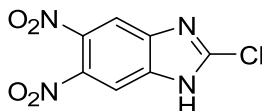
Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[276] In einem Schlenkkolben wurde Natriumethanolat (686 mg, 10.08 mmol) in absolutem Ethanol (20 ml) gelöst und 2-Chlorobenzimidazol (1.5 g, 9.83 mmol) portionsweise zugegeben. Anschließend wurde 1,2-Dibromethan (426 μ l, 4.92 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch 20 h bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser (200 ml) gegeben und der ausgefällte farblose Feststoff aufgefangen und mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Aufreinigung wurde der Feststoff in heißem Ethanol:Wasser (2:1) (etwa 60 ml) umkristallisiert, das Produkt wurde als farblose Kristalle (538 mg, 1.62 mmol, 33 %) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, DMSO-d₆, 295 K):

δ = 7.54 (dd, 2 H, CH_{Ar.}), 7.28 (dd, 2 H, CH_{Ar.}), 7.20 (m, 4 H, CH_{Ar.}), 4.69 (s, 4H, CH₂-CH₂) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (150.90 MHz, DMSO-d₆, 295 K):

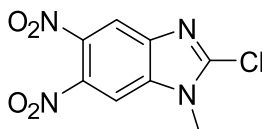
δ = 140.98 (C_q-Ar.), 139.61 (C_q-Gua), 134.87 (C_q-Ar.), 123.10 (CH_{Ar.}), 122.66 (CH_{Ar.}), 118.71 (CH_{Ar.}), 109.73 (C_q-Ar.), 43.04 (CH₂-CH₂) ppm.

Synthese von 2-Chloro-5,6-dinitro-1*H*-benzo[*d*]imidazol

Die Synthese wurde nach der Literatur durchgeführt.^[153] In einem Rundkolben wurden Salpetersäure (15 ml, 100%, $\rho = 1.50 \text{ g/cm}^3$) und Schwefelsäure (7 ml, $\rho = 1.84 \text{ g/cm}^3$) gemischt und portionsweise mit 2-Chloro-1*H*-benzo[*d*]imidazol (3.1 g, 20.3 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2.5 h bei 100°C refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eis (100 g) gegeben und der gebildet Feststoff aufgefangen. Es ist notwendig das erhaltene Rohprodukt in 1,4-Dioxan umzukristallisieren, umso das ebenfalls gebildete 4,6-Dinitro-Isomer abzutrennen. Aus 1,4-Dioxan wurde die Titelverbindung als farblose Kristalle (3.73 g, 15.38 mmol, 76 %) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, DMSO-*d*₆, 296 K):

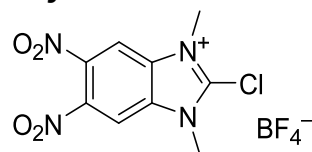
$\delta = 8.43$ (s, 2 H, CH_{Ar.}) ppm.

Synthese von 2-Chloro-1-methyl-5,6-dinitro-1*H*-benzo[*d*]imidazol

In einem Schlenkkolben wurde Natriumhydrid (95 %, 156 mg, 6.49 mmol) in trockenem DMF (15 ml) suspendiert und auf 0°C gekühlt. Nachfolgend wurde 2-Chloro-5,6-dinitro-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1.50 g, 6.18 mmol) portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min gerührt und anschließend Methyljodid (405 μ l, 6.49 mmol, 1.05 Äq.) zugetropft und 70 min gerührt, wobei nach 15 min das Eisbad entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser (100 ml) gegeben und der gebildete Feststoff aufgefangen, mit Wasser (2 x 30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da Produkt wurde als beiger Feststoff (979 mg, 3.82 mmol, 62 %) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CDCl₃, 295 K):

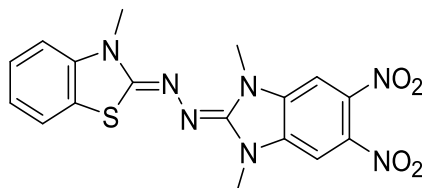
$\delta = 8.22$ (s, 1 H, CH_{Ar.}), 7.94 (s, 1 H, CH_{Ar.}), 3.94 (s, 3 H, CH₃) ppm.

Synthese von 2-Chloro-1,3-dimethyl-5,6-dinitro-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium(BF₄)

In einem Schlenkkolben wurde 2-Chloro-1-methyl-5,6-dinitro-1*H*-benzo[*d*]imidazol (1.02 g, 3.98 mmol) in trockenem 1,2-Dichloroethan (10 ml) suspendiert und festes Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (676 mg, 4.57 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 70 min refluxiert und anschließend über Nacht bei -18°C gelagert. Der Rückstand wurde aufgefangen und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (691 mg, 1.93 mmol, 49 %).

¹H-NMR (199.87 MHz, MeCN-*d*₃, 298 K):

$\delta = 8.86$ (s, 2 H, CH_{Ar.}), 4.09 (s, 6 H, CH₃) ppm.

Synthese von 1,3-Dimethyl-5,6-dinitro-1,3-dihydro-2H-benz[d]imidazol-2-on-3-methylbenzo[d]thiazol-2(3H)-on-azin, 8

In einem Schlenkkolben wurden 2-Chloro-1,3-dimethyl-5,6-dinitro-1H-benzo[d]imidazol-3-ium(BF₄) (284 mg, 0.79 mmol) und 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon (142 mg, 0.79 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) suspendiert. Anschließend wurde Triethylamin (330 µl, 2.38 mmol) zugetropft, woraufhin sich eine schwarze Suspension bildete. Die Suspension wurde 15 min gerührt und mit wässriger NaOH (127 mg, 6.1 M, 3.17 mmol) versetzt, 5 min gerührt und anschließend über eine Fritte abgesaugt. Der Rückstand wurde mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als schwarzer Feststoff (295 mg, 0.71 mmol, 90 %) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, DMF-d₇, 296 K):

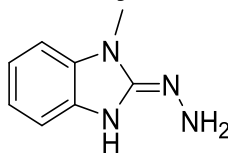
δ = 7.79 (s, 1 H, CH_{Ar.}), 7.75 (s, 1 H, CH_{Ar.}), 7.59-7.57 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.32-7.28 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.19-7.17 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.04-7.01 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 4.19 (s, 3 H, CH₃), 3.58 (s, 3 H, CH₃), 3.50 (s, 3 H, CH₃) ppm.

MS (EI⁺):

m/z ber. für C₁₇H₁₅N₇O₄S [M]^{•+} = 413.1, gef. m/z = 413.1 (100 %).

m/z ber. für C₁₇H₁₅N₅S [M-2NO₂]^{•+} = 321.1, gef. m/z = 321.1 (80 %).

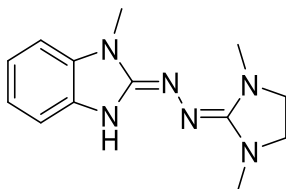
6.4.2 Partiiell alkylierte Harnstoffazinderivate

Synthese von (E)-2-Hydrazinyliden-1-methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazol

Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[164] In einem Druckgefäß wurden 2-Chloro-1-methyl-1*H*-benzo[d]imidazol (1.85 g, 11.1 mmol) und Hydrazinmonohydrat (2.7 ml, 55.7 mmol) in Ethanol (6 ml) suspendiert. Das verschlossene Gefäß wurde für 12 h bei 110°C gerührt. Nach kurzem abkühlen wurde die Reaktionslösung in Methyl-*tert*-butylether (20 ml) gegeben, der sich bildende Feststoff wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als farblose glänzende Plättchen (1.63 g, 10.1 mmol, 91 %)

¹H-NMR (200.18 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K):

δ = 7.27-7.15 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.98-6.93 (m, 2 H, CH_{arom}), 3.47 (s, 3H, CH₃) ppm.

Synthese von HL1

2-Hydrazinyliden-1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[d]imidazol (500 mg, 3.08 mmol) und 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (512 mg, 3.08 mmol) wurden in Dichlormethan (12 ml) bei 0°C suspendiert. Nachfolgend wurde Triethylamin (2.6 ml, 18.5 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0°C gerührt und anschließend weitere 2.5 h bei Raumtemperatur. Es wurden NaOH_{aq} (1 g, 2 Molar, 25 mmol) und Wasser (20 ml) zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (2 x 5 ml) an Luft extrahiert. Die organische Phase wurde in einen mit Argon gespülten Schlenk Kolben überführt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als bläulich-weißes Pulver erhalten (563 mg, 2.18 mmol, 71 %). Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in 1,2-Difluorbenzol mit *n*-Pentan erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 293 K):

δ = 8.64 (bs, 1 H, NH), 6.90-6.88 (m, 1 H, CH_{arom}), 6.83-6.81 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.76-6.75 (m, 1 H, CH_{arom}), 3.37 (s, 3 H, CH₃), 3.27 (s, 3 H, CH₃), 3.18-3.15 (m, 4 H, CH₂), 2.75 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (150.93 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 157.4 (C_q, C_{gua}), 135.1 (C_q, C_{arom}/C_{gua}), 120.4 (CH, C_{arom}), 120.3 (CH, C_{arom}), 116.9 (CH, C_{arom}), 107.8 (C_q, C_{arom}), 105.5 (CH, C_{arom}), 51.4 (CH₂), 49.5 (CH₂), 38.5 (CH₃), 35.4 (CH₃), 27.8 (CH₃) ppm.

UV-VIS (CH₂Cl₂, *c* = 5.83·10⁻⁵ mol L⁻¹):

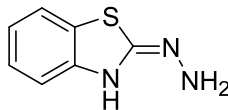
λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 252 (6.20·10⁴), 329 (5.66·10⁴) nm.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₁₃H₁₈N₆ [M]^{•+} = 258.1587, *m/z* gef. = 258.1590 (100 %).

Kristallstrukturdaten siehe Anhang.

Synthese von (E)-2-hydrazinyliden-2,3-dihydrobenzo[d]thiazol

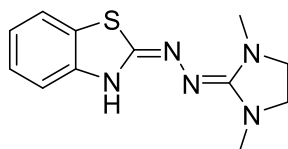


Die Synthese wurde in Anlehnung zur Literatur durchgeführt.^[164] In einem Rundkolben wurden 2-Aminobenzothiazol (2.55 g, 17 mmol) und Hydrazinmonohydrat (9.5 ml, 196 mmol) in Ethylenglykol (15 ml) suspendiert und HCl_{aq} (1.25 ml, 12 Molar, 15 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei 130°C gerührt. Die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gebildeten farblosen Nadeln wurden abfiltriert, mit Ethanol (7 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet (927 mg, 5.61 mmol, 32 %).

¹H-NMR (600.18 MHz, DMSO-d₆, 295 K):

δ = 9.01 (s, 1 H, NH), 7.68-7.66 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.32-7.30 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.21-7.18 (m, 1 H, CH_{arom}), 6.99-6.96 (m, 1 H, CH_{arom}), 5.02 (s, 2 H, NH₂) ppm.

Synthese von HL2



2-Hydrazinyliden-2,3-dihydrobenzo[d]thiazol (500 mg, 3.03 mmol) und 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (512 mg, 3.03 mmol) wurden in Dichlormethan (12 ml) bei 0°C suspendiert. Nachfolgend wurde Triethylamin (3.4 ml, 24.2 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0°C gerührt und anschließend weitere 5 h bei Raumtemperatur. Anschließend wurden wässrige NaOH (1.45 g, 2 Molar, 36.3 mmol) und Wasser (20 ml) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (2 x 5 ml) an Luft extrahiert. Die organische Phase wurde in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben überführt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als grünlich-weißes Pulver (590 mg, 2.26 mmol, 75 %) erhalten.

¹H-NMR (600.18 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 9.69 (bs, 1 H, NH), 7.49-7.48 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.23-7.17 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.97-6.95 (m, 1 H, CH_{arom}), 3.23 (s, 4 H, CH₂), 3.06 (s, 3 H, CH₃), 2.80 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C[¹H] NMR (150.93 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 159.0 (C_q, C_{gua}), 148.2 (C_q, C_{arom}/C_{guaS}), 128.6 (C_q, C_{arom}/C_{guaS}), 125.9 (CH, C_{arom}), 121.7 (CH, C_{arom}), 120.5 (CH, C_{arom}), 114.8 (CH, C_{arom}), 51.3 (CH₂), 48.9 (CH₂), 37.4 (CH₃), 34.6 (CH₃) ppm.

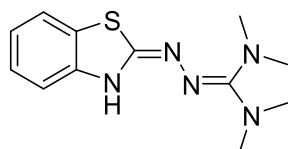
HR-MS (ESI⁺, MeCN):

m/z ber. für C₁₂H₁₆N₅S⁺ [M+H]⁺ = 262.1121, gef. m/z = 262.1122 (100 %).

UV-VIS (CH₂Cl₂, c = 2.98·10⁻⁴ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 239 (1.06·10⁴), 295 (1.10·10⁴), 370 (8.49·10²) nm.

Synthese von HL3



2-Hydrazinyliden-2,3-dihydrobenzo[d]thiazol (300 mg, 1.82 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid (342 mg, 2.00 mmol) wurden in Dichlormethan (20 ml) bei 0°C suspendiert. Nachfolgend wurde Triethylamin (2.0 ml, 14.43 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0°C und anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Folgend wurden wässrige NaOH (890 mg, 2 Molar, 22.3 mmol) und Wasser (20 ml) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (2 x 5 ml) an Luft extrahiert. Die organische Phase wurde in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben überführt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Et₂O aufgenommen und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als grau-blaues Pulver (380 mg, 1.44 mmol, 79 %) erhalten.

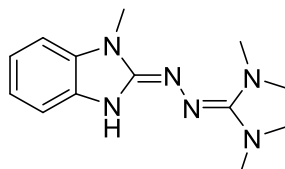
¹H-NMR (199.87 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.57 (bs, 1 H, NH), 7.63-7.59 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.42-7.37 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.28-7.20 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.06-6.98 (m, 1 H, CH_{arom}), 2.75 (s, 6 H, CH₃), 2.72 (s, 6 H, CH₃) ppm.

HR-MS (EI⁺):

m/z ber. für C₁₂H₁₇N₅S [M]^{•+} = 263.1205, m/z gef. = 263.1207 (100 %).

Synthese von HL4



2-Hydrazinyliden-1-methyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazol (550 mg, 3.39 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumchlorid (580 mg, 3.39 mmol) wurden in Dichlormethan (10 ml) bei 0°C suspendiert. Nachfolgend wurde Triethylamin (1.8 ml, 13.56 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0°C gerührt und anschließend weitere 60 min bei Raumtemperatur. Es wurde wässrige NaOH (814 mg, 2 Molar, 20.35 mmol) und Wasser (20 ml) zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (2 x 5 ml) an Luft extrahiert. Die organische Phase wurde in einen mit Argon gespülten Schlenkkolben überführt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Man erhält ein Stoffgemisch aus der Zielverbindung (ca. 70 %), Resten von aktiviertem Harnstoff sowie dem Hydrazon und Tetramethylharnstoff. Wenige für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zielverbindung, wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in 1,2-Difluorbenzol mit *n*-Pentan erhalten.

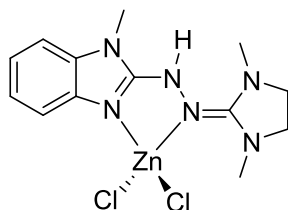
¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 6.98 (m, 4 H, CH_{arom}), 3.61 (bs, 3 H, CH₃), 2.83 (s, 6 H, CH₃), 2.66 (s, 6 H, CH₃) ppm.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

6.4.3 Koordinationsverbindungen der partiell alkylierten Harnstoffazinderivate

Synthese von [(HL1)ZnCl₂]



HL1 (50.1 mg, 0.19 mmol) und ZnCl₂ (26.8 mg, 0.20 mmol) wurden mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O (2 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan bei -18°C erhalten.

¹H-NMR (600.18 MHz, MeCN-d₃, 295 K):

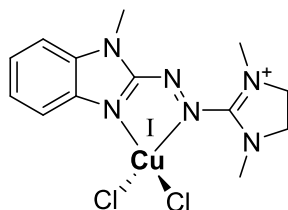
δ = 7.71 (s, 1 H, NH), 7.37-7.34 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.28-7.19 (m, 3 H, CH_{arom}), 3.50 (s, 4CH₂), 3.49 (s, 3 H, CH₃), 3.10 (s, 6 H, CH₃) ppm.

UV-VIS (MeCN, $c = 65.5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 288 (1.18 · 10⁴) nm.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [(L1)CuCl₂]



HL1 (48.6 mg, 0.19 mmol) und CuCl₂ (25.6 mg, 0.19 mmol) wurden mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O (2 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagern einer gesättigten Produktlösung in Acetonitril bei -18°C erhalten.

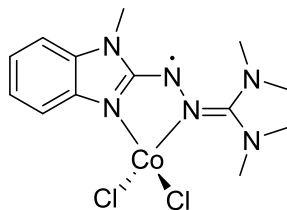
¹H-NMR (600.18 MHz, MeCN-d₃, 294 K):

δ = 8.03 (s, 1 H, CH_{arom}), 7.78 (s, 1 H, CH_{arom}), 7.65 (s, 1 H, CH_{arom}), 7.55 (s, 1CH_{arom}), 3.78 (s, 4 H, CH₂), 3.44 (s, 3 H, CH₃), 3.34 (s, 6 H, CH₃) ppm.

UV-VIS (MeCN, $c = 47.2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 421 (1.13 · 10⁴) nm.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [(L1)CoCl₂]

HL1 (50.0 mg, 0.19 mmol) und CoCl_2 (24.0 mg, 0.18 mmol) wurden mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h gerührt, anschließend wurde die gebildete Suspension filtriert und das Filtrat verworfen. Aus dem Rückstand wurden durch Gasphasen Diffusion von Et_2O in eine gesättigte Acetonitril-Lösung Kristalle erhalten, welche sich Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

UV-VIS (MeCN, $c = 10.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

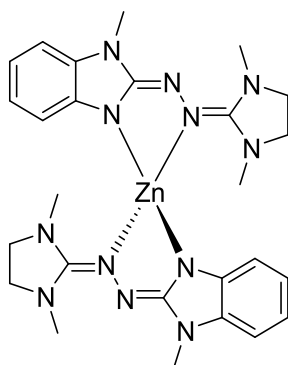
λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 284 ($7.95 \cdot 10^3$), 336 ($4.91 \cdot 10^3$), 398 ($1.29 \cdot 10^3$), 490 ($2.41 \cdot 10^3$), 556 ($2.24 \cdot 10^3$), 648 ($0.70 \cdot 10^3$) nm.

C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CoN}_6 \cdot 1.0 \text{ CH}_3\text{CN}$:

ber.: C 42.07, H 4.71, N 22.90;

gef.: C 41.76, H 4.74, N 23.17.

Kristallstrukturdaten im Anhang

Synthese von [Zn(L1)₂]

HL1 (300 mg, 1.16 mmol) wurde in 1,2-Difluorbenzol (5 ml) gelöst und auf 0°C gekühlt. Nachfolgend wurde ZnEt₂ in *n*-Hexan (580 µl, 1 Molar, 0.58 mmol) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal unter leichtem Vakuum entgast und für 1 h bei 0°C gerührt, anschließend wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Et₂O (3x3 ml) gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, das Produkt wurde als farbloses Pulver (241 mg, 0.42 mmol, 72 %) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in 1,2-Difluorbenzol mit *n*-Pentan erhalten.

¹H NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 6.74-6.66 (m, 8 H, CH_{arom}), 3.42 (s, 6 H, CH₃), 3.33 (s, 6 H, CH₃), 3.31-3.20 (m, 8 H, CH₂), 2.61 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C[¹H] NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ = 160.5 (C_q, C_{gua}), 160.2 (C_q, C_{gua}), 140.8 (C_q, C_{arom}), 137.7 (C_q, C_{arom}), 119.5 (CH, C_{arom}), 117.5 (CH, C_{arom}), 109.6 (CH, C_{arom}), 104.7 (CH, C_{arom}), 51.2 (CH₂), 50.5 (CH₂), 38.6 (CH₃), 36.3 (CH₃), 27.8 (CH₃) ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 1.94·10⁻⁵ mol L⁻¹):

λ_{max} (ε in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 235 (6.58·10⁴), 284 (3.41·10⁴), 337 (6.93·10⁴) nm.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₆H₃₄ZnN₁₂):

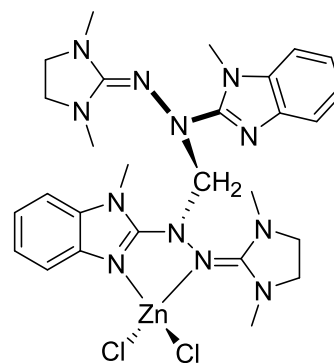
ber.: C 53.84, H 5.91, N 28.98;

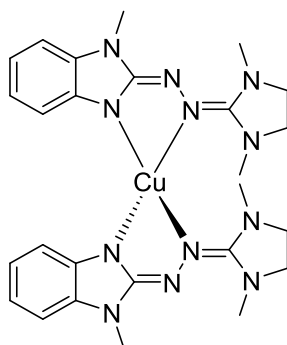
gef.: C 53.79, H 6.00, N 28.68.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Hinweis: Bei der analogen Durchführung der Reaktion in CH₂Cl₂ statt 1,2-Difluorbenzol und anschließender Kristallisation durch Überschichten einer CH₂Cl₂ Produktlösung mit *n*-Pentan, konnten neben den Kristallen die [Zn(L1)₂] zeigen auch solche erhalten werden die Bildung des CH₂Cl₂ Aktivierungsproduktes [(L1)-CH₂-(L1)ZnCl₂] zeigen.

Kristallstrukturdaten im Anhang.



