

Universität Paderborn  
Fakultät für Naturwissenschaften  
Department Chemie – Anorganische Chemie

**Phenanthrolin-Guanidin-Hybride –  
Synthese und Verwendung als Liganden in der  
biomimetischen Kupfer-Komplexchemie**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von  
**Jochen Ortmeyer**  
aus Halle (Westf.)

Paderborn 2016



Datum der Einreichung: 21.11.2016

Datum der mündlichen Prüfung: 16.12.2016

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Januar 2013 bis Juni 2016 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.



*Alles, was theoretisch möglich ist,  
kann man auch schaffen,  
wenn man es sich in den Kopf setzt  
und entschlossen ist, es zu tun.*

Sir Nicholas George Winton  
(1909 - 2015)

## Abstract

The synthesis of biomimetic coordination compounds is a particularly fascinating area of research in bioinorganic chemistry. Related to this research field, a plethora of new transition metal complexes including the developed tetradentate phenanthroline guanidine hybrid ligands were synthesized and characterized within the present work. Particular aim was the construction of copper based electron transfer model systems that mimic the first electron transfer of cytochrome *c* to the Cu<sub>A</sub> center of the cytochrome *c* oxidase. The electron transfer systems consist of an electron donor and an acceptor connected by an organic linker.

In order to obtain an appropriate linker system, the remarkable phenanthroline guanidine hybrids composed of two differentiated nitrogen donor functions with biomimetic potential were synthesized. By an extensive investigation with different methods the properties of the linkers were determined in detail. The reversible redox behavior should be noted. Additionally, the protonating order of the donor functions could be identified exactly.

A variety of hitherto unknown mono-, bi- and tetranuclear copper, nickel and zinc complexes were synthesized for a thorough investigation of the coordination properties of the linkers. These compounds were characterized and analyzed as well.

Based on this knowledge, the electron transfer systems were composed step by step. In the first step a ruthenium, respectively an iridium donor unit, which allows a photo induced electron transport, is connected to the phenanthroline side of the linker. The second step comprises the coordination of copper(II) ions at the guanidine side. By this strategy, several precursors without an acceptor unit, as well as the resulting heterobinuclear complexes, were synthesized and fully characterized. Three outstanding systems were obtained whose intramolecular electron transfer properties have been verified by fluorescence spectroscopy. These fundamental results are innovative findings for modelling the first step of the electron transport cascade within the cytochrome *c* oxidase.

## Abstract

In der bioanorganischen Chemie ist die Synthese von biomimetischen Komplexverbindungen ein besonders faszinierender Forschungsbereich. Auf diesem Gebiet wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl an neuen Übergangsmetall-Komplexen mit den entwickelten tetradentaten Phenanthrolin-Guanidin-Hybridliganden synthetisiert und charakterisiert. Ein besonderes Ziel war es dabei, kupferbasierte Elektronentransfer-Modellsysteme nach dem Vorbild des ersten Elektronentransferschrittes von Cytochrom-c zum  $\text{Cu}_A$ -Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase darzustellen. Der Aufbau von Elektronentransfersystemen erfolgt modular aus Elektronendonoren und -akzeptoren, die über einen Linker miteinander verknüpft sind.

Zunächst stand daher das Design eines geeigneten Linker-Systems im Vordergrund. Dazu wurden die außergewöhnlichen Phenanthrolin-Guanidin-Hybride synthetisiert, welche zwei voneinander differenzierte Stickstoff-Donorgruppen mit biomimetischem Potential aufweisen. Durch eine umfangreiche Untersuchung mittels verschiedener Methoden wurden die Eigenschaften der Linker detailliert bestimmt. Dabei ist besonders das reversible Redox-Verhalten hervorzuheben. Zusätzlich konnte die Protonierungsreihenfolge der Donorfunktionen genau ermittelt werden.

Anschließend wurde eine große Anzahl an bisher unbekanntem ein-, zwei- und vierkernigen Kupfer-, Nickel- und Zink-Komplexen synthetisiert, um die Koordinationseigenschaften der Linker eingehend zu untersuchen. Die resultierenden Verbindungen wurden ebenfalls ausführlich charakterisiert und analysiert.

Basierend auf diesen Kenntnissen konnten die Elektronentransfersysteme schrittweise aufgebaut werden. Im ersten Schritt wurde eine Ruthenium- bzw. Iridium-Donoreinheit auf der Phenanthrolin-Seite gebunden, die einen photoinduzierten Elektronentransport ermöglicht. Der zweite Schritt besteht in der Koordination von Kupfer(II)-Ionen auf der Guanidin-Seite. Mit dieser Strategie wurden mehrere Vorstufen ohne Akzeptor-Einheit sowie daraus resultierende heterobinukleare Komplexe synthetisiert und ebenfalls vollständig charakterisiert. Dabei wurden drei herausragende Systeme erhalten, deren intramolekulare Elektronentransfereigenschaften mittels Fluoreszenz-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Diese grundlegenden Resultate stellen innovative Erkenntnisse zur Modellierung des ersten Schrittes der Elektronentransport-Kaskade innerhalb der Cytochrom-c-Oxidase dar.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Menschen bedanken, die mich bei der Durchführung der praktischen Arbeiten und der Anfertigung dieser Arbeit fachlich und persönlich unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit. Zusätzlich möchte ich ihm für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen, die fortlaufende Unterstützung bei fachlichen Fragen und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen danken.

Herrn PD Dr. Hans Egold danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, für seine ständige Hilfsbereitschaft und für seine Unterstützung bei der NMR-Analytik, insbesondere bei den Tieftemperatur-Messungen.

Des Weiteren möchte ich allen anderen danken, die mir ebenfalls bei der Erstellung dieser Arbeit behilflich waren: Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Frau Karin Stolte für die Durchführung der zahlreichen routinemäßigen NMR-Untersuchungen, Herrn Dr. Heinz Weber, Frau Rodica Knaup und Frau Mariola Zukowski für die massenspektrometrische Analyse, Frau Andrea Harbarth für die IR-Messungen und Frau Christiane Gloger und Frau Maria Busse für die Elementaranalysen und Herrn Dr. Alexander Oppermann und Herrn Martin Rohrmüller für die DFT-Rechnungen.

Außerdem möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe und deren Mitarbeitern von Prof. Dr. Gerald Henkel bedanken. Im Besonderen gilt dabei mein Dank Herrn Dr. Adam Neuba. Er hat mich durch hilfreiche Anregungen und konstruktive Ratschläge bei fachlichen Fragen, den praktischen Arbeiten und der Erstellung dieser Arbeit unterstützt. Zusätzlich möchte ich ihm für die zahlreichen elektrochemischen Messungen danken.

Für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten, sowie Vertiefungspraktika, Projektstudien und SHK-Stellen danke ich Julia Merz, Xiaobing Yu, Grigoriy Golovanov, Luisa Zasypalov und Florian Hoffmann, deren Ergebnisse in dieser Arbeit leider nicht berücksichtigt werden konnten. Mein besonderer Dank geht an Herrn Yannik Vukadinovic, der mich fast über den gesamten Zeitraum der Erstellung dieser Arbeit im Rahmen seiner Bachelorarbeit, seines Projektstudiums und Vertiefungspraktikums und einiger SHK-Stellen zuverlässig unterstützt hat und immer eigene Ideen einbringen konnte.

Ferner möchte ich speziell folgenden Mitarbeitern für die Hilfsbereitschaft, die Unterstützung, die hervorragende Arbeitsatmosphäre, aber auch für die interessanten und amüsant-



ten Pausen danken: Martin Bernard, Markus Hansch, Patrick Josephs, Regina Meinhardt, Voicu Muntean, Dr. Christine Nagel, Dr. Adam Neuba, Hatice Söyler, Maike Tünnermann und Yannik Vukadinovic. Darüber hinaus möchte ich Frau Dr. Christine Nagel für die Korrektur dieser Arbeit danken.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. (FCI) danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und der Universität Paderborn für die Gewährung eines Promotionsabschlusstipendiums.

Ein weiteres Dankeschön geht an meinen damaligen Chemielehrer Herrn Stefan Welzel, der durch seinen spannenden Unterricht mein Interesse an der Chemie erst richtig geweckt und gefördert hat.

Zum Abschluss möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder Felix für ihr Vertrauen und ihren Rückhalt während des gesamten Studiums bedanken. Ohne ihre Unterstützung wäre dies nicht möglich gewesen.

Der wichtigste und größte Dank gebührt meiner Freundin Laura, die mich immer liebevoll und geduldig unterstützt hat und mir auch, wenn es mal wieder länger gedauert hat, vollstes Verständnis und wertvollen Beistand entgegengebracht hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Bioanorganische Chemie .....	1
1.2	Metalloproteine und ihre biologischen Funktionen.....	3
1.3	Der biologische Kreislauf des Sauerstoffs .....	7
1.3.1	Photosynthese – Produktion von O <sub>2</sub> .....	8
1.3.2	Zellatmung – Verbrauch von O <sub>2</sub> .....	11
1.4	Cytochrom-c-Oxidase.....	15
1.4.1	Störungen der Cytochrom-c-Oxidase .....	20
1.4.2	Modellkomplexe für das Cu <sub>A</sub> -Zentrum.....	22
1.5	Weitere Kupfer-haltige Elektronentransfer-Proteine .....	25
1.6	Elektronentransfer .....	27
1.6.1	Übertragung von Elektronen in biologischen Systemen .....	27
1.6.2	Elektronentransfer-Modelle .....	30
1.7	Guanidine – etablierte N-Donorfunktionen .....	33
1.7.1	Geeignete Donor-Systeme zur Komplexierung von Metallionen .....	33
1.7.2	Eigenschaften von Guanidinen .....	34
1.7.3	Synthese von Guanidinen .....	38
1.7.4	Guanidin-Hybridliganden.....	40
1.7.5	Vielseitige Koordinationschemie .....	41
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>Phenanthrolin-Guanidin-Hybride</b> .....	<b>47</b>
3.1	Neuartige Linkersysteme.....	47
3.2	Synthetische Aspekte.....	48
3.3	Kristallstrukturen .....	51
3.4	NMR-Spektroskopie .....	55

---

3.5	UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie.....	63
3.6	Redox-Verhalten .....	64
3.7	Untersuchungen zur Protonierung von <b>L1</b> .....	82
3.7.1	Fluoreszenz-Quenching durch Zugabe von Säure.....	82
3.7.2	Synthetische Protonierung von <b>L1</b> .....	86
3.7.3	DFT-Rechnungen zum Protonierungsverhalten .....	97
3.7.4	Redox-Verhalten der protonierten Varianten.....	105
3.8	Vergleich mit literaturbekannten Linkersystemen.....	106
<b>4</b>	<b>Mononukleare Übergangsmetall-Komplexe.....</b>	<b>108</b>
4.1	Synthetische Aspekte .....	108
4.2	Kristallstrukturen .....	109
4.3	Spektroskopische Untersuchungen .....	113
4.4	Magnetochemische Analyse mittels Evans-Methode .....	115
4.5	Redox-Verhalten .....	116
4.6	Vergleich mit einkernigen Phenanthrolin-Komplexen.....	119
<b>5</b>	<b>Homonukleare Übergangsmetall-Komplexe .....</b>	<b>121</b>
5.1	Kupfer(II)-Koordinationsverbindungen .....	121
5.1.1	Synthetische Aspekte .....	121
5.2	Nickel(II)- und Zink(II)-Koordinationsverbindungen .....	143
5.2.1	Synthetische Aspekte .....	143
5.2.2	Kristallstrukturen .....	144
5.3	Übersicht der Strukturmerkmale .....	149
5.4	Spektroskopische Untersuchungen .....	152
5.5	Magnetochemische Analyse mittels Evans-Methode .....	156
5.6	Redox-Verhalten .....	158
5.7	Vergleich mit literaturbekannten Komplexen .....	163

---

<b>6</b>	<b>Aufbau von Elektronentransfersystemen.....</b>	<b>165</b>
6.1	Die optisch anregbare Variante Ru(bipy) <sub>2</sub> PhenGua .....	165
6.1.1	Synthetische Aspekte.....	165
6.1.2	Kristallstrukturen .....	167
6.1.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	170
6.1.4	Redox-Verhalten .....	174
6.1.5	Verknüpfung mit Akzeptor-Einheit.....	176
6.2	Ladungskompensation durch Anionen am Ruthenium .....	178
6.2.1	Synthetische Aspekte.....	178
6.2.2	Kristallstrukturen .....	180
6.2.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	183
6.2.4	Redox-Verhalten .....	185
6.2.5	Verknüpfung mit Kupfer(II)-chlorid auf der Guanidin-Seite .....	188
6.3	Die optisch anregbare Variante Ir(phpy) <sub>2</sub> PhenGua .....	191
6.3.1	Synthetische Aspekte.....	191
6.3.2	Verknüpfung mit Kupfer(II)-chlorid auf der Guanidin-Seite .....	192
6.3.2	Kristallstrukturen .....	192
6.3.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	195
6.3.4	Redox-Verhalten .....	198
6.4	Die Variante Ru(phpy) <sub>2</sub> PhenGua .....	199
6.4.1	Synthetische Aspekte.....	199
6.4.2	Spektroskopische Untersuchungen.....	201
6.4.3	Redox-Verhalten .....	202
6.5	Vergleich mit Elektronentransfersystemen aus der Literatur .....	203
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>207</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>214</b>
8.1	Allgemeine Bemerkungen zu Apparaturen und Chemikalien.....	214

---

8.2	Analytische und spektroskopische Methoden .....	214
8.3	Synthese der Vilsmeier-Salze .....	219
8.3.1	Allgemeine Methode zur Synthese der Vilsmeier-Salze.....	219
8.3.2	Synthese von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid ( <b>V1</b> ) ....	219
8.3.3	Synthese von N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidinium-Chlorid ( <b>V2</b> ) .....	219
8.3.4	Synthese von N,N,N',N'-Dipentylchlorformamidinium-Chlorid ( <b>V3</b> ) .....	220
8.3.5	Synthese von N,N'-Ethylen-N,N'-Dimethylchlorformamidinium-Chlorid ( <b>V4</b> ) .....	220
8.3.6	Synthese von N,N'-Dimethyl-N,N'-Propylchlorformamidinium-Chlorid ( <b>V5</b> ) .....	221
8.4	Synthese der Phenanthrolin-Guanidin-Hybridmaterialien.....	221
8.4.1	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin.....	221
8.4.2	Allgemeine Methode zur Synthese der Guanidine .....	222
8.4.3	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,1,3,3-Tetramethylguanidin) ( <b>L1</b> ) .....	222
8.4.4	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,1,3,3-Tetraethylguanidin) ( <b>L2</b> ) .....	224
8.4.5	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,1,3,3-Dipentylguanidin) ( <b>L3</b> ) .....	225
8.4.6	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,3-Ethylen-1,3-Dimethylguanidin) ( <b>L4</b> ) .....	226
8.4.7	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,3-Dimethyl-1,3-Propylguanidin) ( <b>L5</b> ) .....	227
8.4.8	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5-Amin.....	228
8.4.9	Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5-(1,1,3,3-Tetramethylguanidin) ( <b>L1<sub>Mono</sub></b> ) .....	229
8.4.10	Synthese der protonierten Verbindung [ <b>L1H</b> ]Cl.....	230
8.4.11	Synthese der protonierten Verbindung [ <b>L1H</b> ]PF <sub>6</sub> .....	231
8.4.12	Synthese der protonierten Verbindung [ <b>L1H<sub>2</sub></b> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	232
8.5	Synthese der mononuklearen Übergangsmetall-Komplexe .....	233
8.5.1	Allgemeine Methode zur Synthese der mononuklearen Komplexe .....	233