Synthese von [Cu(L1)₂]

HL1 (150 mg, 0.58 mmol), Cu(OAc)₂ (53 mg, 0.29 mmol) und KO*t*Bu (65 mg, 0.58 mmol) wurden in einem Schlenkkolben gemischt und mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h gerührt, was zu einer grünen Suspension führte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (4 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Argon filtriert, um das gebildete KOAc zu entfernen. Das Filtrat wurde eingengt, der Rückstand wurde mit Acetonitril (2 x 3 ml) und Et₂O (2 x 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als grünes Pulver (111 mg, 0.17 mmol, 66 %) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten (grüne bis violette Kristalle).

UV-Vis (CH₂Cl₂, *c* = 1.48·10⁻⁴ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 243 (2.1·10⁴), 338 (2.11·10⁴), 450 (0.16·10⁴), 6350 (0.12·10⁴), 1845 (0.04·10⁴) nm.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₆H₃₄CuN₁₂ · 0.15 CH₂Cl₂:

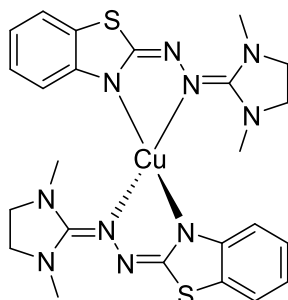
ber.: C 53.15, H 5.85, N 28.44;

gef.: C 52.99, H 6.26, N 28.24.

HR-MS (ESI⁺, CH₂Cl₂):

m/z ber. für C₂₆H₃₄CuN₁₂ [M]^{•+} = 577.2320, gef. *m/z* = 577.2321 (100 %).

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [Cu(L2)₂]

HL2 (150 mg, 0.57 mmol), Cu(OAc)₂ (52 mg, 0.29 mmol) und KO^tBu (64 mg, 0.57 mmol) wurden in einem Schlenkcolben gemischt und mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h gerührt, was zu einer dunkelgrünen Suspension führte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (4 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Argon filtriert, um das gebildete KOAc zu entfernen. Das Filtrat wurde eingeeengt, der Rückstand wurde mit Acetonitril (1 x 3 ml) und Et₂O (2 x 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet, es wurde ein dunkelgrünes Pulver erhalten (45 mg, 0.08 mmol, 27 %). Zur Erhöhung der Ausbeute kann in manchen Fällen auch das Waschen mit MeCN übersprungen werden (111 mg, 0.27 mmol, 93%). Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan mit Et₂O erhalten (grüne Kristalle).

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 1.83·10⁻⁵ mol L⁻¹):

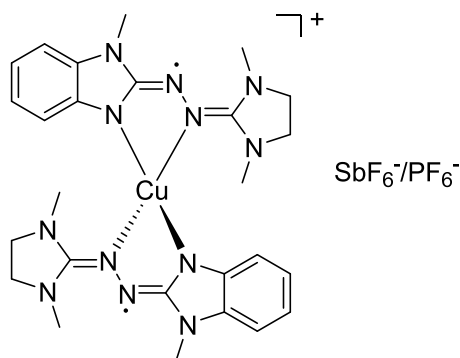
λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 229 (4.89·10⁴), 324 (5.55·10⁴), 450 (0.16·10⁴), 559 (0.12·10⁴), 609 (0.18·10⁴), 1880 (0.05·10⁴) nm.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₄H₂₈CuN₁₀S₂:

ber. C 49.34, H 4.83, N 23.98;

gef. C 49.63, H 5.01, N 23.86.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [Cu(L1)₂](SbF₆/PF₆)**[Cu(L1)₂]SbF₆**

[Cu(L1)₂] (53.5 mg, 0.09 mmol) und AgSbF₆ (32.5 mg, 0.1 mmol) wurden gemischt und mit Dichlormethan (3 ml) versetzt. Das tief-violette Reaktionsgemisch wurde 23 h gerührt und anschließend unter Argon filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und mit Et₂O (2 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in 1,2-Dichlorbenzol mit *n*-Pentan erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

[Cu(L1)₂]PF₆

[Cu(L1)₂] (55 mg, 0.09 mmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst und mit FcPF₆ (31.5 mg, 0.095 mmol) versetzt. Die tief-violette Lösung wurde 3 h lang gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Et₂O (4 x 3 ml) und *n*-Hexan (3 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als violettes Pulver erhalten (57 mg, 0.079 mmol, 83 %).

¹H-NMR_{para} (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 298.2 K):

δ = 109.0 (bs, 8 H, CH₂), 67.8 (s, 12 H, NCH₃), 66.2 (s, 6 H, NCH₃), 10.5 (s, 2 H, CH_{arom.}), -11.8 (s, 2 H, CH_{arom.}), -45.7 (s, 2 H, CH_{arom.}), -75.6 (s, 2 H, CH_{arom.}) ppm.

¹³C-NMR Spektren und weitere 2D-NMR-Experimente können der Literatur entnommen werden.^[165]

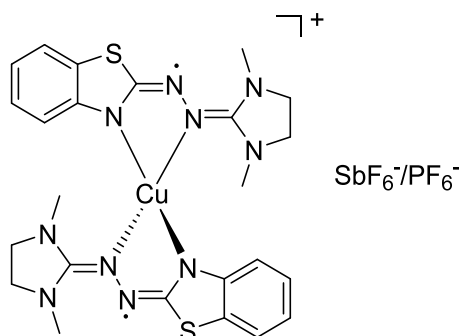
UV-Vis (CH₂Cl₂, $c = 3.97 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in L mol⁻¹ cm⁻¹) = 230 (2.82·10⁴), 295 (1.30·10⁴), 365 (2.77·10⁴), 505 (1.04·10⁴), 555 (0.86·10⁴), 609 (0.18·10⁴), 1950 (0.08·10⁴) nm.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₆H₃₄CuN₁₂PF₆:

ber. C 43.18, H 4.74, N 23.24;

gef. C 43.09, H 5.17, N 22.82.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{L2})_2](\text{SbF}_6/\text{PF}_6)$  **$[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{SbF}_6$**

$[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ (46.6 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.) und AgSbF_6 (28. mg, 0.08 mmol, 1.02 Äq.) wurden gemischt und mit Dichlormethan (3 ml) versetzt. Das tief-violette Reaktionsgemisch wurde 23 h gerührt und anschließend unter Argon filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und mit Et_2O (2 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer gesättigten Produktlösung in 1,2-Dichlorbenzol mit *n*-Pentan erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

 $[\text{Cu}(\text{L2})_2]\text{PF}_6$

$[\text{Cu}(\text{L2})_2]$ (64 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst und FcPF_6 (36.3 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben. Die tief-violette Lösung wurde 20 h lang gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Et_2O (4 x 3 ml) und *n*-Hexan (3 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als dunkles Pulver erhalten (60 mg, 0.082 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}_{\text{para}}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 298.2 K):

$\delta = 38.6$ (s, 4 H, CH_2), 35.9 (s, 4 H, CH_2), 23.6 (s, 12 H, NCH_3), 19.1 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 12.0 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), -18.4 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), -28.0 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektren und weitere 2D-NMR-Experimente können der Literatur entnommen werden.^[165]

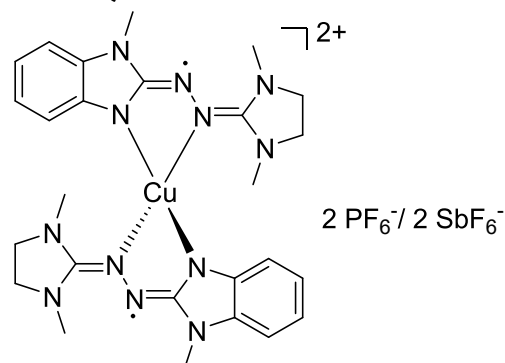
UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 4.23 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 230 ($3.36 \cdot 10^4$), 318 ($1.96 \cdot 10^4$), 353 ($2.39 \cdot 10^4$), 485 ($0.78 \cdot 10^4$), 720 ($0.37 \cdot 10^4$), 1950 ($0.03 \cdot 10^4$) nm.

C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{CuN}_{10}\text{S}_2\text{PF}_6$:

ber. C 39.53, H 3.87, N 19.21;

gef. C 39.68, H 4.20, N 18.73.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6/\text{PF}_6)_2$  **$[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{PF}_6)_2$**

$[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ (100 mg, 0.17 mmol) und FcPF_6 (106 mg, 0.32 mmol) wurden gemischt und mit Dichlormethan (5 ml) versetzt. Die tief-violette Lösung wurde 17 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Et_2O (8 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in Aceton mit *n*-Pentan erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

 $[\text{Cu}(\text{L1})_2](\text{SbF}_6)_2$

$[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ (31.2 mg, 0.05 mmol) und AgSbF_6 (37 mg, 0.11 mmol) wurden gemischt und mit Dichlormethan (3 ml) versetzt. Das tief-violette Reaktionsgemisch wurde 23 h gerührt und anschließend unter Argon filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mit Et_2O (2 x 3 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wurde in CHCl_3 (1.5 ml) gelöst und mit Et_2O (8 ml) ausgefällt. Der Überstand wurde verworfen und der Rückstand wurde mit Et_2O (2 x 3 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als dunkles bräunliches Pulver erhalten (33 mg, 0.03 mmol, 58 %). Kristalle wurden durch Verdampfen einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan erhalten.

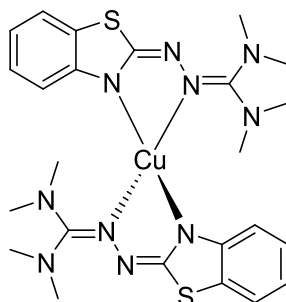
UV-Vis (CH_2Cl_2 , $c = 5.99 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 231 ($2.85 \cdot 10^4$), 344 ($1.68 \cdot 10^4$), 353 ($2.39 \cdot 10^4$), 471 ($1.54 \cdot 10^4$), 568 ($1.07 \cdot 10^4$), 1200 ($0.20 \cdot 10^4$) nm.

C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{CuN}_{12}\text{Sb}_2\text{F}_{12}$:

ber. C 29.75, H 3.26, N 16.01;

gef. C 29.64, H 3.45, N 15.24.

Synthese von [Cu(L3)₂]

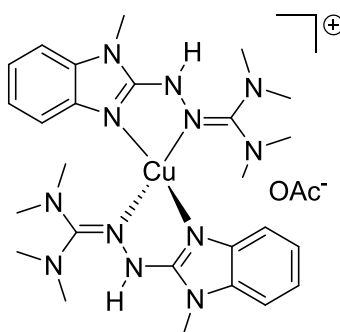
HL3 (51 mg, 0.19 mmol), Cu(OAc)₂ (17.6 mg, 0.10 mmol) und KO^tBu (22 mg, 0.19 mmol) wurden gemischt und mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal im Vakuum entgast und unter leichtem Vakuum für 18 h gerührt was zu einer tief-grünen Lösung führte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der grünliche Rückstand in Tetrahydrofuran (4 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Argon filtriert, um das gebildete KOAc zu entfernen. Das Filtrat wurde eingengt, der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (2 x 4 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als grünes Pulver erhalten (46 mg, 81 %, 0.078 mmol). Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan mit *n*-Hexan erhalten.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₄H₃₂CuN₁₀S₂·0.35 KOAc:

ber. C 47.65, H 5.35, N 22.50;

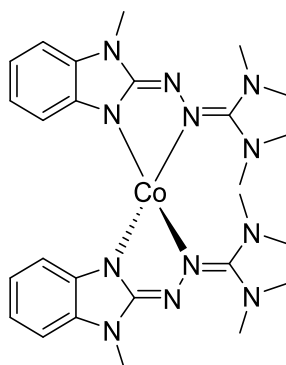
gef. C 47.55, H 5.53, N 22.41.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [Cu(HL4)₂](OAc)

Es wurden das Rohprodukt der Synthese von HL4 (ca. 70 %, 100 mg, 0.27 mmol) und Cu(OAc)₂ (23.3 mg, 0.13 mmol) in THF (4 ml) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal im Vakuum entgast und unter leichtem Vakuum für 60 h gerührt was zu einer violetten Suspension führte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Et₂O (3 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Titelverbindung wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten (grüne Kristalle).

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [Co(L1)₂]

HL1 (79 mg, 0.31 mmol), Co(OAc)₂ (27 mg, 0.15 mmol) und KO^tBu (34 mg, 0.31 mmol) wurden in einem Schlenkcolben gemischt und mit Tetrahydrofuran (5 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal unter leichtem Vakuum entgast und unter leichtem Vakuum für 21 h gerührt was zu einer rot-violetten Lösung führte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der rötliche Rückstand in Tetrahydrofuran (4 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Argon filtriert, um das gebildete KOAc zu entfernen. Das Filtrat wurde eingeeengt, der Rückstand wurde mit Et₂O (2 x 4 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan mit Et₂O erhalten (rote Kristalle, 47 mg, 0.08 mmol, 54 %).

¹H-NMR_{para} (199.87 MHz, CD₂Cl₂, 298.2 K):

δ = 68.24 (s, 6 H, CH₃), 66.16 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂), 51.48 (s, 6 H, CH₃), 17.51 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂), 15.48 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂), 1.08 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂), -3.28 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂) ppm, -6.03 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂), -36.13 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂), -89.42 (s, 6 H, CH₃), -149.94 (s, 2 H, CH_{arom}/CH₂).

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 73.9·10⁻⁶ mol L⁻¹):

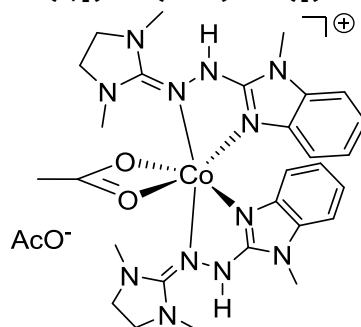
λ_{\max} (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) = 236 (3.66·10⁴), 284 (2.52·10⁴), 335 (3.53·10⁴), 388 (3.79·10³), 488 (2.43·10³), 572 (1.37·10³), 990 (1.01·10²), 1167 (7.37·10¹) nm.

C, H, N-Analyse (%) für C₂₆H₃₄CoN₁₂:

ber. C 54.45, H 5.98, N 29.30;

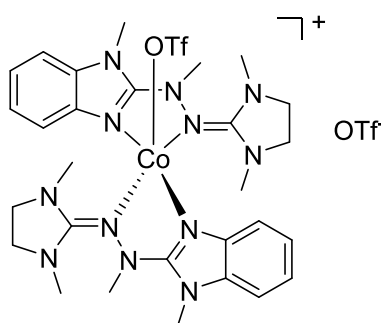
gef. C 54.19, H 5.99, N 29.65.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Umsetzung von HL1 und Co(OAc)_2 , $[(\text{HL1})_2\text{Co(OAc)}](\text{OAc})$ 

HL1 (50 mg, 0.19 mmol) und Co(OAc)_2 (17 mg, 0.097 mmol) in einem Schlenkcolben gemischt und mit Tetrahydrofuran (3 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal unter leichtem Vakuum entgast und für 18 h gerührt (rosafarbenen Suspension). Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Tetrahydrofuran (2 x 1.5 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer Lösung des Rohproduktes in Dichlormethan mit *n*-Hexan erhalten.

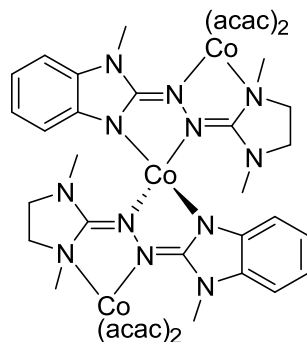
Kristallstrukturdaten im Anhang.

Umsetzung von $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ mit MeOTf, $[\text{Co}(\text{MeL1})_2(\text{OTf})](\text{OTf})$ 

$[\text{Co}(\text{L1})_2]$ (25 mg, 0.044 mmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst und mit MeOTf (5 μl , 0.046 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der tiefviolette Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2 x 3 ml) gewaschen. Durch Überschichten einer Lösung des Rohproduktes in Dichlormethan oder 1,2-Difluorbenzol mit Et_2O wurden Kristalle erhalten, welche sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von $[\text{Co}(\text{L1})_2(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$



$[\text{Co}(\text{L1})_2]$ (30 mg, 0.05 mmol) und $\text{Co}(\text{acac})_2$ (26.9 mg, 0.10 mmol) wurden in Dichlormethan (4 ml) 19 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol (1.5 ml) gelöst und mit *n*-Pentan (8 ml) überschichtet. Man erhält das Produkt als hellrote Kristalle (28 mg, 25.6 μmol , 49 %).

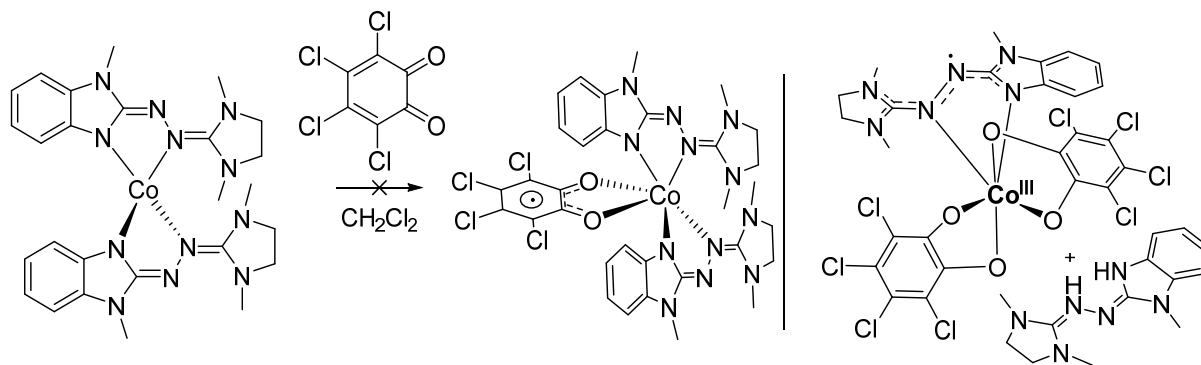
C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{Co}_3\text{N}_{12}\text{O}_8 \cdot 0.45$ Toluol:

ber. C 52.27, H 5.85, N 14.88;

gef. C 52.19, H 5.93, N 14.89.

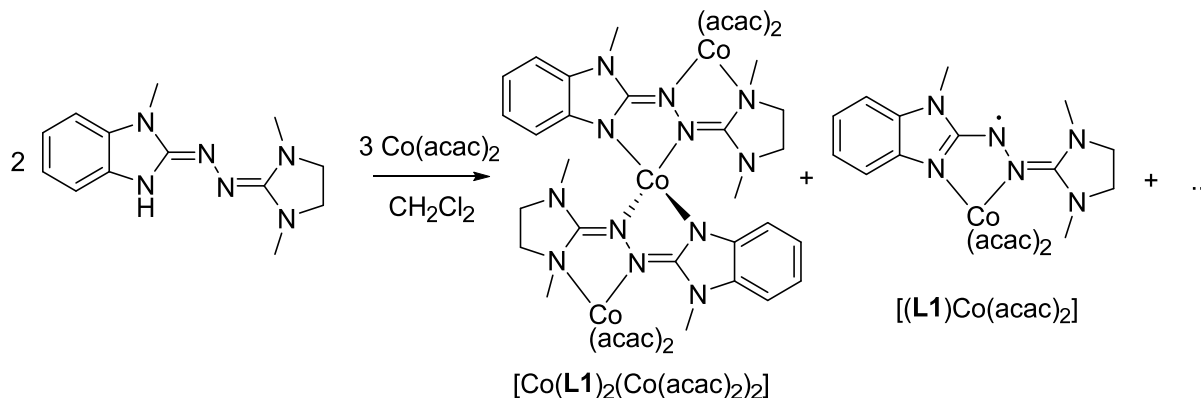
Kristallstrukturdaten im Anhang.

Umsetzung von $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ mit Tetrachloro-*o*-benzochinon ($\text{Cl}_4\text{-bq}$), $(\text{H}_2\text{L1})^+[(\text{L1})\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]^-$.



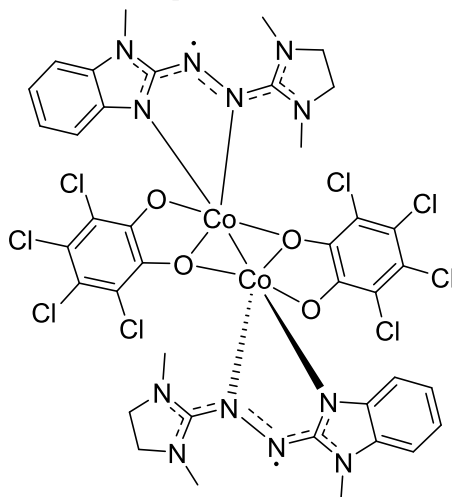
$[\text{Co}(\text{L1})_2]$ (30 mg, 0.052 mmol) wurde in Dichlormethan (4 ml) gelöst und mit Tetrachloro-*o*-benzochinon (13 mg, 0.052 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h gerührt, anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der tiefviolette Rückstand wurde mit Et_2O (2 x 3 ml) gewaschen. Durch Überschichten einer Lösung des Rohproduktes in Dichlormethan *n*-Hexan wurden wenige Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse dieser zeigt die Entstehung von $(\text{H}_2\text{L1})^+[(\text{L1})\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]^-$.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Umsetzung von HL1 mit Co(acac)₂

HL1 (79 mg, 0.31 mmol) und Co(acac)₂ (118.3 mg, 0.46 mmol) wurden gemischt und mit Dichlormethan (5 ml) 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen (2 x 2.5 ml). Aus dem Rückstand konnten durch Lösen in CH₂Cl₂ und Übersichten mit *n*-Pentan unterschiedliche Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser zeigte zum einen die Entstehung von [Co(L1)₂(Co(acac)₂)₂] sowie [(L1)Co(acac)₂].

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Synthese von [(L1)Co(μ-CatCl₄)₂Co(L1)]

HL1 (24.5 mg, 0.09 mmol) und Bis(tetrachloro-1,2-semichinolat)cobalt(II) (50 mg, 0.09 mmol) wurden gemischt und mit Acetonitril (4 ml) versetzt. Das sich bildende tiefviolette Reaktionsgemisch wurde 20 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O (2 x 3 ml) gewaschen. Durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine gesättigte Lösung des Rohproduktes in Acetonitril wurden Kristalle erhalten, welche sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen (20 mg, 0.02 mmol, 39 %).

UV-Vis (MeCN, *c* = 15.6 · 10⁻⁶ mol L⁻¹):

$$\lambda_{\max} (\epsilon, \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 223 (9.39 \cdot 10^4), 339 (3.19 \cdot 10^4), 509 (1.36 \cdot 10^4) \text{ nm.}$$

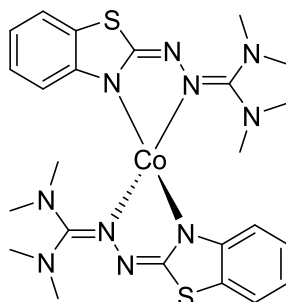
C, H, N-Analyse (%) für C₃₈H₃₄Cl₈Co₂N₁₂O₄:

ber. C 40.60, H 3.05, N 14.95;

gef. C 40.45, H 3.10, N 15.09.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

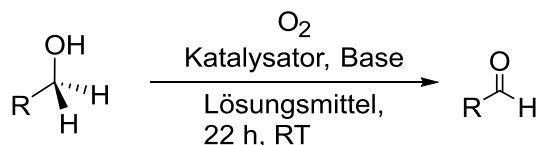
Synthese von [Co(L3)₂]



HL3 (50 mg, 0.19 mmol), Cu(OAc)₂ (16.8 mg, 0.10 mmol) und KO^tBu (21.3 mg, 0.19 mmol) wurden gemischt und mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal unter leichtem Vakuum entgast und unter leichtem Vakuum für 72 h gerührt was zu einer braun-roten Lösung führte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der rötliche Rückstand in Dichlormethan (3 ml) gelöst. Die Lösung wurde unter Argon filtriert, um das gebildete KOAc zu entfernen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Produktlösung in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

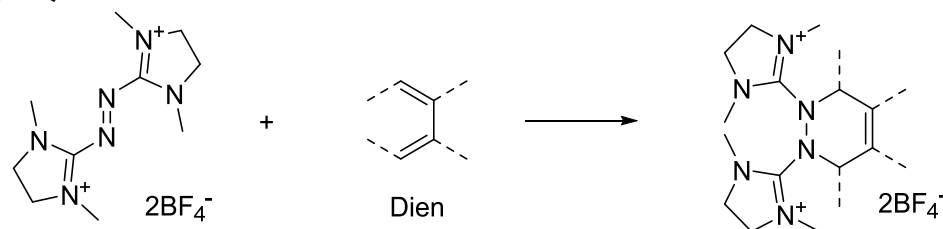
6.4.4 Details zu den katalytischen Experimenten der Harnstoffazinkomplexe



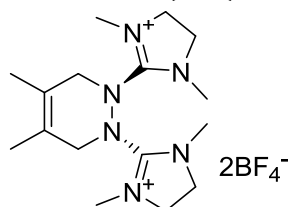
In einem typischen aeroben Alkoholorxidationsexperiment wurden [Cu(L1/L2)₂] oder [Zn(L1)₂] (5 mol%, 10 mg) und Cs₂CO₃ (2 Äquivalente, 225 mg) in deuteriertem Lösungsmittel (1 ml) suspendiert und BzOH (1 Äq., 37 μ l) hinzugefügt (unter Argon). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 10 Sekunden lang mit Sauerstoff durchblasen und 22 h gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch durch einen Spritzenfilter filtriert, ein NMR-Spektrum gemessen und der Umsatz durch Integration des Verhältnisses von BzOH und PhCHO bestimmt.

Um die Aktivität von [Cu(L1)₂] und [Cu(L2)₂] zu vergleichen, wurde die Umsetzung mittels GC/MS-Analyse verfolgt und die Anfangsgeschwindigkeit der Produktbildung verglichen. In einem ausgeheizten und Ar-gespülten Schlenk-Kolben wurden 5 mol% [Cu(L1)₂] (15 mg) oder [Cu(L2)₂] (15 mg), Cs₂CO₃ (2 eq, 338 mg) und Biphenyl (1 Äq.) als interner Standard in CH₂Cl₂ (5 ml) suspendiert. Dann wurde Benzylalkohol (55 μ l, 1 Äq.) zugegeben, und Sauerstoff 10 Sekunden lang durch das Reaktionsgemisch geblasen, was den Startpunkt der katalytischen Reaktion markierte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden 0.2 ml des Reaktionsgemischs entnommen und vor der Injektion in den GC durch basisches Aluminiumoxid filtriert (die Aluminiumoxidpipette wurde mit 3 ml EtOAc gespült). BzOH und PhCHO wurden durch gekoppelte Massenspektrometrie identifiziert und über den internen Standard quantifiziert. Die Integration der BzOH-Peaks ist durch Tailing der Peaks verzerrt.

6.4.5 Diels-Alder-Addukte

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Hetero-Diels-Alder-Produkte von $\text{bdmeua}(\text{BF}_4)_2$ mit verschiedenen Dienen

Für die dikationische Hetero-Diels-Alder-Reaktion wurden in einem Schlenkkolben, das vom Harnstoffazin abgeleitet Azo-Dienophil $\text{bdmeua}(\text{BF}_4)_2$ (1 Äq.) und das entsprechende Dien (1 Äq.) mit Acetonitril versetzt und für die gegebene Reaktionszeit bei Raumtemperatur gerührt. (Der Reaktionsfortschritt kann meist über die Entfärbung der roten Reaktionslösung festgestellt werden). Das Reaktionsgemisch wurde nach der jeweils beschriebenen Prozedur aufgearbeitet. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach der gegebenen Methode erhalten.

2,3-Dimethylbutadien Diels-Alder-Addukt $9(\text{BF}_4)_2$ 

Nach der allgemeinen Vorschrift wurde $\text{bdmeua}(\text{BF}_4)_2$ (56 mg, 141 μmol) in Acetonitril (3 ml) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (16 μl , 141 μmol) versetzt und für 10 min gerührt. Nachfolgend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3 x 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (59 mg, 123 μmol , 87 %) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Gasphasen Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril Produktlösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, MeCN-d_3 , 294 K):

δ = 3.97 (4 H, bs, DA- CH_2 -Brücke), 3.78 (bs, 8 H, CH_2 -Gua.), 3.04 (s, 12 H, CH_3 -Gua.), 1.71 (bs, 6 H, CH_3 -Dien) ppm.

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.55 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

δ = 161.70 (C_q -Gua.), 122.84 (C_q -Diene), 53.55 (CH_2 -DA-Brücke), 51.13 (CH_2 -Gua.), 36.43 (CH_3 -Gua.), 15.57 (CH_3 -Dien) ppm.

MS (ESI⁺, MeCN):

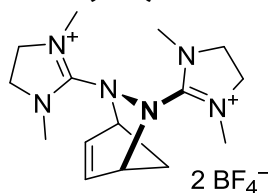
m/z ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6$ $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+} = 153.13$, gef. $m/z = 153.12$ (100 %).

C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6$:

ber.: C 40.03, H 6.30, N 17.51;

gef.: C 39.50, H 5.79, N 18.01.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Cyclopentadien Diels-Alder-Addukt **10(BF₄)₂**

Nach der allgemeinen Vorschrift wurde **bdmeua**(BF₄)₂ (61 mg, 153 μmol) in Acetonitril (3 ml) gelöst und mit frisch destilliertem Cyclopentadien (13 μl, 153 μmol) versetzt und für 5 min gerührt. Nachfolgend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3 x 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff (55 mg, 119 μmol, 77 %) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Gasphasen-Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril Produktlösung erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, MeCN-d₃, 294 K):

δ = 6.91-6.84 (2 H, m, RHC=CHR), 5.28-5.26 (m, 1 H, CH-DA-Brücke), 5.23-5.22 (m, 1 H, CH-DA-Brücke), 3.93-3.83 (m, 4 H, CH₂-Gua.), 3.67-3.61 (m, 4 H, CH₂-Gua.), 3.15 (s, 3 H, CH₃-Gua.), 3.12 (bs, 6 H, CH₃-Gua.), 2.91 (s, 3 H, CH₃-Gua.), 2.06-1.98 (m, 2 H, CH₂-Dien) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (100.55 MHz, MeCN-d₃, 295 K):

δ = 160.04 (C_q-Gua.), 159.69 (C_q-Gua.), 140.86 (RCH=CHR), 137.74 (RCH=CHR), 75.82 (CH-DA-Brücke), 72.32 (CH-DA-Brücke), 52.55 (CH₂-Gua.), 49.57 (CH₂-Dien), 49.38 (CH₂-Gua.), 36.60 (CH₃-Gua.), 35.59 (CH₃-Gua.) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2949 (w), 2898 (w), 1611 (s), 1559 (s), 1457 (w), 1421 (m), 1379 (m), 1306 (m), 1055 (vs), 922 (w), 859 (m), 782 (w), 748 (w), 689 (w), 645 (w), 522 (m) cm⁻¹.

HR-MS (ESI⁺, MeCN):

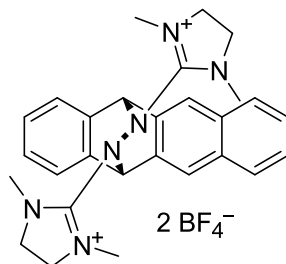
m/z ber.: für C₁₅H₂₆BF₄N₆⁺ [M-BF₄]⁺ = 377.2243, gef.: m/z = 377.2243 (100 %).

C, H, N-Analyse (%) für C₁₅H₂₆B₂F₈N₆:

ber.: C 38.83, H 5.56, N 18.11;

gef.: C 39.20, H 6.21, N 18.89.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Tetracen Diels-Alder-Addukt 11(BF₄)₂

Nach der allgemeinen Vorschrift wurden **bdmeua**(BF₄)₂ (400 mg, 1.01 mmol) und Tetracen (230 mg, 1.01 mmol) in Acetonitril (30 ml) suspendiert und unter Ausschluss von Licht für 36 h gerührt. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch unter Argon filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (3 x 3 ml) und eisgekühltem Aceton (2 x 5 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (337 mg, 538 µmol, 54 %) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Gasphasen Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril Produktlösung erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, MeCN-d₃, 295 K):

δ = 8.24 (s, 1 H, CH_{Ar.}), 8.12 (s, 1 H, CH_{Ar.}), 7.99-7.96 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 7.81-7.79 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.73-7.71 (m, 1 H, CH_{Ar.}), 7.66-7.63 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 7.52-7.50 (m, 2 H, CH_{Ar.}), 6.29 (s, 1 H, CH-DA-Brücke), 6.28 (s, 1 H, CH-DA-Brücke), 3.93-3.36 (m, 8 H, CH₂-Gua.), 3.25 (s, 3 H, CH₃-Gua.), 3.24 (s, 3 H, CH₃-Gua.), 2.29 (s, 3 H, CH₃-Gua.), 2.21 (s, 3 H, CH₃-Gua.) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (100.55 MHz, MeCN-d₃, 296 K):

δ = 159.98 (C_q-Gua.), 137.98 (C_q-Ar.), 136.54 (C_q-Ar.), 133.93 (C_q-Ar.), 133.93 (C_q-Ar.), 133.51 (C_q-Ar.), 132.66 (C_q-Ar.), 131.07 (CH_{Ar.}), 130.50 (CH_{Ar.}), 129.70 (CH_{Ar.}), 129.61 (CH_{Ar.}), 128.94 (CH_{Ar.}), 128.81 (CH_{Ar.}), 126.71 (CH_{Ar.}), 126.34 (CH_{Ar.}), 125.67 (CH_{Ar.}), 125.14 (CH_{Ar.}), 66.08 (CH-DA-Brücke), 51.93 (CH₂-Gua.), 49.11 (CH₂-Gua.), 35.75 (CH₃-Gua.), 35.68 (CH₃-Gua.), 35.56 (CH₃-Gua.), 35.39 (CH₃-Gua.) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3040 (sh), 2953 (w), 2895 (w), 1718 (m), 1611 (vs), 1558 (s), 1507 (w), 1477 (w), 1466 (w), 1457 (w), 1419 (w), 1411 (w), 1374 (m), 1308 (m), 1218 (w), 1056 (vs), 935 (w), 859 (w), 835 (w), 818 (w), 772 (m), 761 (m), 734 (w), 613 (w), 699 (w), 686 (w), 647 (w), 627 (w), 580 (w), 567 (w), 552 (w), 522 (w), 488 (w) cm⁻¹.

HR-MS (ESI⁺, MeCN):

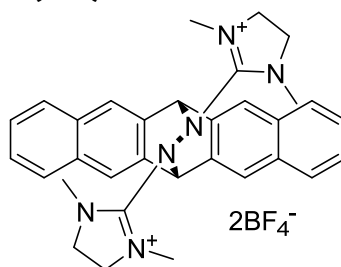
m/z ber.: für C₂₈H₃₂BF₄N₆⁺ [M-BF₄]⁺ = 539.2712, gef.: m/z = 539.2720 (100 %).

C, H, N-Analyse (%) für C₂₈H₃₂B₂F₈N₆:

ber.: C 53.71, H 5.15, N 13.42;

gef.: C 53.98, H 5.30, N 13.22.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Pentacen Diels-Alder-Addukt **12(BF₄)₂**

Nach der allgemeinen Vorschrift wurden **bdmeua**(BF₄)₂ (400 mg, 1.01 mmol) und Pentacen (280 mg, 1.01 μ mol) in Acetonitril (30 ml) suspendiert und unter Ausschluss von Licht für 72 h gerührt. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch unter Argon filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (3 x 3 ml) und eisgekühltem Aceton (2 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (527 mg, 780 μ mol, 78 %) erhalten. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Gas Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril Produktlösung erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, MeCN-d₃, 295 K):

δ = 8.28 (s, 2 H, CH_{Ar.}), 8.18 (s, 2 H, CH_{Ar.}), 8.01-7.99 (m, 4 H, CH_{Ar.}), 7.67-7.63 (m, 4 H, CH_{Ar.}), 6.41 (s, 2 H, CH-DA-Brücke), 3.96-3.90 (m, 2 H, CH₂-Gua.), 3.86-3.80 (m, 2 H, CH₂-Gua.), 3.66-3.61 (m, 2 H, CH₂-Gua.), 3.45-3.40 (m, 2 H, CH₂-Gua.), 3.29 (s, 6 H, CH₃-Gua.), 2.26 (s, 6 H, CH₃-Gua.) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (150.90 MHz, MeCN-d₃, 296 K):

δ = 159.95 (C_q-Gua.), 134.12 (C_q-Ar.), 133.83 (C_q-Ar.), 133.74 (C_q-Ar.), 132.60 (C_q-Ar.), 129.73 (CH_{Ar.}), 129.64 (CH_{Ar.}), 128.98 (CH_{arom.}), 128.85 (CH_{Ar.}), 126.34 (CH_{Ar.}), 125.22 (CH_{Ar.}), 66.12 (CH-DA-Brücke), 51.98 (CH₂-Gua.), 49.18 (CH₂-Gua.), 35.83 (CH₃-Gua.), 35.67 (CH₃-Gua.) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3030 (w), 2957 (w), 2892 (w), 1616 (vs), 1558 (s), 1505 (w), 1457 (w), 1411(w), 1375 (m), 1309 (s), 1231 (w), 1168 (w), 1052 (vs), 896 (w), 861 (m), 846 (m), 771 (m), 761 (m), 751 (m), 728 (m), 691 (w), 646 (w), 587 (w), 568 (w), 559 (w), 545 (w), 522 (w), 489 (w), 478 (m) cm⁻¹.

HR-MS (ESI⁺, MeCN):

m/z ber. für C₃₂H₃₄BF₄N₆⁺ [M-BF₄]⁺ = 589.2869, gef. m/z = 589.2868 (100 %).

C, H, N-Analyse (%) für C₃₂H₃₄B₂F₈N₆:

ber.: C 56.83, H 5.07, N 12.43;

gef.: C 56.23, H 5.25, N 12.97.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Diels-Alder-Reaktion von **bdmeua**(BF₄)₂ und Anthracen

Beispiel für die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration der Reaktionspartner bei der Diels-Alder-Reaktion von **bdmeua**(BF₄)₂ mit Anthracen (Bildung von DA-Addukt **13**(BF₄)₂) durch Integration der ¹H-NMR Signale.

NMR Signale des Anthracen Diels-Alder-Produktes **13**(BF₄)₂:

¹H-NMR (199.87 MHz, CD₃CN:CDCl₃ 1:1, 298 K):

$\delta = 7.74\text{--}7.63$ (m, 4 H, CH_{Ar.}), $7.49\text{--}7.44$ (m, 4 H, CH_{Ar.}, Hinweis: Diese Signale werden von Anthracen überdeckt), 6.13 (s, 2 H, CH-DA-Brücke), 3.97-3.41(m, 8 H, CH₂-Gua.), 3.20 (s, 6 H, CH₃-Gua.), 2.24 (s, 6 H, CH₃-Gua.) ppm.

Die Bestimmung der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten (siehe Abbildung 6-1 und Tabelle 6-1) wurden über das Massenwirkungsgesetz durchgeführt. Die absoluten Konzentrationen im Gleichgewicht wurden mithilfe des internen Standards Hexamethylbenzol (HMB $c = 8.14$ mM, Dienophil **bdmeua**(BF₄)₂ und Anthracen 30 mM) bestimmt. Dafür wurden die entsprechenden Signale von Anthracen, dem Dienophil **bdmeua**(BF₄)₂ und dem Diels-Alder Produkt **13**(BF₄)₂ integriert. Zur einheitlichen Auswertung und höheren Genauigkeit wurde das in MestreNova integrierte Modul qNMR zur Integration verwendet. Bei überlappenden Peaks wurden die Peak-Flächen entfaltet (Genauigkeit der Integration ± 5 %, der Messfehler wurde über Fehlerfortpflanzung abgeschätzt).

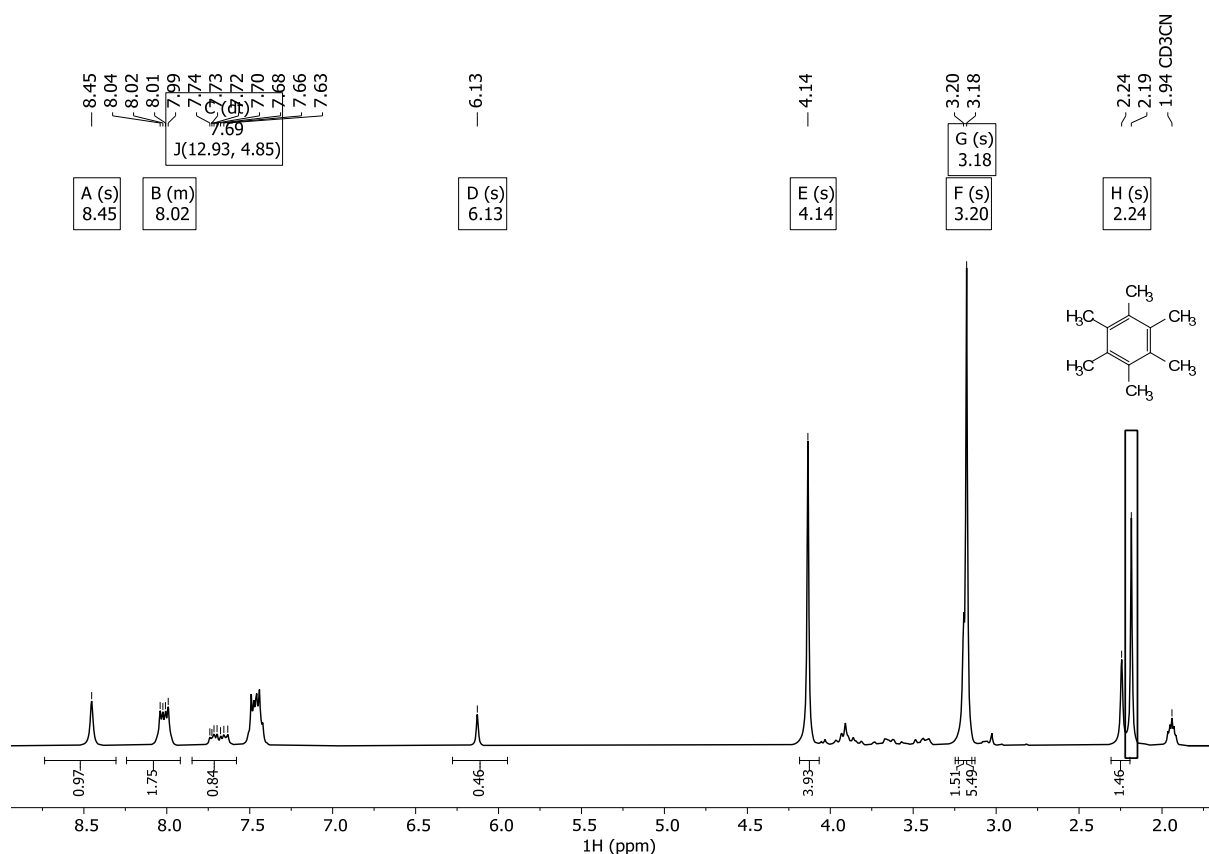


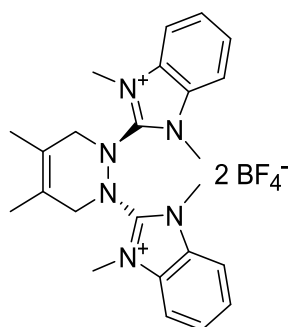
Abbildung 6-1: ¹H-NMR-Spektrum (199.87 MHz, 298 K, CD₃CN:CDCl₃ 1:1) der Diels-Alder-Reaktion von **bdmeua**(BF₄)₂ mit Anthracen. Interner Standard Hexamethylbenzol (8.14 mM).