---

8.5.2	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{PhenTMG})_2]\text{Cl}$ ( <b>K1</b> ) .....	233
8.5.3	Synthese von $[\text{CuBr}(\text{PhenTMG})_2]\text{Br}$ ( <b>K2</b> ) .....	234
8.5.4	Synthese von $[\text{CuCl}(\text{PhenDMEG})_2]\text{Cl}$ ( <b>K3</b> ) .....	235
8.5.5	Synthese von $[\text{CuBr}(\text{PhenDMEG})_2]\text{Br}$ ( <b>K4</b> ) .....	235
8.5.6	Synthese von $[\text{NiCl}_2(\text{PhenTMG})_2]$ ( <b>K5</b> ) .....	236
8.5.7	Synthese von $[\text{NiCl}_2(\text{PhenDMEG})_2]$ ( <b>K6</b> ) .....	237
8.6	Synthese der homometallischen Übergangsmetall-Komplexe .....	237
8.6.1	Allgemeine Methode zur Synthese der homometallischen Komplexe .....	237
8.6.2	Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{PhenTMG})_2\text{Cl}_8(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]$ ( <b>K7</b> ) .....	238
8.6.3	Synthese von $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2\text{Cl}_2\text{CuPhenTEGCuCl}_2]$ ( <b>K8</b> ) .....	239
8.6.4	Synthese von $[\text{Cl}_2\text{CuPhenDPGCuCl}_2]$ ( <b>K9</b> ) .....	239
8.6.5	Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{PhenDMEG})_2\text{Cl}_8]$ ( <b>K10</b> ) .....	240
8.6.6	Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{PhenTMG})_2\text{Br}_8(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]$ ( <b>K11</b> ) .....	241
8.6.7	Synthese von $[\text{Cu}_2\text{Br}_4\text{PhenDion}_2]$ ( <b>K12</b> ) .....	241
8.6.8	Synthese von $[(\text{AcO})_2\text{CuPhenTMGCu}(\text{OAc})_2]$ ( <b>K13</b> ) .....	242
8.6.9	Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{PhenDMEG})_2(\text{OAc})_7]$ ( <b>K14</b> ) .....	243
8.6.10	Synthese von $[\text{Cl}_2\text{NiPhenTMGNiCl}_2]$ ( <b>K15</b> ) .....	243
8.6.11	Synthese von $[\text{Cl}_2\text{ZnPhenTMGZnCl}_2]$ ( <b>K16</b> ) .....	244
8.6.12	Synthese von $[\text{Cl}_2\text{ZnPhenDMEGZnCl}_2]$ ( <b>K17</b> ) .....	245
8.7	Synthese der Elektronentransfermodelle .....	246
8.7.1	Darstellung der Ruthenium- und Iridium-Vorstufen .....	246
8.7.2	Synthese von $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenTMG})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>K18</b> ) .....	246
8.7.3	Synthese von $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenDMEG})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>K19</b> ) .....	248
8.7.4	Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})]$ ( <b>K20</b> ) .....	249
8.7.5	Synthese von $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})]\text{Cl}$ ( <b>K21</b> ) .....	250
8.7.6	Synthese von $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})]\text{PF}_6$ ( <b>K22</b> ) .....	251
8.7.7	Synthese von $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]\text{BPh}_4$ ( <b>K26</b> ) .....	253
8.7.8	Synthese von $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]$ ( <b>K28</b> ) .....	254
8.7.9	Allgemeine Methode zur Synthese der heterobinuklearen Komplexe .....	255

---

8.7.10	Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})\text{CuCl}_2]$ ( <b>K23</b> ).....	256
8.7.11	Synthese von $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{Cl}$ ( <b>K24</b> ) .....	256
8.7.12	Synthese von $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{PF}_6$ ( <b>K25</b> ) .....	257
8.7.13	Synthese von $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{BPh}_4$ ( <b>K27</b> ) .....	258
8.7.14	Synthese von $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]$ ( <b>K29</b> ).....	259
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>260</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>		<b>276</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>		<b>286</b>
<b>Anhang.....</b>		<b>288</b>



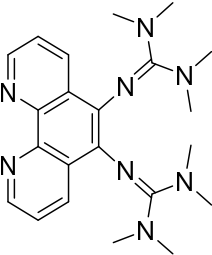
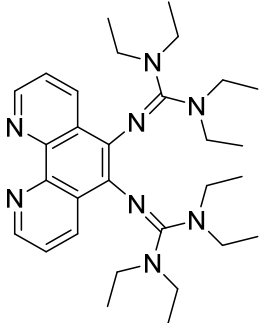
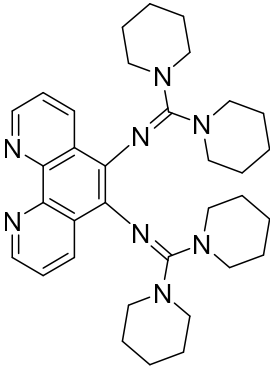
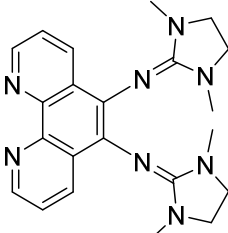
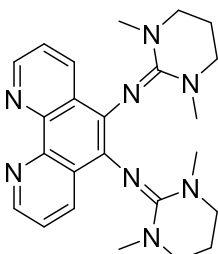


---

## Abkürzungsverzeichnis

ADP	Adenosindiphosphat
Arg	Arginin-Rest
ATP	Adenosintriphosphat
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonance
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FADH <sub>2</sub> /FAD	reduzierte / oxidierte Form des Flavin-Adenin-Dinukleotids
GTP	Guanosintriphosphat
His	Histidin-Rest
LMCT	Ligand zu Metall Charge Transfer
MLCT	Metall zu Ligand Charge Transfer
NADH/NAD <sup>+</sup>	reduzierte / oxidierte Form des Nicotinamidadenindinukleotids
NADPH/NADP <sup>+</sup>	reduzierte / oxidierte Form des Nicotinamidadenindinukleotidphosphats
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OEC	Oxygen-Evolving Complex
ROP	Ring Opening Polymerization
av	Mittelwert
br	breit (NMR, IR)
C <sub>gua</sub>	Guanidin-Kohlenstoff-Atom
C <sub>q</sub>	quartäres Kohlenstoff-Atom
ddd, dd, d	(Doppel)-(Doppel)-Dublett (NMR)
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
N <sub>gua</sub>	Guanidin-Stickstoff-Atom
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
s	Singulett (NMR), stark (IR)
sh	Schulter (UV/Vis)
dt, t	(Doppel)-Triplett (NMR)
w	schwach (IR)

## Ligandenverzeichnis

Bezeichnung	Struktur	Name (Abkürzung)
L1		1,10-Phenanthroline-5,6- Bis(1,1,3,3-Tetramethyl- guanidin)  (PhenTMG)
L2		1,10-Phenanthroline-5,6- Bis(1,1,3,3-Tetraethyl- guanidin)  (PhenTEG)
L3		1,10-Phenanthroline-5,6- Bis(1,1,3,3-Dipentyl- guanidin)  (PhenDPG)
L4		1,10-Phenanthroline-5,6- Bis(1,3-Ethylen-1,3- Dimethylguanidin)  (PhenDMEG)
L5		1,10-Phenanthroline-5,6- Bis(1,3-Dimethyl-1,3- Propylguanidin)  (PhenDMPG)

---

**Komplexverzeichnis**

<b>K1</b>	[CuCl(PhenTMG) <sub>2</sub> ]Cl	<b>K18</b>	[Ru(bipy) <sub>2</sub> (PhenTMG)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>K2</b>	[CuBr(PhenTMG) <sub>2</sub> ]Br	<b>K19</b>	[Ru(bipy) <sub>2</sub> (PhenDMEG)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>K3</b>	[CuCl(PhenDMEG) <sub>2</sub> ]Cl	<b>K20</b>	[Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PhenDMEG)]
<b>K4</b>	[CuBr(PhenDMEG) <sub>2</sub> ]Br	<b>K21</b>	[RuCl(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(PhenTMG)]Cl
<b>K5</b>	[NiCl <sub>2</sub> (PhenTMG) <sub>2</sub> ]	<b>K22</b>	[Ru(phpy)(bipy)(PhenTMG)]PF <sub>6</sub>
<b>K6</b>	[NiCl <sub>2</sub> (PhenDMEG) <sub>2</sub> ]	<b>K23</b>	[Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PhenDMEG)CuCl <sub>2</sub> ]
<b>K7</b>	[Cu <sub>4</sub> (PhenTMG) <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<b>K24</b>	[RuCl(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(PhenTMG)CuCl <sub>2</sub> ]Cl
<b>K8</b>	[(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CuPhenTEGCuCl <sub>2</sub> ]	<b>K25</b>	[Ru(phpy)(bipy)(PhenTMG)CuCl <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>
<b>K9</b>	[Cl <sub>2</sub> CuPhenDPGCuCl <sub>2</sub> ]	<b>K26</b>	[Ir(phpy) <sub>2</sub> (PhenTMG)]BPh <sub>4</sub>
<b>K10</b>	[Cu <sub>4</sub> (PhenDMEG) <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ]	<b>K27</b>	[Ir(phpy) <sub>2</sub> (PhenTMG)CuCl <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>
<b>K11</b>	[Cu <sub>4</sub> (PhenTMG) <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<b>K28</b>	[Ru(phpy) <sub>2</sub> (PhenTMG)]
<b>K12</b>	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> PhenDion <sub>2</sub> ]	<b>K29</b>	[Ru(phpy) <sub>2</sub> (PhenTMG)CuCl <sub>2</sub> ]
<b>K13</b>	[(AcO) <sub>2</sub> CuPhenTMGCu(OAc) <sub>2</sub> ]		
<b>K14</b>	[Cu <sub>4</sub> (PhenDMEG) <sub>2</sub> (OAc) <sub>7</sub> ]		
<b>K15</b>	[Cl <sub>2</sub> NiPhenTMGNiCl <sub>2</sub> ]		
<b>K16</b>	[Cl <sub>2</sub> ZnPhenTMGZnCl <sub>2</sub> ]		
<b>K17</b>	[Cl <sub>2</sub> ZnPhenDMEGZnCl <sub>2</sub> ]		