Tabelle 6-1: Exemplarische Auswertung der quantitativen $^1\text{H-NMR}$ Messung (Abbildung 6-1) zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

		abs. Integral	Kerne	Integral/Kerne	Verhältnis zur Ref.	Konz. [mM]
Referenz	HMB	48661.7908	18	2703.43282	-	8.13489
Multipllett						
A	Anthracen	20264.2682	2	10132.1341	3.75	30.4886
E	bdmeua(BF ₄) ₂	81655.4301	8	10206.9288	3.78	30.7136
D	13(BF ₄) ₂	9494.8973	2	4747.44865	1.76	14.2855

→ Nach dem MWG folgt: $K(298\text{ K}) = 15.26\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$

Diels-Alder-Reaktion von $2(\text{BF}_4)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien zur Bildung des DA-Produktes $14(\text{BF}_4)_2$

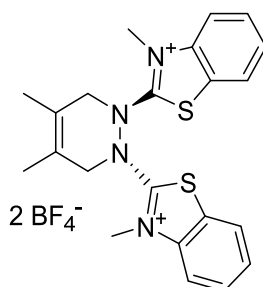


$2(\text{BF}_4)_2$ (15 mg, 30.4 μmol) wurde in Acetonitril (3 ml) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (5 μl , 45.6 μmol) versetzt und 2.5 h bei 60°C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden nach der Reaktionszeit im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Et_2O gewaschen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des farblosen Rückstandes zeigt die typischen Diels-Alder-Addukt Signale, zudem lassen sich in den 2D-Spektren (COSY/NOESY) entsprechenden Korrelationen zwischen den ehemaligen Azo-Dienophil- und Dien-Einheiten erkennen.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

δ = 7.79-7.76 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.70-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}), 4.25 (bs, 4 H, CH_2 -DA-Brücke), 3.87 (s, 12 H, NCH_3), 1.84 (bs, 6 H, CH_3) ppm.

Diels-Alder-Reaktion von $4(\text{BF}_4)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien zur Bildung des DA-Produktes $15(\text{BF}_4)_2$

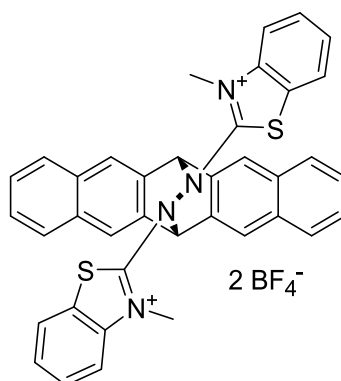


$4(\text{BF}_4)_2$ (402 mg, 0.80 mmol) wurde in Acetonitril (2 ml) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (150 μl , 1.33 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min gerührt, anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Et_2O (2 x 3 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (410 mg, 0.70 mmol, 88 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (199.87 MHz, MeCN-d_3 , 298 K):

δ = 8.13-8.09 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.96-7.68 (m, 6 H, CH_{Ar}), 4.83 (d, $^2J = 16$ Hz, 2 H, DA- CH_2 -Brücke), 4.40 (d, $^2J = 16$ Hz, 2 H, DA- CH_2 -Brücke), 4.13 (s, 6 H, CH_3 -Gua.), 1.8 (bs, 6 H, CH_3 -Dien) ppm.

Diels-Alder-Reaktion von $4(\text{BF}_4)_2$ mit Pentacen zur Bildung des DA-Produktes $16(\text{BF}_4)_2$



Die Reaktion wurde als NMR Ansatz durchgeführt. In einem Young Tap NMR-Röhrchen wurden $4(\text{BF}_4)_2$ (15 mg, 30 μmol) und Pentacen (8.4 mg, 30 μmol) eingewogen und mit MeCN-d_3 (0.7 ml) versetzt. Die Suspension wurde mehrere Male im Ultraschallbad behandelt. Nach ca. 1 h zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung Signale, die dem DA-Addukt zuzuordnen sind.

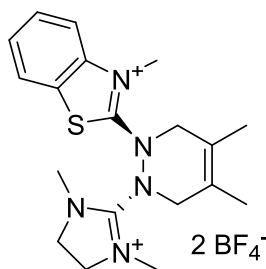
$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

δ = 8.59 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ar-Pentacen}}$), 8.09-8.07 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.99 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ar-Pentacen}}$), 7.85-7.82 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.80-7.79 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.65-7.61 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.58-7.56 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.69 (s, 2 H, DA-CH-Brücke), 4.51 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151.92 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

δ = 177.46 ($\text{C}_{\text{q-Gua}}$), 141.27 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 133.98 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 133.73 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 131.57 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 131.25 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 131.09 (CH-Ar), 129.83 (CH-Ar), 129.71 (CH-Ar), 129.64 (CH-Ar), 129.14 (CH-Ar), 129.00 (CH-Ar), 127.38 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 127.20 (CH-Ar), 126.13 (CH-Ar), 124.79 (CH-Ar), 117.70 (CH-Ar), 69.34 (CH-DA-Brücke), 38.45 ($\text{CH}_3\text{-Gua}$) ppm.

Diels-Alder-Reaktion von $7(\text{BF}_4)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien zur Bildung des DA-Produktes $17(\text{BF}_4)_2$

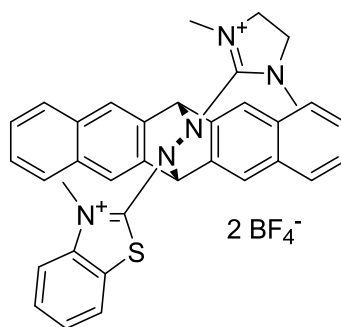


$7(\text{BF}_4)_2$ (15 mg, 33.4 μmol) wurde in MeCN (2 ml) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (5 μl , 50.1 μmol) versetzt 15 min gerührt. Nachfolgend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Et_2O gewaschen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des farblosen Rückstandes zeigt die typischen Diels-Alder-Addukt Signale.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

δ = 8.07-8.05 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.87-7.85 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.82-7.80 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.70-7.69 (m, 1 H, CH_{Ar}), 4.64-3.93 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-DA-Brücke}$), 4.03 (s, 3 H, NCH_3), 3.93-3.65 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.18 (s, 6 H, NCH_3), 1.77 (s, 3H, CH_3), 1.76 (s, 3H, CH_3) ppm.

Diels-Alder-Reaktion von $7(\text{BF}_4)_2$ mit Pentacen zur Bildung des DA-Produktes $18(\text{BF}_4)_2$



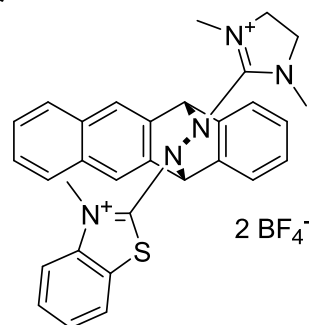
Die Reaktion wurde als NMR-Ansatz durchgeführt. In einem Young-Tap-NMR-Röhrchen wurden $7(\text{BF}_4)_2$ (13 mg, 29 μmol) und Pentacen (8 mg, 29 μmol) eingewogen und mit MeCN-d_3 (0.6 ml) versetzt. Die Suspension wurde mehrere Male im Ultraschallbad behandelt. Nach ca. 1 h zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung Signale, die dem Produkt zuzuordnen sind.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

$\delta = 8.47$ (s, 1 H, CH_{Ar}), 8.38 (s, 1 H, CH_{Ar}), 8.26 (s, 1 H, CH_{Ar}), 8.06 - 7.99 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.95 (s, 1 H, CH_{Ar}), 7.85 - 7.82 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.76 - 7.74 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.70 - 7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.63 - 7.58 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.54 - 7.51 (m, 1 H, CH_{Ar}), 6.96 (s, 1 H, CH-DA-Brücke), 6.53 (s, 1 H, CH-DA-Brücke), 4.45 (s, 3 H, CH_3), 3.99 - 3.95 (m, 1 H, CH_2), 3.71 - 3.66 (m, 2 H, CH_2), 3.52 - 3.49 (m, 2 H, CH_2), 3.42 (s, 3 H, CH_3), 2.30 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151.92 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

$\delta = 179.25$ ($\text{C}_{\text{q-Gua}}$), 158.52 ($\text{C}_{\text{q-Gua}}$), 141.79 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 134.28 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 133.93 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 133.76 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 133.53 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 133.28 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 132.46 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 131.87 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 131.65 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 130.95 (CH_{Ar}), 129.75 (CH_{Ar} *), 129.59 (CH_{Ar}), 129.54 (CH_{Ar}), 129.44 (CH_{Ar}), 129.19 (CH_{Ar}), 128.96 (CH_{Ar}), 128.88 (CH_{Ar} *), 127.31 (CH_{Ar}), 126.91 ($\text{C}_{\text{q-Ar}}$), 125.70 (CH_{Ar}), 125.59 (CH_{Ar}), 125.57 (CH_{Ar}), 124.71 (CH_{Ar}), 117.33 (CH_{Ar}), 69.84 (CH-DA-Brücke), 65.40 (CH-DA-Brücke), 51.76 (CH_2 -Gua.), 49.20 (CH_2 -Gua.), 38.90 (CH_3 -Gua), 35.20 (CH_3 -Gua), 35.18 (CH_3 -Gua) ppm. Hinweis zwei CH_{Ar} Signale fehlen, diese befinden sich wahrscheinlich unter den mit * markierten Signalen.

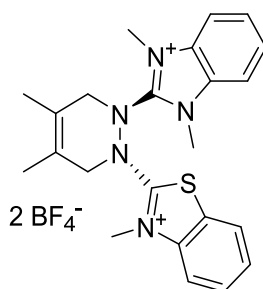
Diels-Alder-Reaktion von 7(BF₄)₂ mit Tetracen zur Bildung des DA-Produktes 19(BF₄)₂

Die Reaktion wurde als NMR-Ansatz durchgeführt. In einem Young-Tap-NMR-Röhrchen wurden **7**(BF₄)₂ (19.7 mg, 44 μmol) und Tetracen (10 mg, 44 μmol) eingewogen und mit MeCN-d₃ (0.7 ml) versetzt. Die Suspension wurde mehrere Male im Ultraschallbad behandelt. Nach ca. 1 h zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung Signale, die dem Addukt zuzuordnen sind. Bei der Reaktion entstehen zwei unterschiedliche Konfigurationsisomere, welche wiederum jeweils ein Enantiomer besitzen. Verhältnis der Diastereomere A:B 1:0.85.

¹H-NMR (600.13 MHz, MeCN-d₃, 295 K):

δ = 8.42 (s, 1 H, CH_{Ar}, B), 8.33 (s, 1 H, CH_{Ar}, A), 8.20 (s, 1 H, CH_{Ar}, B), 7.89 (s, 1 H, CH_{Ar}, A), 8.07-7.46 (m, 12 H, A & B), 6.84 (s, 1 H, CH-DA-Brücke, A), 6.82 (s, 1 H, CH-DA-Brücke, B), 6.41 (s, 1 H, CH-DA-Brücke, B), 6.41 (s, 1 H, CH-DA-Brücke, A), 4.42 (s, 3 H, CH₃, B), 4.41 (s, 3 H, CH₃, A), 4.00-3.46 (m, 4 H, CH₂, A & B), 3.39 (s, 3 H, CH₃, A), 3.37 (s, 3 H, CH₃, B), 2.35 (s, 3 H, CH₃, A), 2.26 (s, 3 H, CH₃, A)

Hinweis: Nicht alle Signale sind eindeutig einem Isomer zuordnungsbar (teilweise Überlappung im Aromatenbereich und im Bereich der CH₂ Signale).

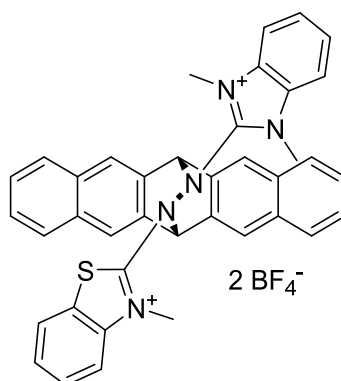
Diels-Alder-Reaktion von 5(BF₄)₂ mit 2,3-Dimethylbutadien zur Bildung des DA-Produktes 20(BF₄)₂

In einem Schlenkkolben wurde **5**(BF₄)₂ (20 mg, 0.040 mol) in Acetonitril (3 ml) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (50 μl, 0.444 mmol) versetzt. Nach 40 min Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O (3 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man **20**(BF₄)₂ als leicht bläulichen Feststoff (19 mg, 0.03 mmol, 81 %). Aus dem Rückstand wurden durch Gasphasen Diffusion von Et₂O in eine gesättigte Acetonitril-Lösung Kristalle erhalten, welche sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

¹H-NMR (399.89 MHz, MeCN-d₃, 298 K):

δ = 8.07-8.04 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.87-7.85 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.80-7.77 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.70-7.65 (m, 3 H, CH_{Ar}), 4.6 (bs, 4 H, CH₂), 4.05 (s, 3 H, CH₃), 4.02 (s, 6 H, CH₃), 1.82 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (s, 3 H, CH₃) ppm.

Kristallstrukturdaten siehe Anhang.

Diels-Alder-Reaktion von $5(\text{BF}_4)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien zur Bildung des DA-Produktes $21(\text{BF}_4)_2$ 

Die Reaktion wurde als NMR-Ansatz durchgeführt. In einem Young-Tap-NMR-Röhrchen wurden $5(\text{BF}_4)_2$ (17.5 mg, 35 μmol) und Pentacen (10 mg, 36 μmol) eingewogen und mit MeCN-d_3 (0.7 ml) versetzt. Die Suspension wurde mehrere Male im Ultraschallbad behandelt. Nach ca. 1 h zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung Signale, die dem Produkt zuzuordnen sind.

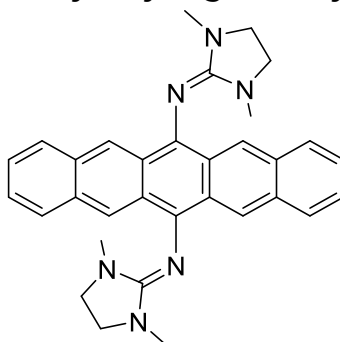
$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, MeCN-d_3 , 295 K):

$\delta = 8.59$ (s, 1 H, CH_{Ar}), 8.50 (s, 1 H, CH_{Ar}), 8.05 (s, 1 H, CH_{Ar}), 8.01 (s, 1 H, CH_{Ar}), 7.91 - 7.50 (m, 16 H, CH_{Ar} , + Verunreinigungen: Dienophil oder reduziertes Dienophil), 7.04 (s, 1 H, CH-DA-Brücke), 6.64 (s, 1 H, CH-DA-Brücke), 4.46 (s, 3 H, CH_3), 4.27 (s, 3 H, CH_3), 3.08 (s, 3 H, CH_3) ppm.

Hinweis, neben dem Produkt lassen sich noch Reste des Dienophils und/oder dessen reduzierter Form erkennen, dadurch lassen sich einige CH_{Ar} nicht zuordnen.

6.4.6 NN-Bindungsspaltung der Diels-Alder-Produkte und Folgeprodukte

Synthese von 6,13-Bis(N,N'-dimethylethylenguanidinyl)-pentacen **22**



In einem Schlenkcolben wurden das Pentacene Diels-Alder-Produkt **12**(BF₄)₂ (100 mg, 148 μmol) und KO^tBu (34 mg, 303 μmol) gemischt und mit Tetrahydrofuran (4 ml) versetzt. Es bildet sich direkt eine grünliche Suspension, diese wurde 22 h unter Lichtausschluss gerührt. Nachfolgend wurde die Lösung unter Argon filtriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde zunächst unter Argon mit THF (3 x 4 ml) gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in CH₂Cl₂ (3 ml) suspendiert und mit Wasser (3 x 4 ml) gewaschen, um gebildetes KBF₄ zu entfernen. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte KBF₄ jedoch nur teilweise entfernt werden. Die Titelverbindung wurde als ein grünes Pulver (35 mg, 70 μmol, 47 %) erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **22** in allen organischen Standard-Lösungsmitteln konnten keine NMR Spektren aufgenommen werden.

Hinweis: Die Reaktion wurde auch mit Lithium-tert-butanolat (1 M Lösung in THF) untersucht, es wurde jedoch keine Reaktion beobachtet. Die Bildung des schwerlöslichen KBF₄ könnte eine treibende Kraft darstellen.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 2951 (w), 2845 (w), 1624 (vs), 1613 (vs), 1483 (m), 1431 (m), 1414 (m), 1383 (s), 1267 (m), 1236 (w), 1197 (w), 1135 (m), 1050 (m), 1011 (m), 993 (w), 955 (s), 877 (m), 792 (w), 759 (m), 700 (w), 621 (w), 571 (w), 514 (w), 466 (m) cm⁻¹.

UV-Vis (CH₂Cl₂, c = 8.353·10⁻⁵ mol L⁻¹):

λ_{\max} (ϵ in 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹) = 718 (3.3), 675 (2.98), 453 (4.1), 428 (2.0), 318 (11.8), 257 (11.4) nm.

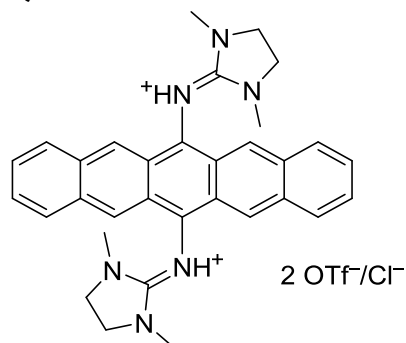
HR-MS (ESI⁺, CH₂Cl₂):

m/z ber. für C₃₂H₃₃N₆⁺ [M+H]⁺ = 501.2761, gef. m/z = 501.2762 (100 %).

C, H, N-Analyse (%) für C₃₂H₃₂N₆·0.4 KBF₄:

ber.: C 69.75, H 5.85, N 15.25;

gef.: C 70.19, H 6.06, N 14.66.

Synthese von (22+2H)(OTf/Cl)₂

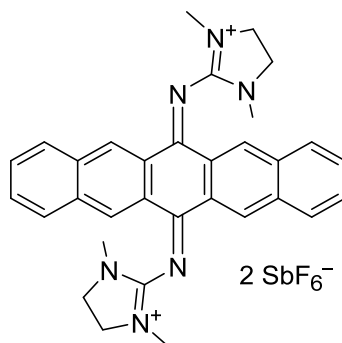
In einem Schlenk Kolben wurde **22** (15 mg, 30 μmol) in THF (4 ml) suspendiert und unter Lichtausschluss Trifluormethansulfonsäure (6 μl , 63 μmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch veränderte instantan seine Farbe von einer grünen Suspension zu einer tief blauvioletten Lösung. Es wurde 5 min weitergerührt, im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (2 x 3 ml) gewaschen. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagern einer Lösung des Rohproduktes in Acetonitril (2.5 ml) bei -18°C erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Die Reaktion wurde auch mit HCl in Et₂O durchgeführt. Dabei wurde **22** (10 mg, 20 μmol) in Acetonitril (3 ml) suspendiert und HCl-Lösung (2 M Lösung in Diethylether, 20 μl) zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (2 x 3 ml) gewaschen. Der blauviolette Rückstand wurde direkt zur UV-Vis-spektroskopischen Untersuchung verwendet.

UV-Vis (MeCN, $c = 4.794 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

λ_{max} (ϵ in $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 609 (5.6), 561 (4.1), 521 (1.9), 432 (2.0), 407 (1.7), 302 (75.2), 265 (17.2), 253 (16.1), 226 (31.6), 205 (31.8) nm.

Synthese von 22(SbF₆)₂

In einem Schlenkcolben wurden **22** (10 mg, 20 μmol) und AgSbF₆ (14 mg, 40 μmol) gemischt und mit Acetonitril (4 ml) versetzt. Die nach kurzer Zeit gebildete gelbliche Lösung wurde 2 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Argon filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in Acetonitril (0.5 ml) gelöst, Kristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether (5 ml) in die Produktlösung erhalten (8 mg, 8 μmol, 41 %).

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₃CN, 293 K):

δ = 8.67 (s, 4 H, CH_{Ar.}), 8.31-8.29 (m, 4 H, CH_{Ar.}), 7.91-7.89 (m, 4 H, CH_{Ar.}), 4.03 (s, 8 H, CH₂-Gua.), 2.91 (s, 12 H, CH₃-Gua.) ppm.

¹³C[¹H]-NMR (150.90 MHz, CD₃CN, 295 K):

δ = 167.41 (C_q-Ar.), 163.45 (C_q-Gua), 133.76 (C_q-Ar.), 132.15 (CH_{Ar.}), 131.50 (CH_{Ar.}), 131.15 (CH_{Ar.}), 128.63 (C_q-Ar.), 49.85 (CH₂-Gua.), 33.43 (CH₂-Gua.) ppm.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 2964 (w), 2943 (w), 2900 (w), 2817 (sh), 1685 (s), 1673 (s), 1617 (s), 1587 (s), 1546 (m), 1496 (w), 1481 (w), 1458 (m), 1466 (m), 1425 (w), 1410 (w), 1395 (m), 1375 (m), 1295 (s), 1285 (sh), 1206 (m), 1064 (m), 995 (m), 969 (m), 934 (m), 841 (w), 798 (w), 765 (m), 700 (w), 657 (vs), 627 (w), 473 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (MeCN, c = 7.731·10⁻⁵ mol L⁻¹):

λ_{max} (ε in 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹) = 419 (9.1), 312 (15.6), 224 (10.5), 214 (7.8) nm.