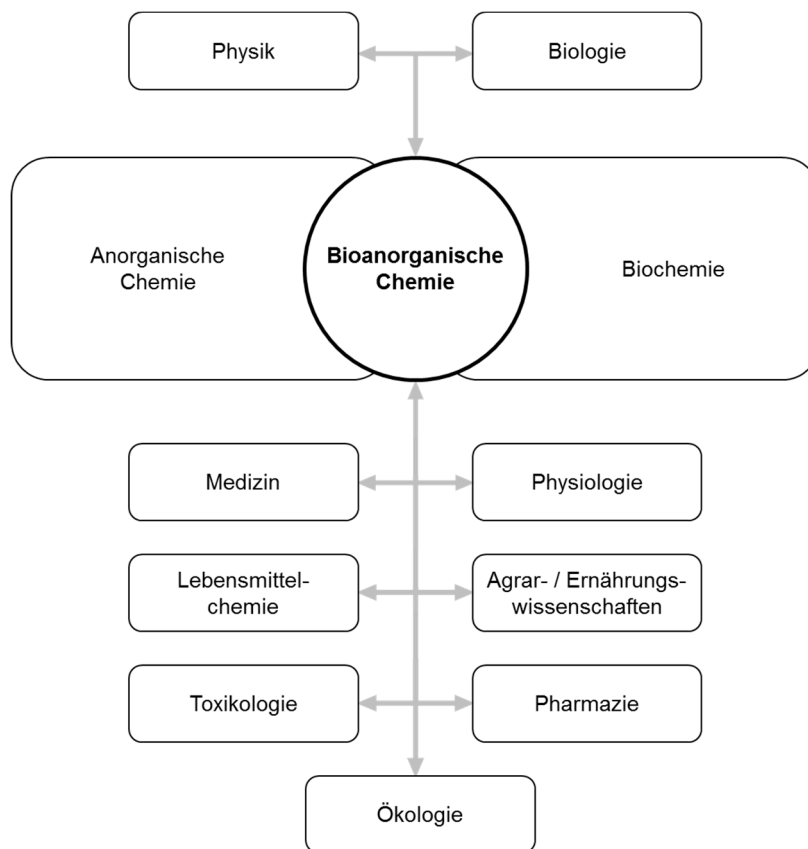


# 1 Einleitung

## 1.1 Bioanorganische Chemie

Bis ins 19. Jahrhundert erfolgte eine klar voneinander zu unterscheidende Einteilung in die anorganische Chemie der Stoffe aus der „toten“ Natur und die organische Chemie, welche sich mit „lebender“ Materie beschäftigt. Im Jahre 1828 konnte FRIEDRICH WÖHLER durch eine Harnstoffsynthese aus Ammoniumcyanat nachweisen, dass organische Substanzen aus Stoffen der „toten“ Natur hergestellt werden können. Damit konnte sich die organische Synthesechemie entwickeln. Ferner legte diese Synthese den Grundstein der Biochemie, da zum ersten Mal nur von „lebender“ Materie bekannte Substanzen künstlich aus „toten“ Stoffen gewonnen werden konnten. Zuvor waren bereits mehrere Verfahren bekannt, nach denen anorganische Stoffe aus organischen hergestellt werden können, wie z.B. die Darstellung von Pottasche aus Pflanzen (18. Jahrhundert) oder die Gewinnung von Blutlaugensalzen aus Tierblut (1704). Der umgekehrte Weg galt jedoch lange aufgrund des angenommenen Vitalismus als unmöglich. Dies konnte WÖHLER durch seine gelungene Harnstoffsynthese widerlegen, wodurch sich der Begriff der Biochemie für die Chemie der lebenden Organismen entwickeln konnte.<sup>[1]</sup>

Über einen langen Zeitraum wurden in dem Bereich der Biochemie rein organische Verbindungen untersucht, so dass eine große Schnittmenge mit der organischen Chemie bestand. Infolge verbesserter Untersuchungsmethoden entwickelte sich die Erkenntnis, dass anorganische Elemente essentiell für eine Vielzahl biochemischer Prozesse sind. Durch Forschungen von LIEBIG im späten 19. Jahrhundert über den Stoffwechsel von anorganischen Inhaltsstoffen der Nahrung (z.B. N-, P- und K-Salze) zur Verbesserung der Agrarwirtschaft konnte dieses Wissen einen hohen praktischen Stellenwert erlangen. Es war jedoch zu der damaligen Zeit nicht möglich, die Aufgaben und Wirkungsweisen der anorganischen Elemente in biochemischen Prozessen zu untersuchen und zu deuten. Erst durch die Entwicklung von Verfahren zur Isolation, Reinigung und zum Nachweis der anorganischen Komponenten wurde die Charakterisierung der Funktion dieser anorganischen Elemente ermöglicht, wodurch aus der Biochemie ab den 1960er Jahren die Bioanorganische Chemie hervorging. Damit konnte auch geklärt werden, dass die meisten Stoffwechselprozesse auf der Reaktivität von anorganischen Elementen, eingebettet in einer organischen Matrix, beruhen. Die Bioanorganische Chemie gilt damit als Wissenschaft auf der Grenze zwischen Anorganischer Chemie und Biochemie.<sup>[1-2]</sup>



**Abb. 1-1:** Interdisziplinäres Forschungsgebiet der Bioanorganischen Chemie.<sup>[1]</sup>

Heute ist die Bioanorganische Chemie ein im besonderen Maße interdisziplinäres Forschungsgebiet (**Abb. 1-1**), das auf die Zusammenarbeit mit anderen wissenschaftlichen Bereichen angewiesen ist. Dabei liefert die Biologie die wissenschaftliche Fragestellung und hilft bei der Materialbereitstellung und Proteinkristallisation. Die Physik ermöglicht die Entwicklung und Durchführung neuer und verbesserter Nachweis- und Untersuchungsmethoden, wie z.B. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Andere wissenschaftliche Bereiche können dazu erheblich von der Bioorganik profitieren und so entscheidende Beiträge zurück liefern, um eine komplette Charakterisierung und fortlaufende Entwicklung zu ermöglichen.<sup>[1]</sup>

Das Grundgerüst von biologischen Systemen wird aus den Elementen Wasserstoff (62.8 %), Sauerstoff (25.4 %), Kohlenstoff (9.4 %) und Stickstoff (1.4 %) aufgebaut. Weitere Bestandteile sind die Elemente Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Phosphor, Schwefel und Chlor mit zusammen 0.9 %. Die verbleibenden 0.1 % stellen die Spurenelemente dar, wie z.B. Kupfer, Nickel, Eisen. Diese anorganischen Bestandteile haben sich im Verbund mit organischen Molekülen über Millionen von Jahren der Evolution zu speziellen und hochwirksamen Biokatalysatoren entwickelt und sind somit zu beeindruckenden und lebenswichtigen Bestandteilen aller Organismen mit enorm vielseitigen Aufgaben und Funktionen

geworden. Diese Metalloproteine sind dabei hervorragend in der Lage aufwendige Stoffwechselprozesse zu steuern und zu katalysieren, was zu der außergewöhnlichen Bedeutung von anorganischen Elementen in biochemischen Prozessen führte.<sup>[2-3]</sup>