HR-MS (ESI⁺, MeCN):

m/z ber. für C₃₂H₃₂N₆SbF₆⁺ [M-SbF₆]⁺ = 735.1625, gef. *m/z* = 735.1620 (32 %);

m/z ber. für C₃₂H₃₂N₆²⁺ [M-2SbF₆]²⁺ = 250.1339, gef. *m/z* = 250.1340 (17 %).

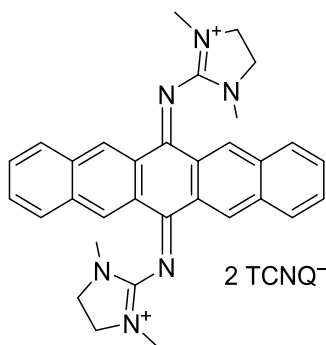
C, H, N-Analyse (%) für C₃₂H₃₂N₆Sb₂F₁₂:

ber.: C 39.54, H 3.32, N 8.64;

gef.: C 39.11, H 3.53, N 8.86.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

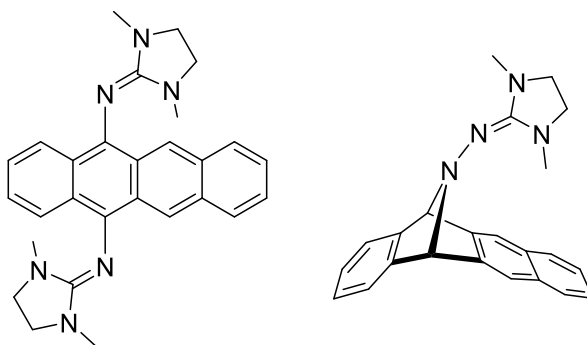
Synthese von 6,13-Bis(N,N'-dimethylethylenguanidinyl)-pentacen[TCNQ]₂, **22**(TCNQ)₂



In einem Schlenkkolben wurden **22** (5.24 mg, 5 μ mol) und Tetracyanochinodimethan (2.83 mg, 14 μ mol) gemischt und mit Acetonitril (4 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittelvolumen auf etwa 1/3 reduziert. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die Produktlösung erhalten.

Kristallstrukturdaten im Anhang.

Umsetzung von **11**(BF₄)₂ mit KO^tBu, 5,12-Bis(N,N'-dimethylethylenguanidinyl)-tetracen **23**



In einem Schlenkkolben wurden **11**(BF₄)₂ (40 mg, 64 μ mol) und KO^tBu (14 mg, 128 μ mol) gemischt und mit Tetrahydrofuran (4 ml) oder Toluol (4 ml) versetzt. Es bildet sich eine violette Lösung, diese wurde 1.5 h unter Lichtausschluss gerührt. Nachfolgend wurde die Lösung unter Argon filtriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält einen tiefvioletten Feststoff. Durch Lagern einer konzentrierten Lösung des Rohproduktes in Toluol bei 1°C konnten wenige Kristalle erhalten werden, die sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten, diese bestätigt die Bildung von **23**. Kristalle aus einer konzentrierten MeOH Lösung (1°C) zeigen ebenfalls **23** sowie wahrscheinlich ein Nebenprodukt der Reaktion. Eine weitere Aufreinigung des Rohproduktes war nicht möglich. Die NMR Spektren zeigen keine eindeutigen Signale bzw. deuten auf ein Stoffgemisch hin. Nachfolgende analytische Daten belegen zusätzlich die Entstehung der Titelverbindung des Nebenproduktes.

HR-MS (ESI⁺, CH₂Cl₂):

$$m/z \text{ ber. für } C_{28}H_{31}N_6^+ [M+H]^+ = 451.2605, \text{ gef. } m/z = 451.2603 (100 \%);$$

$$m/z \text{ ber. für } C_{23}H_{23}N_4^+ [M_{\text{Nebenprod.}}+H]^+ = 355.1917, \text{ gef. } m/z = 355.1913 (16 \%).$$

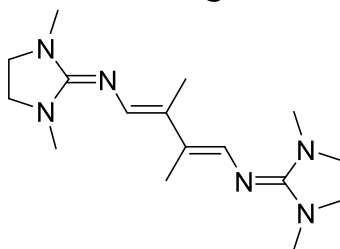
MS (MALDI⁺, DCTB):

$$m/z \text{ ber. für } C_{28}H_{30}N_6^+ [M]^{\bullet+} = 450.252, \text{ gef. } m/z = 450.239 (100 \%);$$

m/z ber. für $C_{23}H_{23}N_4^+$ $[M_{\text{Nebenprod.}}+H]^+ = 355.192$, gef. $m/z = 355.185$ (61 %).

Kristallstrukturdaten siehe Anhang.

Umsetzung von **9**(BF₄)₂ mit KO t Bu zur Bildung von **24**

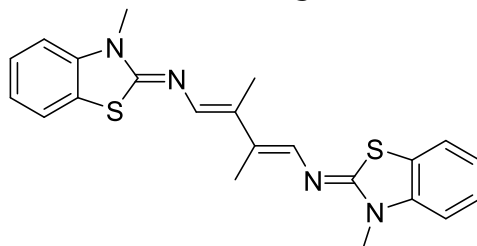


9(BF₄)₂ (120 mg, 0.25 mmol) wurde in THF (3 ml) suspendiert und KO t Bu (56 mg, 0.50 mmol) in THF (2 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min gerührt, filtriert und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält ein gelbliches Öl. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt die Bildung eines Stoffgemisches. Hinweise für die Entstehung der Titelverbindung wurden aus der massenspektrometrischen Untersuchung des Öls erhalten.

HR-MS (ESI⁺, MeOH):

m/z ber. für $C_{16}H_{29}N_6$ $[M+H]^+ = 305.2448$, m/z gef. = 305.2449 (100 %).

Umsetzung von **15**(BF₄)₂ mit KO t Bu zur Bildung von **25**



15(BF₄)₂ (468 mg, 0.80 mmol) wurde in THF (3 ml) suspendiert und KO t Bu (189 mg, 1.669 mmol) in THF (2 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und der so erhaltene gelbliche Rückstand wurde mit MeOH digeriert (2 x 3 ml). Die methanolische Phase wurde eingeeengt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte die Bildung eines Stoffgemischs. Durch Lösen des Rohproduktes in MeOH oder Toluol und lagern bei 0°C wurden wenige Kristalle erhalten, diese eigneten sich für die Einkristall-Strukturanalyse und bestätigen die Bildung der Titelverbindung.

HR-MS (ESI⁺, MeOH):

m/z ber. für $C_{22}H_{23}N_4S_2$ $[M+H]^+ = 407.1359$, m/z gef. = 407.1358 (26 %).

m/z ber. für $C_{23}H_{27}N_4OS_2$ $[M+H+MeOH]^+ = 439.1621$, m/z gef. = 439.1615 (100 %).

Kristallstrukturdaten im Anhang.

-
- [1] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 270.
- [2] V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10228.
- [3] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440.
- [4] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3221.
- [5] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275.
- [6] D. L. J. Broere, R. Plessius, J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6886.
- [7] C. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2740.
- [8] J. Jacquet, E. Salanouve, M. Orio, H. Vezin, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10394.
- [9] J. Jacquet, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2030.
- [10] A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358.
- [11] M. van der Meer, Y. Rechkemmer, I. Peremykin, S. Hohloch, J. van Slageren, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11104.
- [12] Y. Ren, K. Cheaib, J. Jacquet, H. Vezin, L. Fensterbank, M. Orio, S. Blanchard, M. Desage-El Murr, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5086.
- [13] Y. Ren, J. Forté, K. Cheaib, N. Vanthuynne, L. Fensterbank, H. Vezin, M. Orio, S. Blanchard, M. Desage-El Murr, *iScience* **2020**, *23*, 100955.
- [14] B. L. Vallee, R. J. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1968**, *59*, 498.
- [15] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651.
- [16] L. Garcia, F. Cisnetti, N. Gillet, R. Guillot, M. Aumont-Nicaise, J.-P. Piquemal, M. Desmadril, F. Lambert, C. Policar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1141.
- [17] Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537.
- [18] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wiegardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217.
- [19] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599.
- [20] P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1095.
- [21] F. Thomas, G. Gellon, I. Gautier-Luneau, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3047.
- [22] T. K. Paine, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.* **2004**, 2092.
- [23] C. Mukherjee, U. Pieper, E. Bothe, V. Bachler, E. Bill, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8943.
- [24] O. Das, T. K. Paine, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11476.
- [25] S. E. Balaghi, E. Safaei, L. Chiang, E. W. Y. Wong, D. Savard, R. M. Clarke, T. Storr, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6829.

- [26] S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234.
- [27] Z. Alaji, E. Safaei, L. Chiang, R. M. Clarke, C. Mu, T. Storr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6066.
- [28] A. Das, Y. F. Ren, C. Hessin, M. Desage-El Murr, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 858.
- [29] N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87.
- [30] K. Parikka, E. Master, M. Tenkanen, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2015**, *120*, 47.
- [31] J. W. Whittaker, *Arch. Biochem. Biophys.* **2005**, *433*, 227.
- [32] R. C. Pratt, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8716.
- [33] C. T. Lyons, T. D. P. Stack, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 528.
- [34] 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.
- [35] J. B. Gilroy, S. D. J. McKinnon, B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4837.
- [36] F. A. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 455.
- [37] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.
- [38] H. Oshio, T. Watanabe, A. Ohto, T. Ito, U. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 670.
- [39] T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6521.
- [40] J. E. Stevens, D. J. R. Brook, V. W. Abeyta, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2241.
- [41] D. J. R. Brook, G. T. Yee, M. Hundley, D. Rogow, J. Wong, K. Van-Tu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8573.
- [42] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486.
- [43] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362.
- [44] R. G. S. Berlinck, S. Romminger, *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 456.
- [45] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651.
- [46] P. K. Sawinski, M. Meven, U. Englert, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1730.
- [47] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492.
- [48] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 865.
- [49] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 297.
- [50] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10928.
- [51] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413.
- [52] E. D. Raczyńska, M. K. Cyrański, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91.
- [53] S. Aoki, K. Iwaida, N. Hanamoto, M. Shiro, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5256.
- [54] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91.
- [55] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [56] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940.
- [57] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, *29*, 1957.
- [58] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5907.

- [59] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578.
- [60] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187.
- [61] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438.
- [62] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828.
- [63] S. Wiesner, P. Walter, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 5045.
- [64] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4770.
- [65] H.-J. Himmel, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 56.
- [66] J. S. Miller, K. S. Min, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 262.
- [67] K. S. Min, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2360.
- [68] K. S. Min, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, H. S. White, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6229.
- [69] P. W. Ayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3387.
- [70] L. Lohmeyer, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11852.
- [71] D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1481.
- [72] S. S. Chourasiya, D. Kathuria, A. A. Wani, P. V. Bharatam, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 8486.
- [73] J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, *RSC Advances* **2014**, *4*, 46224.
- [74] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307.
- [75] T. Curtius, K. Thun, *J. Prakt. Chem.* **1891**, *44*, 161.
- [76] J.-P. Schirmann, P. Bourdauducq, *Hydrazine in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [77] C. G. Shiahuy, A. Mitchell, B. C. L., G. Rainer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1081.
- [78] R. Glaser, G. S. Chen, M. Anthamatten, C. L. Barnes, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1995**, 1449.
- [79] J. Dale, L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2379.
- [80] K. Appenroth, M. Reichenbächer, R. Paetzold, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 569.
- [81] D. D. Choytun, L. D. Langlois, T. P. Johansson, C. L. B. Macdonald, G. W. Leach, N. Weinberg, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2004**, 1842.
- [82] G. S. Chen, J. K. Wilbur, C. L. Barnes, R. Glaser, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1995**, 2311.
- [83] C. McLoughlin, J. A. C. Clyburne, N. Weinberg, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4304.
- [84] T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, *1976*, 349.
- [85] S. Upadyaya, P. Bhagavath, D. Sunil, *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 354.
- [86] H. H. Herrmann, *Elektronentransfer-Prozesse in Koordinationsverbindungen und Donor-Akzeptor-Materialien mit redoxativen Guanidinen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2017**.
- [87] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *676*, 36.
- [88] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *676*, 52.
- [89] S. Hünig, G. Kießlich, F. Linhart, H. Schlaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *752*, 182.
- [90] S. Hünig, G. Kießlich, F. Linhart, H. Schlaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *752*, 196.
- [91] R. B. Walker, J. D. Everette, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 1156.

- [92] H. Gallati, *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* **1979**, *17*, 1.
- [93] G. T. R. Palmore, H.-H. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *464*, 110.
- [94] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 83.
- [95] H. Herrmann, M. Reinmuth, S. Wiesner, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2345.
- [96] A. Koziara, K. Turski, A. Zwierzak, *Synthesis* **1986**, *1986*, 298.
- [97] M. Busch, T. Ulmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1902**, *35*, 1716.
- [98] C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2007**, 2832.
- [99] M. Werr, *Synthese und Untersuchung von Harnstoffazinen mit aromatischem Rückgrat als potentielle redoxaktive Liganden*, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2018**.
- [100] M. Reinmuth, *Ein- und mehrkernige Zinkkomplexe mit Guanidin- und Guanidinatliganden: Bindungsverhältnisse, dynamische Prozesse und potentielle Anwendungen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2012**.
- [101] H. Herrmann, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5520.
- [102] S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494.
- [103] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607.
- [104] D. F. Schrempp, E. Schneider, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11636.
- [105] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3660.
- [106] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430.
- [107] W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556.
- [108] A. Singh, S. Panda, S. Dey, G. K. Lahiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11206.
- [109] A. Singh, S. Dey, S. Panda, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 18260.
- [110] W. Carruthers, *Some modern methods of organic synthesis*, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [111] W. Carruthers, *Cycloaddition reactions in organic synthesis*, Pergamon Pr., Oxford, **1991**.
- [112] C. C. Nawrat, C. J. Moody, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2056.
- [113] H. Nagaoka, M. Shimano, Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 971.
- [114] M. Toyota, T. Odashima, T. Wada, M. Ihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9036.
- [115] M. Kawasaki, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16482.
- [116] B. T. Gillis, *Azo Compounds as Dienophiles in 1,4-cycloaddition reactions: The Diels-Alder reaction in heterocyclic syntheses, Vol. 8* (Ed.: J. Hamer), Academic Press, New York, London, **1967**, p. 143.
- [117] O. T. Dyan, G. I. Borodkin, P. A. Zaikin, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 7271.
- [118] K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3558.
- [119] N. Roy, J.-M. Lehn, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2419.
- [120] B. Grosch, C. N. Orlebar, E. Herdtweck, W. Massa, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3693.
- [121] V. K. Johns, Z. Shi, W. Dang, M. D. McInnis, Y. Weng, Y. Liao, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8093.
- [122] G. R. Gossweiler, G. B. Hewage, G. Soriano, Q. Wang, G. W. Welshofer, X. Zhao, S. L. Craig, *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 216.

- [123] O. Diels, J. H. Blom, W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *443*, 242.
- [124] B. T. Gillis, P. E. Beck, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1947.
- [125] B. T. Gillis, P. E. Beck, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3177.
- [126] T. Curtius, K. Heidenreich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1894**, *27*, 773.
- [127] B. T. Gillis, J. C. Valentour, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 1131.
- [128] J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *270*, 1.
- [129] W. H. Urry, H. W. Kruse, W. R. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6568.
- [130] W. H. Urry, P. Szecsi, C. Ikoku, D. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2224.
- [131] J. C. J. MacKenzie, A. Rodgman, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1666.
- [132] M. Werr, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12328.
- [133] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668.
- [134] N. I. Vasil'ev, I. S. Levina, Y. S. Shabarov, R. Y. Levina, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, *33*, 734.
- [135] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1975**, 1325.
- [136] K. Izawa, T. Onishi, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2811.
- [137] P. Reutenauer, P. J. Boul, J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1691.
- [138] J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455.
- [139] C. Wurster, E. Schobig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1879**, *12*, 1807.
- [140] L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1981.
- [141] P. Walter, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11943.
- [142] B. Dadpou, D. Nematollahi, M. Sharafi-Kolkeshvandi, *J. Mol. Liq.* **2018**, *253*, 127.
- [143] B. Eberle, *Detaillierte Analyse der Redoxaktivität guanidinofunktionalisierter Aromaten in Metallkomplexen und freier Form*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2017**.
- [144] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113.
- [145] C. J. Adams, R. C. da Costa, R. Edge, D. H. Evans, M. F. Hood, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1168.
- [146] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1023.
- [147] A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2165.
- [148] M. Uebe, T. Kato, K. Tanaka, A. Ito, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18923.
- [149] M. Uebe, K. Kawashima, A. Ito, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16113.
- [150] M. Werr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12981.
- [151] J. Chen, T. Yuan, Y. Zhang (Jiangxi Normal University), Patent CN103073522, **2013**
- [152] J. Chen, X. Zhou, T. Yuan, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 3630.
- [153] E. Y. Chermova, G. A. Mokrushina, O. N. Chupakhin, S. K. Kotovskaya, V. I. Il'enko, O. T. Andreeva, E. I. Boreko, G. V. Vladyko, L. V. Korobchenko, A. D. Garagulya, V. M. Dukhovnaya, *Pharm. Chem. J.* **1991**, *25*, 44.
- [154] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [155] A. Graja, *Low-Dimensional Organic Conductors*, World Scientific, Singapore, River Edge NJ, **1992**.
- [156] H. L. van de Wouw, J. Chamorro, M. Quintero, R. S. Klausen, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 2134.
- [157] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442.

- [158] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 1193.
- [159] J. W. Nibler, J. A. Neisess, K. Hedberg, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 8600.
- [160] S. N. Intorp, S. Kushida, E. Dmitrieva, A. A. Popov, F. Rominger, J. Freudenberg, F. Hinkel, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5412.
- [161] D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 783.
- [162] R. J. Mortimer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 241.
- [163] D. Weng, Y. Shi, J. Zheng, C. Xu, *Org. Electron.* **2016**, *34*, 139.
- [164] B. O. Buckman, J. Ma, J. B. Nicholas, M. Adler, K. Emayan, S. Yuan (Blade Therapeutics, Inc.), Patent WO2018064119A1, **2018**
- [165] M. Werr, E. Kaifer, M. Enders, A. Asyuda, M. Zharnikov, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23451; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 23641–23652
- [166] Y. Kitagawa, T. Saito, K. Yamaguchi, *Approximate Spin Projection for Broken-Symmetry Method and Its Application*, InTech, **2018**.
- [167] J.-M. Mouesca, *Density Functional Theory–Broken Symmetry (DFT–BS) Methodology Applied to Electronic and Magnetic Properties of Bioinorganic Prosthetic Groups in Metalloproteins: Methods and Protocols* (Eds.: J. C. Fontecilla-Camps, Y. Nicolet), Humana Press, Totowa, NJ, **2014**, pp. 269.
- [168] E. Riedel, R. Alsfasser, *Moderne anorganische Chemie*, 3. ed., Gruyter, Berlin, **2007**.
- [169] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1839.
- [170] T. M. Ivanova, K. I. Maslakov, A. A. Sidorov, M. A. Kiskin, R. V. Linko, S. V. Savirov, V. V. Lunin, I. L. Eremenko, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2020**, *238*, 146878.
- [171] D. G. Brown, U. Weser, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 989.
- [172] A. D. Fedorenko, L. N. Mazalov, I. M. Oglezneva, E. Y. Fursova, V. I. Ovcharenko, *J. Struct. Chem.* **2016**, *57*, 1121.
- [173] F. H. Köhler, *Paramagnetic Complexes in Solution: The NMR Approach in eMagRes* (Eds.: R. K. Harris, R. L. Wasylishen), **2011**.
- [174] M. Enders, *Assigning and Understanding NMR Shifts of Paramagnetic Metal Complexes in Modeling of Molecular Properties* (Ed.: P. Comba), Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2011**, pp. 49.
- [175] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera, *Chapter 11 - Magnetic coupled systems in NMR of Paramagnetic Molecules (Second Edition)* (Eds.: I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera), Elsevier, Boston, **2017**, pp. 347.
- [176] M. Kaupp, F. H. Köhler, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2376.
- [177] H. Liimatainen, T. O. P. O. Penanen, J. Vaara, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 954.
- [178] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683.
- [179] J. Ribas Gispert, *Coordination chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [180] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond. A: Math. Phys. Sci.* **1952**, *214*, 451.
- [181] D. J. R. Brook, V. Lynch, B. Conklin, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5155.
- [182] M. T. Green, T. A. McCormick, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3061.
- [183] H. Oshio, T. Ito, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 329.
- [184] H.-J. Himmel, O. Hübner, F. A. Bischoff, W. Klopper, L. Manceron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2000.