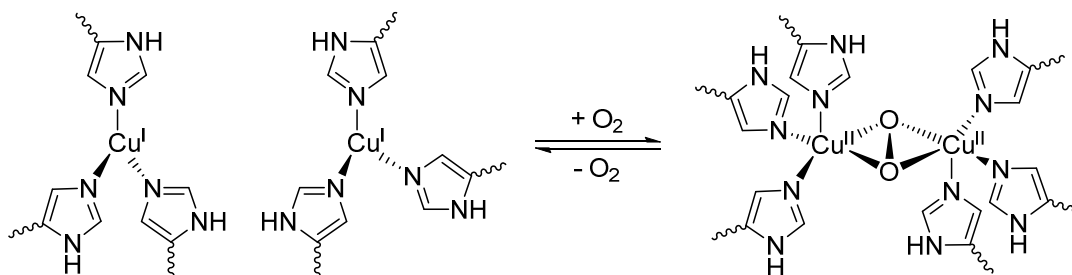
Hauptaufgabe der Bioanorganischen Chemie ist es, die ablaufenden Stoffwechselvorgänge genauestens zu charakterisieren. Zum Verständnis dieser Prozesse ist die Kenntnis der Struktur der Metalloproteine unabdingbar. Diese lässt sich mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse genau bestimmen, wobei zunächst jedoch die aufgrund der sehr hohen Molmasse schwierige Kristallisation nötig ist. Dabei ist das aktive Zentrum von besonderem Interesse, da dort die Stoffwechselprozesse ablaufen. Um diese Vorgänge besser verstehen zu können, werden niedermolekulare Modellverbindungen synthetisiert. Diese biomimetischen Systeme sollen, in ihrer Struktur vereinfacht, das aktive Zentrum in der ersten Koordinationssphäre nachbilden ohne dabei die große Proteinhülle zu enthalten. Zusätzlich sollen die physikochemischen Eigenschaften simuliert werden. Infolge dieser Untersuchungen sind detaillierte Aussagen über die ablaufenden Prozesse und Funktionen der Metalloproteine möglich. In den nächsten Schritten soll dann das Reaktionsverhalten des biologischen Vorbilds qualitativ und quantitativ modelliert werden, was nur äußerst selten gelingt. Dies ist mit vereinfachten Modellen nahezu unmöglich, da die hohe Selektivität und katalytische Reaktivität der zu Grunde liegenden Metalloproteine auf ihrer komplexen Struktur beruht. Aber genau dieses wünschenswerte und außergewöhnliche Verhalten macht Modellverbindungen besonders interessant für die Bioanorganik und industrielle Anwendungen, in denen die katalytischen Aktivitäten der natürlichen Vorbilder für effizientere Katalysatoren ausgenutzt werden sollen. Somit ist die Bioanorganische Chemie ein in besonderem Maße faszinierendes und beeindruckendes Forschungsgebiet, dessen Relevanz wahrscheinlich zukünftig auch weiterhin stark zunehmen wird.<sup>[1-2, 4]</sup>

## 1.2 Metalloproteine und ihre biologischen Funktionen

Die außergewöhnliche Bandbreite von charakteristischen Lebensfunktionen wird von der Natur durch die individuellen Besonderheiten von Metall-Ionen erreicht. Diese kommen sehr oft als Cofaktoren von Proteinen vor und bilden daher die Klasse der Metalloproteine, welche in Metalloenzyme und nichtenzymatische Metalloproteine unterschieden werden können.<sup>[1-2]</sup>

Die nichtenzymatischen Metalloproteine erfüllen verschiedene biologische Funktionen, die keine Veränderung an einem Substratmolekül bewirken. Die Atmung oder genauer gesagt der Transport von Sauerstoff ist ein faszinierendes Beispiel für diese Prozesse. Dabei kann

eine Einteilung der O<sub>2</sub>-Transport-Proteine in die Hämoglobin-Myoglobin-, Hämocyanin- und Hämerythrin-Klasse erfolgen. Innerhalb dieser Proteine koordiniert das Sauerstoff-Molekül an ein Eisen- bzw. Kupfer-Zentrum, wobei keine Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aufgrund eines irreversiblen Elektronentransfers erfolgt. In den Hämoglobinen und Myoglobinen liegt ein zentrales Eisen(II)-Ion vor, welches in der äquatorialen Ebene von einem Porphyrin-Molekül und axial von einem Imidazol aus der Seitenkette des Histidins umgeben wird. In der zweiten axialen Position erfolgt die Bindung und Abspaltung des O<sub>2</sub>-Moleküls, wodurch eine Ein-Elektronen-Oxidation bzw. -Reduktion des Eisens und eine leichte Strukturveränderung der Porphyrin-Spezies abläuft. Die Hämocyanine fixieren den Sauerstoff zum Transport in einer *side-on*-Koordination zwischen zwei Kupfer-Atomen, welche sich in einer Imidazol-Umgebung aus Histidin-Seitenketten befinden. Hämerythrine stellen ebenfalls ein homodinukleares System dar, wobei jedoch die Sauerstoffkoordination terminal an einem Eisen-Ion erfolgt. Durch eine oxidative Addition von O<sub>2</sub> an die reduzierte Spezies (Cu<sup>I</sup><sub>2</sub> bzw. Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>) wird in beiden Fällen eine Peroxid- oder Hydroperoxid-Variante im oxidierten Zustand (Cu<sup>II</sup><sub>2</sub> bzw. Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>) generiert. Exemplarisch ist in **Abb. 1-2** die reversible Sauerstoffbindung innerhalb der funktionellen Einheit eines Hämocyanins dargestellt.<sup>[1-2]</sup>



**Abb. 1-2:** Koordination von O<sub>2</sub> innerhalb des aktiven Cu<sub>2</sub>-Zentrums des Hämocyanins.<sup>[2]</sup>

Die Übertragung von Elektronen stellt einen weiteren spektakulären Transport-Prozess dar, der von Metalloproteinen ausgeführt wird. Diese Elektronentransfer-Proteine sind nur für die Übertragung von Elektronen an andere Proteine zuständig, an denen die Umsetzung des Substrats erfolgt. Das Elektronentransfer-Zentrum kann aber auch, wie das eigentliche Reaktions-Zentrum, im gleichen Protein eingebettet sein. Als Beispiele für Elektronentransfer-Proteine sind die sehr oft vorkommenden Cytochrome und Eisen-Schwefel-Cluster zu nennen. Die Cytochrome sind ähnlich zu den oben genannten Sauerstoff-Transport-Proteinen aus einem zentralen Eisen-Ion und einer umgebenden Porphyrin-Matrix aufgebaut. Im Gegensatz dazu bestehen die Eisen-Schwefel-Cluster aus Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Ionen, die über mehrere Sulfid-Anionen verbrückt sind und zusätzlich von Cystein-Resten koordiniert werden. Dabei sind  $\mu^2$ - oder  $\mu^3$ -Sulfid-Verbrückungen möglich, wie beispielsweise in den [2Fe-2S]- bzw. den [4Fe-4S]-Ferredoxinen.<sup>[5]</sup> Diese speziellen Strukturen ermöglichen



reversible Redoxreaktionen und damit einen effektiven Elektronentransfer. Alternativ zu den vorgestellten Transportfunktionen können Metalloproteine strukturelle Aufgaben übernehmen. In vielen DNA- und RNA-Polymerasen bilden Zink(II)-Ionen das Zentrum kleinerer nucleinsäurebindender Einheiten, die direkt mit der DNA wechselwirken können und somit am Aufbau von Proteinen beteiligt sind.<sup>[1-2]</sup>

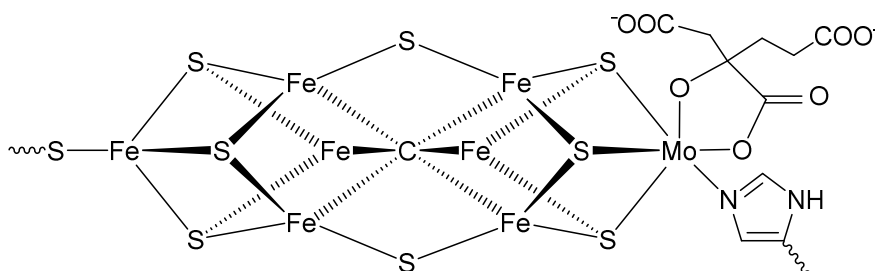
Die Metalloproteine, welche eine katalytische Aktivität aufweisen, werden als Metalloenzyme bezeichnet. Etwa 50 % aller bekannten Enzyme lassen sich aufgrund eines oder mehrerer enthaltener Metallionen dieser Gruppe zuordnen. Metalloenzyme sind in der Lage das Substrat chemisch umzuwandeln, wobei sie als Biokatalysatoren fungieren. Eine Einteilung der Metalloenzyme kann nach ihrer Funktion erfolgen. Dabei ist eine dieser Aufgaben nicht von einem bestimmten Metall-Ion abhängig. Vielmehr kann die jeweilige Umsetzung durch verschiedene Metall-Zentren katalysiert werden.<sup>[1-2]</sup>