- [185] H. Fliegl, K. Fink, W. Klopper, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Clérac, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3900.
- [186] F. Illas, I. P. R. Moreira, C. de Graaf, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 265.
- [187] I. d. P. R. Moreira, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1645.
- [188] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Moderne anorganische Chemie*, 5. ed., De Gruyter, Berlin; Boston, **2018**.
- [189] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 9. ed., De Gruyter, Berlin; Boston, **2015**.
- [190] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [191] O. Kahn, *Molecular magnetism*, 4. ed., Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [192] Y.-Z. Zhang, A. J. Brown, Y.-S. Meng, H.-L. Sun, S. Gao, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2865.
- [193] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*.
- [194] D. W. Szczepanik, M. Solà, T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, M. Andrzejak, B. Pawełek, J. Dominikowska, M. Kukułka, K. Dyduch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 13430.
- [195] A. Vailaya, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2005**, *28*, 965.
- [196] T. Galaon, V. David, *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 1423.
- [197] M. Tanase, A. Soare, V. David, S. C. Moldoveanu, *ACS Omega* **2019**, *4*, 19808.
- [198] J. C. C. Atherton, S. Jones, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9039.
- [199] H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne, *Chapter 14 - Cycloaddition Reactions Involving 4n Electrons: (4+4) Cycloaddition Reactions between Unsaturated Conjugated Systems in Photochromism* (Eds.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, p. 561.
- [200] K. Fukui, *Theory of orientation and stereoselection*, Springer, Berlin; Heidelberg, **1975**.
- [201] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57.
- [202] I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*, Wiley, Chichester, **2011**.
- [203] K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361.
- [204] E. Eibler, P. Höcht, B. Prantl, H. Roßmaier, H. M. Schuhbauer, H. Wiest, J. Sauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 2471.
- [205] A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2165.
- [206] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891.
- [207] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.
- [208] K. Hu, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *423*, 29.
- [209] C. Lambert, C. Risko, V. Coropceanu, J. Rgen Schelter, S. Amthor, N. E. Gruhn, J. C. Durivage, J.-L. Bré, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8508.
- [210] J. P. David, A. F. Robert, S. Troels, *Organic Synthesis using Samarium Diiodide: A Practical Guide*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- [211] J. Soupe, L. Danon, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 227.
- [212] D. Enders, R. Lochtman, M. Meiers, S. Müller, R. Lazny, *Synlett* **1998**, *1998*, 1182.
- [213] B. M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive organic synthesis : selectivity, strategy, and efficiency in modern organic chemistry: Reduction, Vol. 8*, Pergamon Press, Oxford; New York, **1991**.
- [214] P. N. Rylander, *Catalytic hydrogenation in organic syntheses*, Acad. Press, New York, **1979**.

- [215] A. W. Frahm, J. Lehmann, W. Meise, H. Muth, P. Pachaly, E. Reimann, H. J. Rimek, M. Sauerbier, P. Tinapp, F. Zymalkowski, *Reduktion, Vol. 4*, 4th ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1980**.
- [216] *Potassium Triethylborohydride* in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.
- [217] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 21.
- [218] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *RSC Advances* **2016**, *6*, 39323.
- [219] W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 828.
- [220] T. M. Halasinski, D. M. Hudgins, F. Salama, L. J. Allamandola, T. Bally, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7484.
- [221] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281.
- [222] 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.
- [223] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326.
- [224] B. J. Liddle, S. Wanniarachchi, J. S. Hewage, S. V. Lindeman, B. Bennett, J. R. Gardinier, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12720.
- [225] R. Maskey, C. Bendel, J. Malzacher, L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17386.
- [226] R. M. Buchanan, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3439.
- [227] S. N. Brown, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1251.
- [228] H. Lueken, *Magnetochemie: eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Teubner, Stuttgart; Leipzig, **1999**.
- [229] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697.
- [230] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351.
- [231] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [232] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [233] J. F. Moulder, W. E. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Ed.: J. Chastian), Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, **1992**.
- [234] *OriginPro, up to Vers. 2020*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA,
- [235] *MestReNova, up to v.14.2.1*, Mestrelab Research S.L., **2021**, www.mestrelab.com.
- [236] Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode* in *Methods Enzymol.*, Vol. 276, Academic Press, **1997**, pp. 307.
- [237] *SAINT*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**,
- [238] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3.
- [239] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3.
- [240] G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx*, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2012-2018**,
- [241] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [242] G. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3.
- [243] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [244] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226.
- [245] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91.

- [246] *TURBOMOLE, vers. 7.4.1*, a development of the University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, **2019**, <http://www.turbomole.com>.
- [247] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- [248] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526.
- [249] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [250] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [251] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785.
- [252] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [253] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [254] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [255] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [256] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136.
- [257] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103.
- [258] A. Klamt, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 699.
- [259] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0*, <http://avogadro.cc/>.
- [260] *Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations*, <https://www.chemcraftprog.com>.
- [261] *IboView: A program for chemical analysis and visualization of electronic structure*, <http://www.iboview.org>.
- [262] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [263] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- [264] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573.
- [265] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- [266] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967.
- [267] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- [268] L. Noodleman, D. Post, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* **1982**, *64*, 159.
- [269] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- [270] Y. Luo, F. Xiao, S. Qian, W. Lu, B. Yang, *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 417.
- [271] A. Hervé, M. C. Jahnke, T. Pape, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2450.
- [272] H. Balli, R. Maul, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 148.
- [273] F. Kilchmann, M. J. Marcaida, S. Kotak, T. Schick, S. D. Boss, M. Awale, P. Gönczy, J.-L. Reymond, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 7188.
- [274] H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1137.
- [275] W. Gros, H. Giesa, A. Kroos (Henkel AG & Co KGaA), Patent DE102010031472, **2011**
- [276] A. N. Krasovskii, P. M. Kochergin, A. B. Roman, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1976**, *12*, 714.
- [277] F. Schön, *Bindungsaktivierung mit elektronenreichen Guanidin-Liganden*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2020**.

A Abkürzungsverzeichnis

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
abbt	Azobis(benzothiazol)
abs.	absolut
ABTS	2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)
acac	Acetylacetonato
Äq.	Äquivalent(e)
bdmeua	<i>N,N'</i> -Dimethylethylenurea-azine
ber.	berechnet
BS	<i>Broken-Symmetry</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CV	Cyclovoltammetrie
CyHua	<i>1,3-Cyclohexylurea-azine</i>
DA	Diels-Alders-(Reaktion)
DCTB	2-[(2E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitril
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIC	Diisopropylcarbodiimid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i>
EI	<i>Electron ionization</i>
ESI	<i>Electron Spray Ionisation</i>
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
<i>et al.</i>	und andere (lat.: et alii)
exp.	experimentell
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
FMO	Grenzorbital(theorie) (engl.: <i>frontier molecular orbital</i>)
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
GFA	guanidinofunktionalisierter Aromat
GFD	guanidinofunktionalisiertes Dioxolen
GOase	Galactoseoxidase
HAT	Wasserstoffatomtransfer (engl.: <i>Hydrogen Atom Transfer</i>)
<i>hfc</i>	Hyperfeinkopplung
HMB	Hexamethylbenzol
HOMO	höchstes besetztes MO (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i> -Konzept auch Pearson-Konzept
IET	intermolekularer Elektronentransfer
iPrHua	<i>1,3-Diisopropylurea-azine</i>

IR	Infrarot (780 nm bis 1 mm)
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: <i>indium tin oxide</i>)
IVCT	Intervalenz-Charge-Transfer
Kat.	Katalysator
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MBTH	3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon
MO	Molekülorbital
MOS	<i>Metrical Oxidation State</i>
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
NPA	<i>Natural Population Analysis</i>
PCET	<i>Proton-Coupled Electron Transfer</i>
pNMR	Messung von NMR-Spektren von paramagnetischen Substanzen
ps.	pseudo
PTAD	4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dion
rDA	Retro-Diels-Alder-(Reaktion)
RIET	redoxinduzierter Elektronentransfer
RT	Raumtemperatur
sh	Schulter
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
tBu	<i>Tert</i> -Butylgruppe
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanquinodimethan
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
Tf	Triflylgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMPD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,4-phenylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
tmua	<i>Tetramethylurea-azine</i>
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol
ttmgp	2,3,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
TZVP	<i>Triple Zeta Valence Polarization</i>
UA	Harnstoffazin (engl. <i>urea azine</i>).
ÜGZ	Übergangszustand
UV	Ultraviolett (10 bis 380 nm)
Vis	sichtbarer Bereich (380 bis 780 nm, engl.: <i>visible</i>)
VT	variable Temperatur
WW	Wechselwirkung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-Ray Diffraction</i>)

B Symbolverzeichnis

⁽ⁿ⁾ A	Termsymbolik für die Angabe elektronischer Zustände; bei gebrochen-symmetrischen Termen erfolgt die Angabe der Multiplizität in Klammern
k_B	Boltzmann Konstante
H^{HDVV}	Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Hamiltonoperator
H^{Ising}	Ising-Hamiltonoperator
S_i	Spinoperator des Hamiltonoperators
γ_{Nuc}	gyromagnetische Verhältnis des untersuchten NMR-Kerns
$\delta_{FC,T}$	Fermi-Kontakt-Verschiebung
$\delta_{Obs,T}$	T-abhängige beobachtete chemische Verschiebung
δ_{Orb}	Diamagnetische Orbital-Verschiebung
$\delta_{PC,T}$	Pseudokontakt-Verschiebung
μ_0	Vakuumpermeabilität
μ_B	Bohrsche Magneton
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm ⁻¹ , Einheit der Energie
$\rho_{\alpha\beta}$	Spindichte (Überschuss von α bzw. β Spin)
$\langle S^2 \rangle$	DFT ber. Erwartungswert des Spinoperators für einen Zustand
Å	Ångström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
A_X	Hyperfein-Kopplungskonstante
B	Magnetische Flussdichte
c	Konzentration
cm ⁻¹	Kayser, „Wellenzahl“ - Einheit der Energie
E	Energie
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Elektronenübergangs in V
E_{ox}	Potential eines Oxidationsprozesses in V
E_{red}	Potential eines Reduktionsprozesses in V
F	Faraday-Konstante
$f, Osc.$	Oszillatorstärke einer TD-DFT berechneten vertikalen Anregung
G	Gauß
g_x	Landé-Faktor (auch g -Faktor; kurz für gyromagnetischer Faktor)
I	Stromstärke, Intensität
$J_{(X-Y)}$	(Magnetische) Kopplungskonstante des Heisenbergoperators in cm ⁻¹
K_{disp}	Disproportionierungskonstante
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante
M	Molarität in mol·L ⁻¹
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
ⁿ J_{AB}	Kopplungskonstante im NMR
ppm	„Teile von einer Million“, Millionstel (engl.: <i>parts per million</i>)
S, S_z	Gesamtspin, Spin-Quantenzahl (z -Komponente)
t	Zeit
T, T	Temperatur in °C oder K
δ	chemische Verschiebung in ppm (NMR)
$\Delta E_{el+vib0}$	DFT ber. Energiedifferenz mit Einbezug der Nullpunktsschwingungsenergie
ΔG	Freie Enthalpieänderung
ΔH	Enthalpieänderung
ΔS	Entropieänderung
ε	Extinktionskoeffizient
ε_r	relative Permittivität oder auch dielektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge in nm, Energie
ξ	<i>mittlere</i> Ladung des TCNQ-Moleküls, Ladungstransfer im Festkörper
χ	molare magnetische Suszeptibilität

C Kristallstrukturdaten

Compound	1	2	3	4
Int. name	hi_mw6/MW_39	mw25	mw54b	mo_mw171_1_0m
CCDC number	1914504	1914511	1914512	-
Device	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ N ₆	C ₁₈ H ₂₀ N ₆	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ S ₂	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ S ₂
Formula weight	376.50	320.40	354.48	326.43
Temperature [K]	120(1)	120	120	100.0
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>C</i> 2 (5)
<i>a</i> [Å]	4.66923(10)	11.224(2)	7.0560(14)	15.9913(10)
<i>b</i> [Å]	9.7931(2)	11.894(2)	12.369(3)	5.8656(4)
<i>c</i> [Å]	21.7616(6)	14.605(3)	9.4920(19)	15.9431(10)
α [°]	90	90.75(3)	90	90
β [°]	91.727(2)	109.01(3)	95.66(3)	104.178(2)
γ [°]	90	116.23(3)	90	90
Volume [Å ³]	994.63(4)	1625.0(7)	824.4(3)	1449.89(16)
<i>Z</i>	2	4	2	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.257	1.310	1.428	1.495
μ [mm ⁻¹]	0.078	0.083	0.330	0.368
<i>F</i> (000)	404	680	372	680
Crystal size [mm ³]	0.204×0.084×0.078	0.500×0.350×0.300	0.500×0.500×0.300	0.344×0.102×0.084
Crystal colour	colourless	colourless	colourless	clear light red
Crystal shape	needle	box shaped	rhombic	block
Radiation	Mo <i>K</i> α ($\lambda=0.71073$ Å)	Mo <i>K</i> α ($\lambda=0.71073$ Å)	Mo <i>K</i> α ($\lambda=0.71073$ Å)	Mo <i>K</i> α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.56 to 64.76 (0.66 Å)	3.00 to 55.00 (0.77 Å)	5.80 to 60.07 (0.71 Å)	5.25 to 60.11 (0.71 Å)
Index ranges	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	24384	19167	4532	41716
Independent reflections	3415	7133	2397	4232
	<i>R</i> _{int} = 0.0364 <i>R</i> _{sigma} = 0.0250	<i>R</i> _{int} = 0.0485 <i>R</i> _{sigma} = 0.0623	<i>R</i> _{int} = 0.0245 <i>R</i> _{sigma} = 0.0344	<i>R</i> _{int} = 0.0641 <i>R</i> _{sigma} = 0.0301
Completeness to	99.8 % $\Theta = 25.242^\circ$	96.8 % $\Theta = 25.242^\circ$	99.4 % $\Theta = 25.242^\circ$	99.8 % $\Theta = 25.242^\circ$
Data / Restraints / Parameters	3415/0/155	7133/0/441	2397/0/110	4232/1/202
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.049	1.043	1.040	1.052
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0561 <i>wR</i> ₂ = 0.1429	<i>R</i> ₁ = 0.0539 <i>wR</i> ₂ = 0.1356	<i>R</i> ₁ = 0.0348 <i>wR</i> ₂ = 0.1009	<i>R</i> ₁ = 0.0282 <i>wR</i> ₂ = 0.0699
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0723 <i>wR</i> ₂ = 0.1533	<i>R</i> ₁ = 0.0929 <i>wR</i> ₂ = 0.1555	<i>R</i> ₁ = 0.0458 <i>wR</i> ₂ = 0.1083	<i>R</i> ₁ = 0.0313 <i>wR</i> ₂ = 0.0720
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.67/-0.21	0.48/-0.29	0.27/-0.27	0.32/-0.20

Compound	5	(6+2H)Cl₂	1(TCNQ)	5(TCNQ)
Int. name	mw68_1	mw72	hi_mw2/MW_41	hi_mw4_5
CCDC number	1914513	1914514	1914506	1914508
Device	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Agilent SuperNova	Agilent SuperNova
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₇ N ₅ S	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ S	C ₃₈ H ₃₈ N ₁₂	C ₂₉ H ₂₁ N ₉ S
Formula weight	323.41	350.31	662.80	527.61
Temperature [K]	120	120	120(1)	120(1)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	8.6560(17)	7.7020(15)	9.9578(2)	8.4436(3)
<i>b</i> [Å]	7.1190(14)	22.650(5)	9.9613(2)	8.5707(2)
<i>c</i> [Å]	25.236(5)	9.7500(19)	10.8126(2)	17.3770(3)
α [°]	90	90	114.7195(19)	89.1435(19)
β [°]	97.57(3)	106.63(3)	103.0221(18)	83.708(2)
γ [°]	90	90	103.3239(19)	84.184(2)
Volume [Å ³]	1541.6(5)	1629.7(6)	883.00(4)	1243.51(6)
<i>Z</i>	4	4	1	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.394	1.428	1.246	1.409
μ [mm ⁻¹]	0.217	0.527	0.625	1.471
<i>F</i> (000)	680	736	350	548
Crystal size [mm ³]	0.600×0.400×0.400	0.500×0.350×0.350	0.314×0.065×0.036	0.081×0.058×0.038
Crystal colour	colourless	colourless	black	brown
Crystal shape	box shaped	cubic	needle	needle
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)	MoK α (λ =0.71073 Å)	Cu K α (λ =1.54184 Å)	Cu K α (λ =1.54184 Å)
2 θ range [°]	5.39 to 60.19 (0.71 Å)	3.60 to 60.13 (0.71 Å)	9.67 to 141.41 (0.82 Å)	10.24 to 142.19 (0.81 Å)
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	30256	26285	22432	67309
Independent reflections	4511 <i>R</i> _{int} = 0.0569 <i>R</i> _{sigma} = 0.0420	4762 <i>R</i> _{int} = 0.0528 <i>R</i> _{sigma} = 0.0428	3350 <i>R</i> _{int} = 0.0257 <i>R</i> _{sigma} = 0.0149	10880 <i>R</i> _{int} = 0.0451 <i>R</i> _{sigma} = 0.0327
Completeness to	99.8 % Θ = 25.242°	99.8 % Θ = 25.242°	99.8 % Θ = 67.684°	99.9 % Θ = 67.684°
Data / Restraints / Parameters	4511/0/211	4762/0/195	3350/0/229	10880/0/395
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029	1.021	1.048	0.951
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0453 <i>wR</i> ₂ = 0.1279	<i>R</i> ₁ = 0.0376 <i>wR</i> ₂ = 0.0937	<i>R</i> ₁ = 0.0333 <i>wR</i> ₂ = 0.0854	<i>R</i> ₁ = 0.0402 <i>wR</i> ₂ = 0.1041
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0709 <i>wR</i> ₂ = 0.1432	<i>R</i> ₁ = 0.0618 <i>wR</i> ₂ = 0.1060	<i>R</i> ₁ = 0.0362 <i>wR</i> ₂ = 0.0875	<i>R</i> ₁ = 0.0530 <i>wR</i> ₂ = 0.1080
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.43/-0.36	0.31/-0.39	0.23/-0.19	0.32/-0.37

Compound	6 (TCNQ)	1 (PF ₆)	1 (CuCl ₂)	1 (BF ₄) ₂
Int. name	hi_mw5	mw94	hi_mw3/MW_42	hi_mw1/MW_35
CCDC number	1914509	1914515	1914507	1914505
Device	Agilent SuperNova	Nonius Kappa CCD	Agilent SuperNova	Bruker AXS Smart 1000
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₃ N ₉ S	C ₂₂ H ₂₈ F ₆ N ₆ P	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₆	C ₂₂ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₆
Formula weight	481.58	521.47	510.94	550.12
Temperature [K]	120(1)	120	120(1)	100(1)
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	6.6631(2)	7.4940(15)	16.3438(2)	9.993(7)
<i>b</i> [Å]	8.3671(3)	8.4360(17)	7.40841(9)	10.414(6)
<i>c</i> [Å]	22.7868(5)	9.997(2)	19.4287(2)	11.640(7)
α [°]	84.840(2)	95.77(3)	90	90
β [°]	83.976(2)	94.54(3)	99.5382(11)	90.347(15)
γ [°]	79.034(3)	107.15(3)	90	90
Volume [Å ³]	1237.11(7)	596.9(2)	2319.94(5)	1211.2(13)
<i>Z</i>	2	1	4	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.293	1.451	1.463	1.508
μ [mm ⁻¹]	1.421	0.185	1.194	0.134
<i>F</i> (000)	504	271	1060	568
Crystal size [mm ³]	0.134×0.047×0.021	0.600×0.350×0.350	0.211×0.083×0.049	0.200×0.150×0.100
Crystal colour	red	red	dark red	red
Crystal shape	needle	box shaped	plate	irregular
Radiation	Cu <i>K</i> α (λ =1.54184 Å)	Mo <i>K</i> α (λ =0.71073 Å)	Mo <i>K</i> α (λ =0.71073 Å)	Mo <i>K</i> α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	7.82 to 141.75 (0.82 Å)	5.10 to 60.17 (0.71 Å)	4.25 to 64.97 (0.66 Å)	5.25 to 64.89 (0.66 Å)
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	36142	9894	49478	26884
Independent reflections	4708 <i>R</i> _{int} = 0.0538 <i>R</i> _{sigma} = 0.0352	3467 <i>R</i> _{int} = 0.0414 <i>R</i> _{sigma} = 0.0528	4085 <i>R</i> _{int} = 0.0371 <i>R</i> _{sigma} = 0.0178	4145 <i>R</i> _{int} = 0.0570 <i>R</i> _{sigma} = 0.0441
Completeness to	100.0 % Θ = 67.684°	99.6 % Θ = 25.242°	100.0 % Θ = 25.242°	100.0 % Θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	4708/0/350	3467/0/162	4085/0/144	4145/0/200
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.018	1.056	1.134	1.022
Final <i>R</i> indexes [$\geq 2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0.0465 <i>wR</i> ₂ = 0.1075	<i>R</i> ₁ = 0.0489 <i>wR</i> ₂ = 0.1187	<i>R</i> ₁ = 0.0346 <i>wR</i> ₂ = 0.0814	<i>R</i> ₁ = 0.0465 <i>wR</i> ₂ = 0.1004
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0654 <i>wR</i> ₂ = 0.1171	<i>R</i> ₁ = 0.0783 <i>wR</i> ₂ = 0.1359	<i>R</i> ₁ = 0.0393 <i>wR</i> ₂ = 0.0833	<i>R</i> ₁ = 0.0774 <i>wR</i> ₂ = 0.1155
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.63/-0.32	0.52/-0.44	0.51/-0.30	0.48/-0.28