Hydrolytische Enzyme ermöglichen die Addition von Wasser oder seiner Bestandteile an ein Substrat. Eine katalytische Eliminierung durch diese Hydrolasen aus einem Substratmolekül ist ebenfalls möglich. Die Hydratisierung von CO<sub>2</sub> wird beispielsweise durch die Carboanhydrase katalysiert. Weitere Beispiele sind die katalytische Hydrolyse von Carbonylverbindungen durch Peptidasen und Esterasen und die Spaltung von Phosphorsäureestern durch Phosphatasen. Hydrolasen enthalten meistens Zink(II)-, Mangan(II)-, Calcium(II)-, Magnesium(II)- oder Nickel(II)-Ionen, da diese Metallionen zusammen mit der umgebenden Proteinmatrix nicht erwünschte Elektronenübertragungen vermeiden und die pK<sub>a</sub>-Werte der sauerstoffhaltigen Substrate absenken können und somit eine Hydrolyse ermöglichen.<sup>[2]</sup>

Eine Oxidation bzw. Reduktion eines Substrates kann durch Zwei-Elektronen-Redoxsysteme erfolgen (Oxidoreduktasen). Zusätzlich können dabei gleichzeitig einzelne Atome oder Atomgruppen addiert werden, wie die sehr oft vorkommende Addition eines Sauerstoff-Atoms. Die Katalyse dieses wichtigen Reaktionstyps wird beispielsweise durch die Cytochrom-P450-Enzyme bewirkt, wobei Kohlenwasserstoffe an einem Eisen(III)-Zentrum innerhalb einer Porphyrin-Matrix zu Alkoholen oxidiert werden. Der dazu nötige Sauerstoff stammt aus einem O<sub>2</sub>-Molekül. Zusätzlich sind die Cofaktoren NADH bzw. NADPH, Flavine oder Flavoproteine oder die zuvor genannten Eisen-Schwefel-Cluster als Reduktionsmittel in stöchiometrischen Mengen nötig. Das zweikernige Kupfer-Zentrum der Tyrosinase katalysiert im Gegensatz dazu die *ortho*-Hydroxylierung von Phenol-Derivaten mit Sauerstoff ohne weitere Cofaktoren. Durch die Sulfit-Oxidase, welche die Oxidation von Sulfit zu Sulfat an einem Molybdän-Zentrum katalysiert, wird das Sauerstoff-Atom aus einem Wasser-Molekül eingeführt. Die dazu nötigen Elektronen werden durch zwei Cytochrom-c-Moleküle

bereitgestellt. Metalloenzyme sind neben der Addition von Sauerstoff ebenfalls in der Lage, diesen katalytisch zu eliminieren. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Ribonucleotid-Reduktase, die über ein zweikerniges Eisen-Zentrum die Reduktion von Ribonucleotiden zu Desoxyribonucleotiden katalysiert und somit für die Bereitstellung der Bausteine der DNA sorgt. Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit wird durch die Nitrat-Reduktase, dessen aktives Zentrum mit einem Molybdän-Atom ähnlich dem der Sulfit-Oxidase aufgebaut ist, ermöglicht. Eine Addition oder Eliminierung von Wasserstoff wird durch Hydrogenasen katalysiert. Dabei werden zwei Protonen und zwei Elektronen in ein Substrat eingeführt oder aus einem Substrat entfernt. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Alkohol-Dehydrogenase, welche an einem Zink-Zentrum die Umwandlung von Ethanol in Acetaldehyd bewirkt. Die dabei freigesetzten Elektronen dienen zusammen mit einem Proton zur Bildung der energiereichen reduzierten Spezies NADH aus der oxidierten Form NAD<sup>+</sup>.<sup>[1-2]</sup>

Mehr-Elektronen-Redoxsysteme katalysieren Vorgänge, bei denen vier bzw. sechs Elektronen übertragen werden. Eine lebenswichtige Reaktion in diesem Zusammenhang ist die Transformation von O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O bzw. umgekehrt unter Übertragung von vier Elektronen. Die Bildung von Wasser aus Sauerstoff ermöglicht die Cytochrom-c-Oxidase, welche zwei Kupfer- und zwei Eisen-Zentren enthält. Durch die bei dieser Reaktion freigesetzte Energie wird ADP zu ATP phosphoryliert, eine grundlegende Energiequelle für nahezu alle Lebewesen. Im umgekehrten Fall dient der OEC des Photosystems II der Photosynthese zur Katalyse der Umwandlung von Wasser zu Sauerstoff. Innerhalb des OEC sind im aktiven Zentrum vier Mangan-Atome enthalten, die mit der absorbierten Lichtenergie für die thermodynamisch ungünstige Bildung von Sauerstoff aus Wasser sorgen. Die Übertragung von sechs Elektronen wird beispielsweise durch die Nitrogenase ermöglicht, dessen außergewöhnliches Potential in der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak liegt. Dabei werden die benötigten Elektronen mit Hilfe eines in einem Protein eingebetteten [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Clusters und dem Energielieferanten ATP bereitgestellt. Diese Elektronen werden durch mehrere andere Eisen-Schwefel-Cluster innerhalb eines zweiten Proteins auf das eigentliche Reaktionszentrum, welches aus einem Cluster aus einem Molybdän-, sieben Eisen- und mehreren Schwefel-Atomen und einem zentralen C<sup>4</sup>-Ion<sup>[6]</sup> besteht (**Abb. 1-3**), übertragen.<sup>[1-2]</sup>



**Abb. 1-3:** Molybdän-Eisen-Cluster mit zentralem C<sup>4</sup>-Ion der Nitrogenase.<sup>[1, 6]</sup>

Die bisher vorgestellten Systeme bewirken eine Änderung des Oxidationszustandes des Substrates. Ist dies nicht der Fall, liegt eine Umlagerungs-Reaktion vor, die ebenfalls durch Metalloenzyme katalysiert werden kann. Dieser Reaktionstyp wird zum Beispiel von der Aconitase ermöglicht, wobei die Umlagerung von Citrat in Isocitrat im Citronensäure-Zyklus über Aconitat als Zwischenprodukt erfolgt. Im aktiven Zentrum dieses Enzyms liegt ein  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster vor, der für Elektronenübertragungsproteine typisch ist, jedoch in diesem Fall bemerkenswerterweise keinen Redox-Vorgang katalysiert.<sup>[2]</sup>

**Tab. 1-1:** Auswahl biologisch essentieller Metalle und ihrer Aufgaben und Enzyme.<sup>[2]</sup>

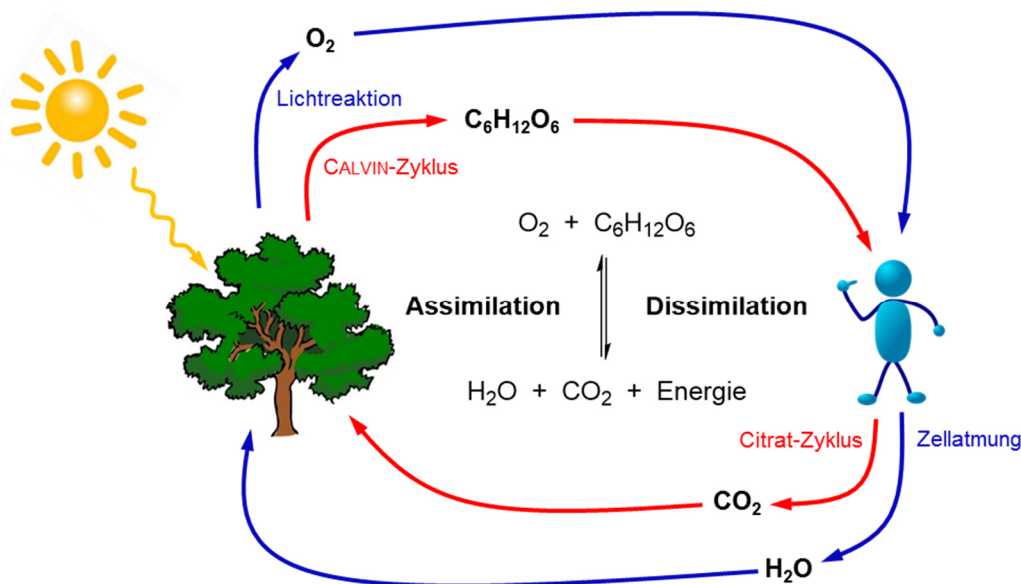
Metall	Enzym / Aufgabe
Magnesium	Hydrolase, Isomerase
Vanadium	Oxidase, Stickstoff-Metabolismus
Molybdän	Oxidase, Stickstoff-Metabolismus, Oxo-Transfer
Mangan	Oxidase, Photosynthese
Eisen	Oxidase, Sauerstoff-Transport und -Speicherung, Stickstoff-Metabolismus, Elektronentransfer
Nickel	Hydrogenase, Hydrolase
Kupfer	Oxidase, Sauerstofftransport, Elektronentransfer
Zink	Hydrolase