Compound	2 (BF ₄) ₂	5 (PF ₆)	7 ([HO(BF ₃) ₂] ⁻ BF ₄ ⁻)	(6+H) (CuCl ₂)
Int. name	mo_mw164_1_0ma	mw101c	mo_mw177_1_2_03	hi_mw7
CCDC number	-	1914516	-	1914510
Device	Bruker D8 Venture	Nonius Kappa CCD	Bruker D8 Venture	Bruker AXS Smart 1000
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ B ₂ F ₈ N ₆	C ₁₉ H ₂₀ F ₆ N ₆ PS	C ₁₃ H ₁₈ B ₃ F ₁₀ N ₅ OS	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₅ S
Formula weight	494.02	509.44	514.81	412.84
Temperature [K]	100.0	120	100.0	100(1)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	7.0596(9)	12.289(3)	7.6956(3)	28.712(17)
<i>b</i> [Å]	16.155(2)	15.127(3)	10.9361(4)	7.697(4)
<i>c</i> [Å]	9.3082(12)	13.267(3)	24.7831(9)	16.682(9)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	103.701(5)	116.77(3)	90	106.744(17)
γ [°]	90	90	90	90
Volume [Å ³]	1031.4(2)	2201.9(9)	2085.74(13)	3530(3)
<i>Z</i>	2	4	4	8
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.591	1.537	1.639	1.554
μ [mm ⁻¹]	0.148	0.291	0.260	1.661
<i>F</i> (000)	504	1044	1040	1696
Crystal size [mm ³]	0.23×0.176×0.149	0.600×0.300×0.200	0.404×0.163×0.078	0.180×0.140×0.070
Crystal colour	clear light red	dark blue	clear red	grey
Crystal shape	cube	box shaped	needle	irregular
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	Mo K _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	5.04 to 61.14 (0.70 Å)	4.37 to 60.30 (0.71 Å)	4.07 to 57.45 (0.74 Å)	5.10 to 64.97 (0.66 Å)
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-42 ≤ <i>h</i> ≤ 42 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflections collected	53195	36750	17769	44117
Independent reflections	3165 <i>R</i> _{int} = 0.0434 <i>R</i> _{sigma} = 0.0166	6458 <i>R</i> _{int} = 0.0721 <i>R</i> _{sigma} = 0.0528	5390 <i>R</i> _{int} = 0.0478 <i>R</i> _{sigma} = 0.0484	6080 <i>R</i> _{int} = 0.0612 <i>R</i> _{sigma} = 0.0446
Completeness to	99.9 % θ = 25.242°	99.4 % θ = 25.242°	100.0 % θ = 25.242°	100.0 % θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	3165/0/156	6458/0/302	5390/0/332	6080/0/208
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.041	1.016	1.053	1.034
Final <i>R</i> indexes [I ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0340 <i>wR</i> ₂ = 0.0892	<i>R</i> ₁ = 0.0489 <i>wR</i> ₂ = 0.1216	<i>R</i> ₁ = 0.0390 <i>wR</i> ₂ = 0.0728	<i>R</i> ₁ = 0.0360 <i>wR</i> ₂ = 0.0733
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0385 <i>wR</i> ₂ = 0.0932	<i>R</i> ₁ = 0.0789 <i>wR</i> ₂ = 0.1373	<i>R</i> ₁ = 0.0547 <i>wR</i> ₂ = 0.0811	<i>R</i> ₁ = 0.0622 <i>wR</i> ₂ = 0.0816
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.39/-0.24	0.50/-0.38	0.24/-0.23	0.57/-0.36

Compound	HL1	HL4	[(HL1)ZnCl ₂]	[(L1)CuCl ₂]
Int. name	mo_mw250_2_03_tw	mo_2021_mwsl1064_tw	2020_mwg32_dcm_03	mo_mwg33_mecn_2_0m
CCDC number	2092840	-	-	-
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₈ N ₆	C ₁₃ H ₂₀ N ₆	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₆ N ₆ Zn	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₂ CuN ₆
Formula weight	258.33	260.35	564.45	391.76
Temperature [K]	100.0	100.0	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.7180(7)	18.1508(10)	14.019(2)	12.3090(4)
<i>b</i> [Å]	41.730(3)	7.0436(3)	29.457(4)	11.3900(5)
<i>c</i> [Å]	13.4729(10)	22.9130(13)	12.2478(17)	12.9211(6)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	91.948(3)	106.363(4)	115.217(6)	106.385(2)
γ [°]	90	90	90	90
Volume [Å ³]	5460.5(7)	2810.7(3)	4575.9(12)	1737.96(13)
<i>Z</i>	16	8	8	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.257	1.230	1.639	1.497
μ [mm ⁻¹]	0.082	0.080	1.789	1.568
<i>F</i> (000)	2208	1120	2288	800
Crystal size [mm ³]	0.298×0.283×0.134	0.206×0.144×0.12	0.15×0.15×0.13	0.243×0.212×0.195
Crystal colour	colourless	colourless	violet	clear dark blue
Crystal shape	plate	block	block	cube
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	3.60 to 58.00 (0.73 Å)	4.68 to 56.98 (0.74 Å)	3.96 to 56.00 (0.76 Å)	4.86 to 61.00 (0.70 Å)
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -56 ≤ <i>k</i> ≤ 56 0 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -38 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	14469	3547	41690	54124
Independent reflections	14469	3547	5540	5306
	<i>R</i> _{int} = 0.0671 <i>R</i> _{sigma} = 0.0387	<i>R</i> _{int} = tw <i>R</i> _{sigma} = 0.0311	<i>R</i> _{int} = 0.0830 <i>R</i> _{sigma} = 0.0500	<i>R</i> _{int} = 0.0386 <i>R</i> _{sigma} = 0.0183
Completeness to	99.4 % Θ = 25.242°	99.3 % Θ = 25.242°	99.9 % Θ = 25.242°	99.9 % Θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	14469/0/714	3547/0/178	5540/1/261	5306/0/202
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.040	1.080	1.049	1.033
Final <i>R</i> indexes [I ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0520 <i>wR</i> ₂ = 0.1328	<i>R</i> ₁ = 0.0463 <i>wR</i> ₂ = 0.1132	<i>R</i> ₁ = 0.0412 <i>wR</i> ₂ = 0.0932	<i>R</i> ₁ = 0.0205 <i>wR</i> ₂ = 0.0524
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0660 <i>wR</i> ₂ = 0.1432	<i>R</i> ₁ = 0.0545 <i>wR</i> ₂ = 0.1187	<i>R</i> ₁ = 0.0678 <i>wR</i> ₂ = 0.1022	<i>R</i> ₁ = 0.0232 <i>wR</i> ₂ = 0.0538
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.39/-0.31	0.27/-0.46	0.58/-0.75	0.48/-0.34

Compound	[(L1)CoCl ₂]	[Zn(L1) ₂]	[(L1)-CH ₂ -(L1)ZnCl ₂]	[Cu(HL4) ₂]OAc
Int. name	mo_mwg35_mecn_03	mo_mw249_2b_03a	mw249_01	mo_mw267_1_01a
CCDC number	-	2092839	-	-
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₂ CoN ₆	C ₂₆ H ₃₄ N ₁₂ Zn	C ₂₇ H ₃₆ Cl ₂ N ₁₂ Zn	C ₃₀ H ₄₇ Cl ₄ CuN ₁₂ O ₂
Formula weight	387.15	580.02	664.95	813.13
Temperature [K]	100.0	100.0	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>Pbcn</i> (60)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	7.5322(9)	19.8647(10)	9.0001(8)	10.6535(6)
<i>b</i> [Å]	12.1214(15)	8.5969(4)	17.8171(18)	12.0043(9)
<i>c</i> [Å]	17.677(2)	15.9410(8)	18.9990(19)	15.9794(11)
α [°]	90	90	90	85.967(2)
β [°]	93.594(5)	90	90.874(4)	78.520(2)
γ [°]	90	90	90	75.075(2)
Volume [Å ³]	1610.8(3)	2722.3(2)	3046.2(5)	1934.7(2)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.596	1.415	1.450	1.396
μ [mm ⁻¹]	1.401	0.943	1.022	0.886
<i>F</i> (000)	792	1216	1384	848
Crystal size [mm ³]	0.248×0.231×0.105	0.29×0.124×0.108	0.196×0.128×0.121	0.326×0.313×0.198
Crystal colour	violet	colourless	clear grey	green
Crystal shape	plate	block	block	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.08 to 57.99 (0.73 Å)	5.11 to 61.09 (0.70 Å)	4.53 to 55.00 (0.77 Å)	4.03 to 58.00 (0.73 Å)
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	76841	73175	42145	94583
Independent reflections	4280	4172	6981	10297
	<i>R</i> _{int} = 0.0596	<i>R</i> _{int} = 0.0499	<i>R</i> _{int} = 0.0971	<i>R</i> _{int} = 0.0403
	<i>R</i> _{sigma} = 0.0202	<i>R</i> _{sigma} = 0.0172	<i>R</i> _{sigma} = 0.0746	<i>R</i> _{sigma} = 0.0227
Completeness to	99.8 % $\Theta = 25.242^\circ$	99.9 % $\Theta = 25.242^\circ$	99.8 % $\Theta = 25.242^\circ$	99.8 % $\Theta = 25.242^\circ$
Data / Restraints / Parameters	4280/0/212	4172/0/180	6981/0/385	10297/25/479
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.040	1.083	1.071
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0230 <i>wR</i> ₂ = 0.0570	<i>R</i> ₁ = 0.0271 <i>wR</i> ₂ = 0.0696	<i>R</i> ₁ = 0.0738 <i>wR</i> ₂ = 0.1986	<i>R</i> ₁ = 0.0484 <i>wR</i> ₂ = 0.1288
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0262 <i>wR</i> ₂ = 0.0586	<i>R</i> ₁ = 0.0330 <i>wR</i> ₂ = 0.0733	<i>R</i> ₁ = 0.1022 <i>wR</i> ₂ = 0.2170	<i>R</i> ₁ = 0.0508 <i>wR</i> ₂ = 0.1307
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.41/-0.26	0.44/-0.40	3.29/-0.72	1.11/-0.93

Compound	[Cu(L1) ₂]	[Cu(L2) ₂]	[Cu(L3) ₂]	[Cu(L1) ₂](SbF ₆)
Int. name	2020_mw239a_0ma	mo_mw269_02	mo_2021_mw291_2a	mo_mw_253_01
CCDC number	2092838	2092843	-	2092841
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₄ CuN ₁₂	C ₂₄ H ₂₈ CuN ₁₀ S ₂	C ₂₄ H ₃₂ CuN ₁₀ S ₂	C ₃₈ H ₄₂ CuF ₁₀ N ₁₂ Sb
Formula weight	578.19	584.22	588.25	1042.12
Temperature [K]	100.0	100.0	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>Pccn</i> (56)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	19.634(2)	10.5147(6)	14.0057(11)	25.4047(12)
<i>b</i> [Å]	8.5621(9)	12.2102(7)	23.9298(16)	8.0251(4)
<i>c</i> [Å]	16.0738(19)	19.8718(12)	8.1996(6)	21.1285(10)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	92.564(5)	90	90	105.178(2)
γ [°]	90	90	90	90
Volume [Å ³]	2699.4(5)	2551.3(3)	2748.1(3)	4157.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.423	1.521	1.422	1.665
μ [mm ⁻¹]	0.850	1.056	0.980	1.252
<i>F</i> (000)	1212	1212	1228	2096
Crystal size [mm ³]	0.316×0.173×0.123	0.166×0.051×0.049	0.122×0.084×0.048	0.199×0.06×0.026
Crystal colour	clear green	blue	green	violet
Crystal shape	block	needle	plate	plate
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	4.15 to 60.00 (0.71 Å)	4.10 to 55.00 (0.77 Å)	4.48 to 54.93 (0.77 Å)	3.99 to 54.99 (0.77 Å)
Index ranges	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	71322	62154	20839	30442
Independent reflections	7857	2930	6186	4777
	<i>R</i> _{int} = 0.0668	<i>R</i> _{int} = 0.0984	<i>R</i> _{int} = 0.0846	<i>R</i> _{int} = 0.0942
	<i>R</i> _{sigma} = 0.0420	<i>R</i> _{sigma} = 0.0256	<i>R</i> _{sigma} = 0.1008	<i>R</i> _{sigma} = 0.0635
Completeness to	100.0 % θ = 25.242°	100.0 % θ = 25.242°	99.8 % θ = 25.242°	100.0 % θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	7857/0/358	2930/0/170	6186/1/342	4777/0/285
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.034	1.038	1.001	1.033
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0339 <i>wR</i> ₂ = 0.0792	<i>R</i> ₁ = 0.0324 <i>wR</i> ₂ = 0.0806	<i>R</i> ₁ = 0.0499 <i>wR</i> ₂ = 0.1004	<i>R</i> ₁ = 0.0442 <i>wR</i> ₂ = 0.0775
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0553 <i>wR</i> ₂ = 0.0850	<i>R</i> ₁ = 0.0445 <i>wR</i> ₂ = 0.0882	<i>R</i> ₁ = 0.0879 <i>wR</i> ₂ = 0.1152	<i>R</i> ₁ = 0.0807 <i>wR</i> ₂ = 0.0905
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.49/-0.55	0.42/-0.51	0.38/-0.61	1.24/-0.97

Compound	[Cu(L2) ₂](SbF ₆)	[Cu(L1) ₂](PF ₆) ₂	[(HL1) ₂ Co(OAc)](OAc)	[Co(L1) ₂]
Int. name	mo_mw271_1_0a	mo_mw257_3_03	mo_mw248_02	mo_mw287_1_0ma
CCDC number	2092844	2092842	-	-
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ CuF ₆ N ₁₀ S ₂ Sb	C ₂₉ H ₄₀ CuF ₁₂ N ₁₂ OP ₂	C ₃₂ H ₄₆ CoN ₁₂ O ₆	C ₂₆ H ₃₄ CoN ₁₂
Formula weight	819.97	926.21	753.74	573.58
Temperature [K]	100.0	100.0	100.0	100.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	15.915(2)	14.164(2)	12.0708(16)	19.7558(19)
<i>b</i> [Å]	11.0469(14)	9.3074(15)	21.191(3)	8.5478(7)
<i>c</i> [Å]	18.340(2)	14.782(2)	14.8145(19)	16.2425(15)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	111.674(4)	98.237(5)	105.950(5)	92.800(4)
γ [°]	90	90	90	90
Volume [Å ³]	2996.3(7)	1928.5(5)	3643.6(8)	2739.6(4)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ _{calc} [gcm ⁻³]	1.818	1.595	1.374	1.391
μ [mm ⁻¹]	1.824	0.751	0.531	0.667
<i>F</i> (000)	1632	946	1588	1204
Crystal size [mm ³]	0.144×0.064×0.047	0.169×0.055×0.043	0.2×0.15×0.124	0.138×0.083×0.032
Crystal colour	dark violet	dull dark brown	violet	blue
Crystal shape	block	needle	plate	block
Radiation	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)	MoK _α (λ=0.71073 Å)
2θ range [°]	4.26 to 55.00 (0.77 Å)	4.30 to 52.00 (0.81 Å)	3.87 to 57.48 (0.74 Å)	5.19 to 55.24 (0.77 Å)
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	100535	54438	118454	90696
Independent reflections	6888	7584	9422	6319
	<i>R</i> _{int} = 0.0992	<i>R</i> _{int} = 0.1527	<i>R</i> _{int} = 0.0822	<i>R</i> _{int} = 0.0890
	<i>R</i> _{sigma} = 0.0361	<i>R</i> _{sigma} = 0.1100	<i>R</i> _{sigma} = 0.0341	<i>R</i> _{sigma} = 0.0354
Completeness to	100.0 % θ = 25.242°	99.9 % θ = 25.242°	100.0 % θ = 25.242°	99.9 % θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	6888/0/401	7584/1/523	9422/10/478	6319/0/358
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044	1.022	1.024	1.032
Final <i>R</i> indexes [I ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0361 <i>wR</i> ₂ = 0.0686	<i>R</i> ₁ = 0.0614 <i>wR</i> ₂ = 0.1387	<i>R</i> ₁ = 0.0528 <i>wR</i> ₂ = 0.1297	<i>R</i> ₁ = 0.0315 <i>wR</i> ₂ = 0.0771
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0559 <i>wR</i> ₂ = 0.0773	<i>R</i> ₁ = 0.1039 <i>wR</i> ₂ = 0.1682	<i>R</i> ₁ = 0.0742 <i>wR</i> ₂ = 0.1438	<i>R</i> ₁ = 0.0419 <i>wR</i> ₂ = 0.0814
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.60/-1.00	0.54/-0.59	1.34/-0.59	0.35/-0.42

Compound	[Co(L3) ₂]	[(L1)Co(acac) ₂]	[Co(L1) ₂ (Co(acac) ₂) ₂]	[H ₂ L1][(L1)Co(Cl ₄ -cat) ₂]
Int. name	mo_mw312_0ma	mo_2021_mw316_1_n_0ma	mo_mw223_1_0c	mo_2021_mw325_03a
CCDC number	-	-	-	-
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ CoN ₁₀ S ₂	C ₂₃ H ₃₁ CoN ₆ O ₄	C ₄₆ H ₆₂ Co ₃ N ₁₂ O ₈	C ₃₈ H ₃₆ Cl ₈ CoN ₁₂ O ₄
Formula weight	583.64	514.47	1087.86	1067.341
Temperature [K]	100.0	100.00	100	100.0
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	15.485(8)	24.4836(14)	12.1087(12)	15.3625(14)
<i>b</i> [Å]	21.055(9)	14.6272(14)	14.1375(12)	20.996(2)
<i>c</i> [Å]	8.313(2)	16.1326(10)	16.2655(18)	16.5012(16)
α [°]	90	90	96.418(4)	90
β [°]	90	104.272(4)	108.380(4)	112.421(3)
γ [°]	90	90	102.118(4)	90
Volume [Å ³]	2710(2)	5599.2(7)	2535.5(4)	4920.2(8)
<i>Z</i>	4	8	2	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.430	1.221	1.425	1.441
μ [mm ⁻¹]	0.821	0.649	1.033	0.834
<i>F</i> (000)	1220	2160	1134	2178.875
Crystal size [mm ³]	0.123×0.064×0.051	0.571×0.155×0.052	0.197×0.096×0.081	0.186×0.1×0.079
Crystal colour	clear orange	grayish blue	clear orange	black
Crystal shape	plate	needle	needle	block
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.87 to 55.99 (0.76 Å)	3.91 to 55.00 (0.77 Å)	4.09 to 59.00 (0.72 Å)	3.88 to 52.00 (0.81 Å)
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	61003	165968	77690	115259
Independent reflections	6435 <i>R</i> _{int} = 0.0848 <i>R</i> _{sigma} = 0.0433	6432 <i>R</i> _{int} = 0.0720 <i>R</i> _{sigma} = 0.0186	14119 <i>R</i> _{int} = 0.0560 <i>R</i> _{sigma} = 0.0397	9656 <i>R</i> _{int} = 0.1315 <i>R</i> _{sigma} = 0.0620
Completeness to	100.0 % Θ = 25.242	99.9 % Θ = 25.242	99.9 % Θ = 25.242	100.0 % Θ = 25.242
Data / Restraints / Parameters	6435/1/342	6432/0/314	14119/0/637	9656/0/582
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.032	1.023	1.034	1.0128
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0324 <i>wR</i> ₂ = 0.0638	<i>R</i> ₁ = 0.0330 <i>wR</i> ₂ = 0.0834	<i>R</i> ₁ = 0.0360 <i>wR</i> ₂ = 0.0754	<i>R</i> ₁ = 0.0449 <i>wR</i> ₂ = 0.0942
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0459 <i>wR</i> ₂ = 0.0699	<i>R</i> ₁ = 0.0397 <i>wR</i> ₂ = 0.0880	<i>R</i> ₁ = 0.0541 <i>wR</i> ₂ = 0.0841	<i>R</i> ₁ = 0.0723 <i>wR</i> ₂ = 0.1091
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.25/-0.33	0.60/-0.50	0.43/-0.47	1.11/-1.01

Compound	[Co(MeL1) ₂ (OTf)]OTf	[Co ₂ (Cl ₄ -cat) ₂ (L1) ₂]	[Cu(L1) ₂](SbF ₆) ₂ _side	9(BF ₄) ₂
Int. name	mo_2021_mw338_0 3	mo_2021_mw334_0 m	mo_2021_mw313_orange_0m a	mw90_sq
CCDC number	-	-	-	1982181
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Nonius Kappa CCD
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₀ CoF ₆ N ₁₂ O ₆ S ₂	C ₄₂ H ₄₀ Cl ₈ Co ₂ N ₁₄ O ₄	C ₂₂ H ₂₇ Cl ₂ CuF ₁₂ N ₈ Sb ₂	C ₃₂ H ₆₀ B ₄ F ₁₆ N ₁₂
Formula weight	901.79	1206.34	1009.45	960.16
Temperature [K]	100.00	100.0	100.00	120
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	10.4045(9)	11.0365(12)	18.8690(5)	24.350(5)
<i>b</i> [Å]	18.7417(14)	13.9780(14)	7.3622(2)	13.873(3)
<i>c</i> [Å]	19.9474(17)	18.452(2)	24.5414(8)	13.535(3)
α [°]	90	109.097(4)	90	90
β [°]	95.502(3)	90.979(4)	105.6810(10)	103.78(3)
γ [°]	90	111.645(4)	90	90
Volume [Å ³]	3871.8(6)	2469.3(5)	3282.34(16)	4440.5(16)
<i>Z</i>	4	2	4	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.547	1.622	2.043	1.436
μ [mm ⁻¹]	0.639	1.163	2.537	0.134
<i>F</i> (000)	1860	1224	1952	2000
Crystal size [mm ³]	0.13×0.106×0.049	0.43×0.274×0.206	0.162×0.078×0.056	0.500×0.300×0.200
Crystal colour	gray	dark brown	clear orange	colourless
Crystal shape	block	block	needle	box shaped
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	4.10 to 53.00 (0.80 Å)	4.33 to 57.00 (0.74 Å)	4.48 to 55.00 (0.77 Å)	1.72 to 56.00 (0.76 Å)
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	48181	162235	84030	78799
Independent reflections	8017 <i>R</i> _{int} = 0.0929 <i>R</i> _{sigma} = 0.0608	12481 <i>R</i> _{int} = 0.0813 <i>R</i> _{sigma} = 0.0448	7540 <i>R</i> _{int} = 0.0473 <i>R</i> _{sigma} = 0.0193	10716 <i>R</i> _{int} = 0.0949 <i>R</i> _{sigma} = 0.0742
Completeness to	100.0 % $\Theta = 25.242$	99.7 % $\Theta = 25.242$	99.9 % $\Theta = 25.242$	99.9 % $\Theta = 25.242$
Data / Restraints / Parameters	8017/0/522	12481/0/639	7540/66/436	10716/0/589
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.016	1.066	1.127	1.055
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0539 <i>wR</i> ₂ = 0.1340	<i>R</i> ₁ = 0.0301 <i>wR</i> ₂ = 0.0705	<i>R</i> ₁ = 0.0449 <i>wR</i> ₂ = 0.1004	<i>R</i> ₁ = 0.0885 <i>wR</i> ₂ = 0.2187
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0826 <i>wR</i> ₂ = 0.1538	<i>R</i> ₁ = 0.0323 <i>wR</i> ₂ = 0.0723	<i>R</i> ₁ = 0.0496 <i>wR</i> ₂ = 0.1030	<i>R</i> ₁ = 0.1508 <i>wR</i> ₂ = 0.2461
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	1.11/-0.57	0.50/-0.60	2.34/-0.81	0.73/-0.34

Compound	10 (BF ₄) ₂	11 (BF ₄) ₂	12 (BF ₄) ₂	20 (BF ₄) ₂
Int. name	2019_mw118_0m	mo_mw134_1_0ma	2019_mw107_5_0m_a	2020mwn_10_0ma
CCDC number	1982183	1982184	1982182	-
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₁₆ H _{27.50} B ₂ F ₈ N _{6.50}	C ₅₆ H ₆₄ B ₄ F ₁₆ N ₁₂	C ₃₂ H ₃₄ B ₂ F ₈ N ₆	C ₄₈ H ₅₇ B ₄ F ₁₆ N ₁₁ S ₂
Formula weight	484.56	1252.43	676.30	1199.40
Temperature [K]	100.0	100.0	120.0	100.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	10.5539(19)	21.0879(8)	12.4813(8)	12.2273(7)
<i>b</i> [Å]	14.733(2)	17.9336(6)	18.0987(9)	14.9912(9)
<i>c</i> [Å]	28.133(5)	16.2002(6)	14.5247(9)	17.0451(10)
α [°]	90	90	90	101.879(2)
β [°]	93.736(6)	105.783(2)	106.935(2)	108.654(2)
γ [°]	90	90	90	90.025(2)
Volume [Å ³]	4365.2(13)	5895.6(4)	3138.8(3)	2889.5(3)
<i>Z</i>	8	4	4	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.475	1.411	1.4310	1.379
μ [mm ⁻¹]	0.138	0.120	0.119	0.188
<i>F</i> (000)	2008	2592	1400.9140	1236
Crystal size [mm ³]	0.199×0.135×0.083	0.576×0.233×0.2	0.442×0.331×0.178	0.215×0.133×0.057
Crystal colour	clear colourless	clear light yellow	yellow	clear colourless
Crystal shape	block	block	block	needle
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)	MoK α (λ =0.71073 Å)	Mo K α (λ =0.71073 Å)	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.75 to 54.00 (0.78 Å)	3.63 to 57.00 (0.74 Å)	4.42 to 57.56 (0.74 Å)	4.19 to 58.00 (0.73 Å)
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	60381	296594	50507	77484
Independent reflections	9516	14910	8152	15334
	<i>R</i> _{int} = 0.1277	<i>R</i> _{int} = 0.0605	<i>R</i> _{int} = 0.0771	<i>R</i> _{int} = 0.0621
	<i>R</i> _{sigma} = 0.1090	<i>R</i> _{sigma} = 0.0195	<i>R</i> _{sigma} = 0.0612	<i>R</i> _{sigma} = 0.0531
Completeness to	99.9 % θ = 25.242°	99.8 % θ = 25.242°	99.8 % θ = 28.7847°	99.7 % θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	9516/85/631	14910/194/886	8152/6/456	15334/0/741
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.048	1.020	1.0373	1.024
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0953 <i>wR</i> ₂ = 0.2349	<i>R</i> ₁ = 0.0518 <i>wR</i> ₂ = 0.1303	<i>R</i> ₁ = 0.0643 <i>wR</i> ₂ = 0.1589	<i>R</i> ₁ = 0.0643 <i>wR</i> ₂ = 0.1798
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1565 <i>wR</i> ₂ = 0.2687	<i>R</i> ₁ = 0.0684 <i>wR</i> ₂ = 0.1463	<i>R</i> ₁ = 0.0979 <i>wR</i> ₂ = 0.1785	<i>R</i> ₁ = 0.0873 <i>wR</i> ₂ = 0.1913
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	1.51/-0.51	0.71/-0.53	0.71/-0.72	0.77/-0.45

Compound	(22+2H)(OTf)₂	22(SbF₆)₂	23+side	23
Int. name	mo_mw150_1_0ma	mo_mw153_1_0m	mo_mw192meoh_2_0m	2020_mw213_0m
CCDC number	1982185	1982186	-	-
Device	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₀ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂	C ₃₂ H ₃₂ F ₁₂ N ₆ Sb ₂	C ₅₂ H ₅₆ N ₁₀ O	C _{17.50} H ₁₉ N ₃
Formula weight	882.90	972.13	837.06	271.36
Temperature [K]	100.0	100.0	120.00	100.0
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group (number)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/n$ (14)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	7.557(3)	9.3514(5)	8.5083(6)	10.0554(6)
<i>b</i> [Å]	10.293(3)	12.1077(8)	15.6133(9)	10.6490(6)
<i>c</i> [Å]	12.890(5)	15.4830(11)	16.9723(11)	15.6944(9)
α [°]	85.709(14)	90	96.611(2)	92.200(2)
β [°]	87.404(11)	90.690(3)	94.994(3)	104.821(2)
γ [°]	84.859(8)	90	98.299(2)	114.043(2)
Volume [Å ³]	995.1(6)	1752.92(19)	2203.8(2)	1464.20(15)
<i>Z</i>	1	2	2	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.473	1.842	1.261	1.231
μ [mm ⁻¹]	0.220	1.639	0.078	0.074
<i>F</i> (000)	458	952	892	580
Crystal size [mm ³]	0.156×0.105×0.076	0.188×0.153×0.137	0.235×0.108×0.086	0.324×0.175×0.089
Crystal colour	clear light red	clear light yellow	clear dark orange	violet
Crystal shape	block	cube	plate	plate
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
2 θ range [°]	3.98 to 57.00 (0.74 Å)	4.27 to 60.00 (0.71 Å)	3.83 to 52.00 (0.81 Å)	4.24 to 56.00 (0.76 Å)
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	45312	56105	77919	26141
Independent reflections	5043	5108	8666	6917
<i>R</i> _{int}	<i>R</i> _{int} = 0.0594	<i>R</i> _{int} = 0.0575	<i>R</i> _{int} = 0.0975	<i>R</i> _{int} = 0.0477
<i>R</i> _{sigma}	<i>R</i> _{sigma} = 0.0311	<i>R</i> _{sigma} = 0.0272	<i>R</i> _{sigma} = 0.0464	<i>R</i> _{sigma} = 0.0466
Completeness to	99.8 % $\theta = 25.242^\circ$	99.8 % $\theta = 25.242^\circ$	99.9 % $\theta = 25.242^\circ$	97.6 % $\theta = 25.242^\circ$
Data / Restraints / Parameters	5043/0/278	5108/0/237	8666/0/577	6917/136/421
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.053	1.068	1.065	1.050
Final <i>R</i> indexes [$\geq 2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0.0440 <i>wR</i> ₂ = 0.0975	<i>R</i> ₁ = 0.0244 <i>wR</i> ₂ = 0.0618	<i>R</i> ₁ = 0.0549 <i>wR</i> ₂ = 0.1467	<i>R</i> ₁ = 0.0491 <i>wR</i> ₂ = 0.1283
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0570 <i>wR</i> ₂ = 0.1070	<i>R</i> ₁ = 0.0313 <i>wR</i> ₂ = 0.0650	<i>R</i> ₁ = 0.0853 <i>wR</i> ₂ = 0.1729	<i>R</i> ₁ = 0.0744 <i>wR</i> ₂ = 0.1427
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.43/-0.44	0.58/-0.60	0.27/-0.31	0.29/-0.27

Compound	25
Int. name	mo_mw198_0ma
CCDC number	-
Device	Bruker D8 Venture
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ S ₂
Formula weight	406.55
Temperature [K]	100.0
Crystal system	monoclinic
Space group (number)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	4.6879(4)
<i>b</i> [Å]	33.298(3)
<i>c</i> [Å]	12.8195(12)
α [°]	90
β [°]	100.207(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1969.4(3)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.371
μ [mm ⁻¹]	0.286
<i>F</i> (000)	856
Crystal size [mm ³]	0.256×0.123×0.052
Crystal colour	light orange
Crystal shape	plank
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.05 to 52.99 (0.80 Å)
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -41 ≤ <i>k</i> ≤ 41 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	62477
Independent reflections	4063 <i>R</i> _{int} = 0.0936 <i>R</i> _{sigma} = 0.0311
Completeness to	99.9 % Θ = 25.242°
Data / Restraints / Parameters	4063/0/257
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046
Final <i>R</i> indexes	<i>R</i> ₁ = 0.0348
[<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>wR</i> ₂ = 0.0733
Final <i>R</i> indexes	<i>R</i> ₁ = 0.0524
[all data]	<i>wR</i> ₂ = 0.0821
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	0.26/-0.27

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen herzlich bedanken, die mich während meiner Promotion und im Studium begleitet haben. Ohne die Unterstützung von euch Kollegen, Freunden und Familie wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen!

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die Möglichkeit der Promotion in seiner Arbeitsgruppe danken. Die persönliche Betreuung, viele neue Anregungen und die Faszination für die Chemie und deren Verständnis, sowie die offenen und amüsanten Gespräche und Diskussionen haben geholfen, gegen die teils verwirrende Natur der Chemie anzukommen. Danke Ihnen auch für die Freiheit und das entgegengebrachte Vertrauen während dieser Zeit.

Herrn *Prof. Dr. Markus Enders* möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken. Auch dafür, dass er stets Zeit für wissenschaftlichen Austausch fand, sei es als Koordinator für die Auslandsphase im Studium oder bei wertvollen Diskussionen zur Untersuchung der paramagnetischen Harnstoffazinkomplexe.

Danke an *Prof. Dr. Michael Zharnikov* und *Andika Asyuda* für die Messung und Auswertung der XP-Spektren, die einen wichtigen Beitrag zur Bestimmung der elektronischen Struktur der Kupferkomplexe darstellen.

Zudem gilt mein Dank allen analytischen Einrichtungen (NMR-Service, Massenspektrometrie-Labor, Elementaranalyse) und den Werkstätten beider Institute.

Besonderer Dank geht zudem an unser fluktuierendes X-Ray-Team (*Lizzy, Ute, Heiko, Debbie, Daniel R., Anna, Jana, Johanna, Erik*) und deren Zeit und Einsatz im Aufspüren und Messen meiner Kristalle. Für das Lösen der Strukturen und den persönlichen Einsatz innerhalb der Arbeitsgruppe möchte ich speziell *Lizzy* und *Johanna* danken. Außerdem ein Dankeschön an *Flo* und *Sebastian H.* für die Unterstützung bei den ESR-Messungen und *Lukas* für die Unterstützung bei den SQUID-Messungen.

Meinen vier Forschungspraktikanten *Sebastian Jaworski, Gwydion Daskalakis, Nils Gönnheimer* und *Stefan Germer* danke ich für den Einsatz bei einigen Experimenten dieser Arbeit und die angenehme Zeit im Labor. Außerdem freue ich mich auf das nächste Kapitel von *Matrix Isolation* mit *Stefan* in der Hauptrolle und hoffe, dass *Sebastian J.* die Harnstoffazine mal noch ganz groß rausbringt!

Weiterhin möchte ich mich bei *Dr. Olaf Huebner* für die Hilfestellung und Erläuterungen im Bereich der quantenchemischen Rechnungen und auch abseits dessen für die erheiternden unwissenschaftlichen Gespräche bedanken. Auch wenn unsere Formulierung für den jeweils anderen wohl meist nebulos waren, haben wir immer eine Lösung des Problems finden können.

Ganz herzlich möchte ich mich außerdem bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitskreise Himmel und Greb bedanken. Danke auch *Dr. Lutz Greb* für den frischen Wind im Seminar und den wissenschaftlichen Austausch. Ihr *Grimmels* stellt sozial und fachlich eine geballte Kompetenz dar und zusammen haben wir es auch geschafft, schwierige Phasen im Labor oder während der Corona-Zeit überstanden. Um es mit den Worten des weisen *Dr. Schön* zu sagen, es war „eher ein Experimentieren mit Freunden als Arbeit.“^[277] Leider klappt deshalb die Chemie auch nicht immer wie geplant, aber dank der Abende im Kaffeezimmer und außeruniversitären Unternehmungen, ergaben sich durch den Austausch oft Problemlösungen und interessante neue Ideen.

Außerdem danke ich dem ehemaligen und dem aktuellen Verwaltungsapparat des AK Himmels. *Karin Gissmann*, mit einer stets herzlichen Art hast du den Überblick über die komplizierten bürokratischen Dinge behalten und auch sonst immer ein offenes Ohr gehabt. Vielen Dank an ihre Nachfolgerin, *Silke Dussel*. Als Doppelagentin in der Institutsverwaltung kennst du jedes Formular und immer den richtigen Ansprechpartner innerhalb der ausgedehnten Uni-Struktur.

Mein Dank geht außerdem an meine Kommilitonen *Patrik, Thomas, Christina, Rezi, Kaddy, Görg, Fabian* und *Kevin* für die unzähligen Vorlesungen, Praktika, Übungsgruppen, Seminare, Kolloqs sowie Partys, Umtrünke und gemütlichen Abende, die wir zusammen durchgestanden und erlebt haben. Mit euch war die Zeit um einiges lustiger und spannender!

Außerdem möchte ich mich bei meinen Korrekturlesern *Patrik, Thomas, Jean, Johanna, Sebastian H., Lena, Stefan, Rezi, Sarah, Flo* bedanken. Ihr habt euch durch meine „wundervolle“ Grammatik und Orthografie gekämpft und auf die nicht regelkonforme Verwendung von exotischen Wörtern in bestimmten Zusammenhängen aufmerksam gemacht. Damit habt Ihr diese Arbeit basal (fundamental) verbessert.

Großer Dank gilt auch meinen ehemaligen Labornachbarn *Conrad, Flo* und *Lena*. Ihr habt mich damals herzlich aufgenommen, mir die „Kniffe“ der Guanidinsynthese und des Laboralltags gezeigt, sowie euch stets Zeit genommen, euch mit meinen Fragen auseinanderzusetzen. Danke Conrad für deine Zen-Meister-artige-Gelassenheit und die amüsanten Fakten rund um die Welt. *Flo*, du hattest die coolste Laborbrille, warst der beste Conference-Buddy und hast immer den Durchblick, aber leider einen zu edel(süß)en Weingeschmack. Danke dir auch für die Zeit abseits des Labors, bei Spieleabenden mit dem [GFA]-Squad, beim Surfen oder gemütlichen Wochenendnachmittagen am Neckar. Meine liebe *Lena*, auch dir ein riesengroßes Dankeschön. Ich bin immer wieder erstaunt, wie du die Menschen mit deiner tollen Art und guten Laune inspirierst und zusammenbringst. Die Zeit mit dir im Assistententeam, als Boxbrudis im Disco-Labor und abseits davon bei so vielen Veranstaltungen war eine schöne! Sicherlich hat die Erhöhung meiner Schmerzgrenze mit Blockflötenübungsstunden, Alexander Marcus Einlagen und dem Mut zum Glasbruch, auch letztlich zum Durchstehen der schwierigsten Situationen während der Promotion beigetragen. Danke auch für Jean Ulrich, unsere Japache-Duette und Weihnachten am Gaiberg.

Danke auch an *Simone* für die gute Zusammenarbeit im Labor und den Einsatz bei Ligandsynthesen. In diesem Zuge, auch danke an die weiteren technischen Angestellten *Ute* und *Petra*. Ihr alle seid das Schweizer-Taschenmesser des Arbeitskreises. Euere langjährige Syntheseerfahrung war oft hilfreich und außerdem findet man bei euch jedes Laborgerät.

Danke auch an die Bor-Freunde des AK-Himmels. *Erik*, du erinnerst mich bis heute an einen Rockstar aus den 70ern. Danke für deine gelassene Art, die angenehmen Gespräche im Kaffeezimmer und auf dem Dach, Hang Loose! *Daniel V.*, auch dir danke für den Metal am Morgen und „Friday“ am Freitag, die Unterhaltungen über diverse Satire-Shows und über Blaubeeren in der schwedischen Wildnis. Ich hoffe, du machst das Diboran noch zum Khukuri der Borchemie. Und als letzter im Bunde, Lucas, wir sind ja wortwörtlich zusammen durch den Schlick gestampft. Danke für das gemeinsame Surfen in Holland und am Gardasee, die krassen Dance-Moves, die Volleyball-Sessions, deine herzliche Art und den personalisierten Glückskeks mit dem empfehlenswerten Spruch: „Wenn dir das Leben Harnstoff gibt, mach Azine draus!“.

Mein lieber Jean, auch dir ein, man Dankt! Dein geballtes theoretisches Wissen wird nur durch deine Redegewandtheit übertroffen. Obzwar mir dünkt, dass deine sprachlichen Farbtupfer etwas Mittelalterflair versprühen, so bist du unumwunden ein edler Recke. Ich habe die geistreichen Unterhaltungen mit dir stets genossen und die wissenschaftlichen Diskussionen waren, dank deines fachlichen Wissens, sehr illuminierend. Danke auch, dass du mich während der Quarantäne mit fernen Waren aus dem morgenländlichen Rewe beliefert hast.

Danke außerdem *Sebastian H.* für deine sehr reflektierende und lustige Ted-Lasso-Art. Außerdem konnte man auf dich immer zählen, wenn es um einen Botanik-Kaffee zur Ausdehnung der Mittagspause wegen längerer Reaktionszeiten oder ein FAB bzw. den neuen BOW beim Molese ging.

Moin *Lukas*, watt‘ne Zeit! Auch dir vielen Dank für dein enormes fachliches Wissen und die Zeit, dich mit mir hinzusetzten und komplizierte Zusammenhänge^[175,191] durchzugehen und zu diskutieren. Daneben waren deine kafkaesken Arthouse Filmempfehlungen, die romantischen Kinoabende im schönen Ambiente (natürlich mit eingeschmuggelten Party-Nüssen) und die feierabendlichen Roundnet-Sessions immer eine Möglichkeit gewesen, einen schlechten Tag im Labor abzuschreiben.

Auch an meine Freunde aus dem Erasmus (*J-Block*) insbesondere *Sonja*, *Elisabetta*, *Angelika* und *Clémentine*, für die gemeinsamen Reisen, Koch- und Backevents, Reunions und Abenteuer von York und quer durch die Welt, ein lautes Cheers!, Merci! und Grazie Mille!

Danke auch an *Sarah*, *Margarete* und *Dieter* für den familiären Halt während des Großteiles der Promotion und dafür, eine andere Perspektive auf die Dinge zu erhalten.

Ein besonderer Dank an *Christan* für unsere langjährige Freundschaft, deine ehrliche und verrückte Art, unsere Techtalks, PGR- und Filmssession und die gemeinsamen kalten Herbstabende am See. Danke dafür, dass du immer am Start bist!

Zuletzt danke ich meiner Familie *Lothar*, *Marion* und *Helma*. Danke, dass ihr mich während der schwierigen Zeiten der Promotion ertragen habt und danke für die unendliche Unterstützung meiner Ideen und Pläne im Studium und im Leben!

Eidesstattliche Erklärung

GESAMTFAKULTÄT FÜR MATHEMATIK, INGENIEUR-
UND NATURWISSENSCHAFTEN

COMBINED FACULTY OF MATHEMATICS, ENGINEERING
AND NATURAL SCIENCES

RUPRECHT-KARLS-
UNIVERSITÄT
HEIDELBERG



Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg / Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined Faculty of Mathematics, Engineering and Natural Sciences at Heidelberg University

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / *The thesis I have submitted entitled*
.....
Redox- und Koordinationschemie von Harnstoffazinen:
.....
Intramolekulare Elektronentransferprozesse und ionische Diels-Alder-Reaktionen
.....

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / *is my own work.*

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. / *I have only used the sources indicated and have not made unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or reproduced, the source is always given.*
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / *I have not yet/have already¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.*

Titel der Arbeit / *Title of the thesis:*

Hochschule und Jahr / *University and year:*

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / *Type of examination or degree:*

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / *I confirm that the declarations made above are correct.*
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / *I am aware of the importance of a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.*

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe. / *I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that I have not concealed anything.*

.....
Ort und Datum / *Place and date*

.....
Unterschrift / *Signature*

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung. / *Please cross out what is not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the university, the year of presentation and the type of examination or degree.*

The German text is legally binding.