Durch das außerordentliche Spektrum der von Metalloproteinen erfüllten Aufgaben wird deutlich, dass der Vielfalt der von der Natur eingesetzten Metallionen für biologische Funktionen nahezu keine Grenzen gesetzt sind. In **Tab. 1-1** sind einige dieser Metalle aufgelistet, welche für biologische Prozesse essentiell sind.<sup>[2]</sup>

### 1.3 Der biologische Kreislauf des Sauerstoffs

Sauerstoff ist das häufigste Element der Erde (ca. 32 Gew.-%) und ermöglicht mit einem Anteil von 48.9 Gew.-% im molekularen Zustand und in Form von anorganischen und organischen Verbindungen den Aufbau der Biosphäre. Damit bildet er nahezu die Hälfte der Gewichtsmenge aller am Aufbau der lebensfähigen Zone der Erde beteiligten Elemente. Somit liegt nahe, dass Sauerstoff zur Entwicklung und Weiterentwicklung von Leben auf

der Erde unverzichtbar ist. Dabei kommt er in vielfältigen Verbindungen, wie Zuckern, Fetten oder Proteinen vor. Eine herausragende Rolle nimmt jedoch der elementare Sauerstoff ein, welcher für verschiedene bio- und geochemische Kreisläufe und Verbrennungsprozesse nötig ist. Die Atmosphäre besteht im trockenen Zustand zu 20.95 Vol.-% aus elementarem Sauerstoff, welcher im Laufe der Evolution entstanden ist und diese entscheidend vorangetrieben hat. Erst durch die Entstehung der sauerstoffhaltigen Atmosphäre wurde das Leben außerhalb des Wassers ermöglicht. Der Sauerstoff-Aufnahmeprozess und dessen Verstoffwechselung von Organismen wird als Atmung bzw. Zellatmung bezeichnet. Zusätzliche sauerstoffverbrauchende Prozesse sind die Verwesung und Vermo- derung von biologisch aufgebauten Strukturen, die moderne Verbrennung von Kohle und Kohlenwasserstoffen zur Energieerzeugung und die Bildung von Ozon. Zur konstanten Auf- rechterhaltung der lebensfähigen Erdatmosphäre ist ein Sauerstoff-produzierender Vor- gang äußerst wichtig. Die Photosynthese der Pflanzen erfüllt diese Anforderung in erstaun- lichem Maße, wobei durch Aufnahme von Lichtenergie Wasser und Kohlendioxid in Sauer- stoff und Kohlenhydrate umgewandelt werden. Dieser Assimilation wirken die Prozesse der Dissimilation entgegen, die unter Energiegewinnung die Kohlenhydrate zurück zu  $\text{CO}_2$  und Sauerstoff zurück zu Wasser transformieren. Somit ist der Kreislauf des Sauerstoffs eng mit dem Kohlenstoff-Zyklus verknüpft (**Abb. 1-4**).<sup>[7]</sup>



**Abb. 1-4:** Sauerstoff-Kreislauf (blau) im Verbund mit Kohlenstoff-Kreislauf (rot) am Beispiel der Glucose.

### 1.3.1 Photosynthese – Produktion von $\text{O}_2$

Die Photosynthese dient phototrophen Organismen zur Energiegewinnung und zum Aufbau von komplexeren Molekülen unter der Verwendung von Licht als Energiequelle. Sie wird in

Licht- und Dunkelreaktion unterschieden. Die Lichtreaktion ermöglicht die Spaltung von Wasser in Sauerstoff und die damit verbundene Produktion von ATP als Energiespeicher und NADPH als Redoxäquivalent. Innerhalb der Dunkelreaktion, welche auch als CALVIN-Zyklus bezeichnet wird, erfolgt der Aufbau von Kohlenhydraten mittels der durch die Lichtreaktion bereitgestellten Energie- und Elektronenüberträger ATP und NADPH. Die Produktion von Sauerstoff findet somit ausschließlich in der Lichtreaktion durch Oxidation von Wasser statt.<sup>[8]</sup>

Beide Reaktionen laufen innerhalb der Chloroplasten ab, welche sich im Innern der einzelnen Zellen befinden und durch eine Membran vom Rest der Zelle getrennt sind. Das Stroma bildet in den Chloroplasten die Matrix für weitere von einer Membran abgeschlossene Räume, die als Thylakoide bezeichnet werden. In der Thylakoidmembran sind die einzelnen Komplexe der Lichtreaktion lokalisiert. Dazu zählen lichtsammelnde Proteine, Elektronentransfer-Ketten, der OEC, die NADP<sup>+</sup>-Reduktase und die ATP-Synthase. Diese einzelnen Komplexe können in zwei Sub-Systeme, die Photosysteme I und II (PS I und PS II), und in die ATP-Synthase gegliedert werden (**Abb. 1-5**).<sup>[1, 8]</sup>

Die Lichtsammelkomplexe (light-harvesting complex, LHC) in beiden Photosystemen bestehen aus sehr vielen Chlorophyll-Molekülen, die die Lichtenergie sammeln und gebündelt auf ein spezielles Chlorophyll übertragen und damit in einen angeregten Zustand überführen. Im Falle des PS I überträgt das Chlorophyll P700 aus seinem angeregten Zustand dann ein Elektron auf ein Akzeptor-Chlorophyll A<sub>0</sub>, wobei P700<sup>+</sup> und A<sub>0</sub><sup>-</sup> erhalten werden. Anschließend wird das Elektron von A<sub>0</sub><sup>-</sup> auf ein weiteres Chlorophyll A<sub>1</sub> und von dort über mehrere [FeS]-Cluster zum Ferredoxin (FD) transferiert. Zwei dieser Ferredoxine dienen der NADP<sup>+</sup>-Reduktase schließlich zur Reduktion von einem Molekül NADP<sup>+</sup> zu NADPH an der Außenseite der Thylakoide.<sup>[1, 8]</sup>

Damit das Photosystem I erneut in der Lage ist weitere NADPH-Redoxäquivalente zu synthetisieren, muss P700<sup>+</sup> zurück in seinen Ausgangszustand P700 überführt werden. Die dazu nötigen Elektronen werden durch das Photosystem II (PS II) bereitgestellt. Im Falle des PS II wird das Chlorophyll P680 durch die übertragene Energie der Lichtsammelkomplexe angeregt, wodurch ein Elektron auf Pheophytin (PH) übertragen werden kann und P680<sup>+</sup> und PH<sup>-</sup> entsteht. Anschließend erfolgt ein Ein-Elektronen-Transfer von PH<sup>-</sup> zu einem Plastochinon (PQ), wobei ein radikales Semichinon-Zwischenprodukt erhalten wird. Durch eine weitere Reduktion mit einem zweiten PH<sup>-</sup> wird das vollständig reduzierte Plastochinol PQH<sub>2</sub> erhalten. Bei jedem dieser Reduktionsschritte wird von PQ ein Proton aus dem Stroma aufgenommen. Das reduzierte PQH<sub>2</sub> wird in die Membran freigesetzt und kann sich

zwischen den Lipiddoppelschichten durch Diffusion bewegen. Am Cytochrom-*bf*-Komplex wird es zurück zu PQ oxidiert. Dabei werden die Elektronen schrittweise über Elektronentransportketten auf jeweils ein Plastocyanin (PC) und ein oxidiertes Plastochinon transferiert. Ein zweites PQH<sub>2</sub> überträgt ebenfalls zwei Elektronen, so dass zwei reduzierte PC und ein PQH<sub>2</sub> erhalten werden. Die Plastocyanin-Reduktion (Reduktion des zentralen Cu(II) zu Cu(I)) erfolgt an der inneren Membranseite während die Protonen des Plastochinols an das Lumen im Thylakoid abgegeben werden. Das reduzierte PC diffundiert anschließend durch das Lumen zum PS I, wo es für die Reduktion von P700<sup>+</sup> zu P700 sorgt und selbst reoxidiert wird.<sup>[1, 8]</sup>

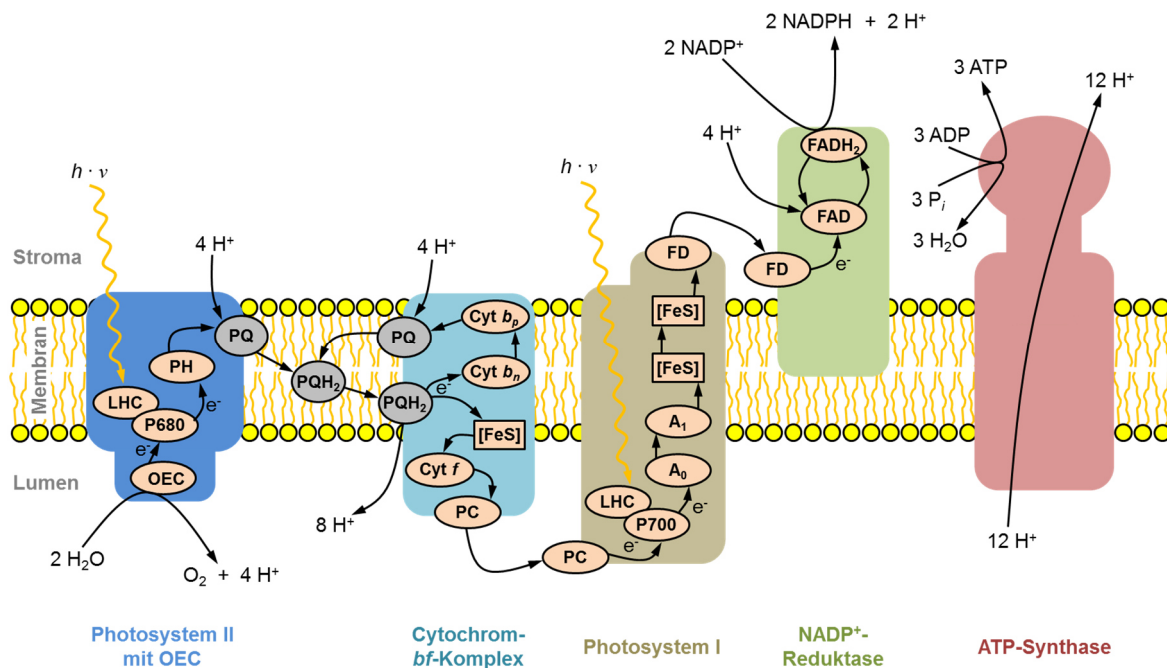


Abb. 1-5: Prozesse der Lichtreaktion der Photosynthese.<sup>[1, 8]</sup>

Ähnlich dem P700<sup>+</sup> muss auch das P680<sup>+</sup> wieder reduziert werden, um weitere Elektronen bereit stellen zu können. Dies wird durch die Oxidation von Wasser ermöglicht, welche am OEC abläuft. Dabei koordiniert Wasser an den zentralen Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>-Cluster, welcher nachfolgend schrittweise unter der Abgabe von Elektronen und Protonen oxidiert wird. Schließlich erfolgt eine Rückreduktion durch Aufnahme der Elektronen der verbliebenen Sauerstoff-Atome des Mangan-Clusters, wodurch elementarer Sauerstoff freigesetzt wird. Die abgegebenen Elektronen der Oxidationen des Mangan-Clusters in diesem als KOK-Zyklus bezeichneten Kreislauf dienen zur Reduktion von P680<sup>+</sup>, wobei die schrittweise Abgabe eines Elektrons jeweils durch ein oxidiertes P680 initiiert wird.<sup>[1, 8]</sup>

Zusammen mit den Protonen der PQH<sub>2</sub>-Oxidation sorgen die durch die Wasser-Oxidation im Lumen freigesetzten Protonen für einen starken Protonengradienten zwischen Stroma

und Lumen, welcher durch die NADPH-Synthese im PS I aufgrund des Verbrauchs von Protonen im Stroma weiter verstärkt wird. Damit liegt im Lumen ein pH-Wert von ca. 4 vor, was einem Gradienten zum Stroma von ungefähr 3.5 Einheiten entspricht. Durch diesen starken Gradienten wird eine ATP-Synthase angetrieben, die durch den Transport von Protonen vom Lumen ins Stroma aus ADP den Energiespeicher ATP synthetisiert. Damit werden die ablaufenden Vorgänge der Lichtreaktion komplettiert, wobei  $O_2$  als eine Art Abfallprodukt abgegeben wird.<sup>[1, 8]</sup>

### 1.3.2 Zellatmung – Verbrauch von $O_2$

Im Vergleich zur Photosynthese dient die Zellatmung den Zellen aerober Lebewesen zur Energiegewinnung. Dabei zeigt sich die Verwandtschaft der beiden gegensätzlichen Prozesse, die von der Natur mit faszinierender Genauigkeit erreicht wird. Die Zellatmung ermöglicht ebenfalls die Produktion von ATP als Energiespeicher, wobei  $O_2$  als abschließender Elektronenakzeptor fungiert und Wasser gebildet wird. Als Redoxäquivalente dienen in diesem Fall NADH und  $FADH_2$ , welche innerhalb des Citrat-Zyklus bereitgestellt werden. Die dem Organismus zugeführten Nährstoffe in Form von Kohlenhydraten, Eiweißen und Fetten werden durch verschiedene Abbaumechanismen vorbereitet und abschließend im Citrat-Zyklus zu  $CO_2$ , NADH,  $FADH_2$  und GTP, einem weiteren Energiespeicher, umgesetzt. Der Verbrauch von Sauerstoff findet somit ausschließlich in der Zellatmung durch Reduktion von  $O_2$  zu Wasser statt.<sup>[7-9]</sup>

Diese Reaktionen laufen in den Mitochondrien ab, welche sich im Innern der einzelnen Zellen befinden und durch eine Membran vom Rest der Zelle getrennt sind. Innerhalb der Mitochondrien ist eine weitere Membran vorhanden, die aufgrund einer Vielzahl an Falten und Einstülpungen eine wesentlich höhere Oberfläche als die äußere Membran besitzt und damit ein wesentlich höheres Raumangebot für Reaktionen liefert. Zwischen beiden Membranen liegt der Intermembranraum, der für die ablaufenden Prozesse von entscheidender Bedeutung ist. Die innere Membran umschließt die Matrix, in der der Citrat-Zyklus abläuft, und beheimatet die einzelnen Komplexe der Atmungskette. Dazu zählen verschiedene Reduktasen, die Cytochrom-c-Oxidase und die ATP-Synthase (**Abb. 1-6**).<sup>[9-10]</sup>

In Komplex I, der NADH-UQ-Oxidoreduktase, wird NADH gebunden und zu  $NAD^+$  oxidiert. Dabei werden zwei Elektronen auf ein Flavinmononucleotid (FMN) übertragen, welches anschließend die Elektronen über mehrere [FeS]-Cluster zu einem Ubichinon (UQ) transferiert. Durch zusätzliche Aufnahme von zwei Protonen aus der Matrix wird Ubichinol erhalten ( $UQH_2$ ). Diese Reaktionsabfolge bewirkt eine konformationelle Änderung des gesamten

Enzyms, wodurch vier Protonen aus der Matrix durch die Membran in den Intermembranraum transportiert werden. Das reduzierte UQH<sub>2</sub> wird in die Membran freigesetzt und kann sich, wie auch UQ, zwischen den Lipiddoppelschichten aufgrund der hydrophoben Anteile des Moleküls durch Diffusion bewegen.<sup>[10]</sup>

Die Succinat-UQ-Reduktase bildet Komplex II der Atmungskette und stellt eine direkte Anbindung an den Citrat-Zyklus dar. Innerhalb dieses Zyklus liefert die Succinat-Dehydrogenase durch Oxidation von Succinat zu Fumarat FADH<sub>2</sub>. Da dieses Enzym direkter Bestandteil des zweiten Komplexes ist, gibt das aus FAD gebildete FADH<sub>2</sub> unmittelbar die zuvor aufgenommenen zwei Elektronen und zwei Protonen wieder ab. Die Elektronen werden ebenfalls über [FeS]-Cluster zu einem UQ übertragen, aus dem durch die Aufnahme der von FADH<sub>2</sub> abgegebenen Protonen wiederum UQH<sub>2</sub> entsteht. Im Gegensatz zu Komplex I befördert Komplex II keine Protonen durch die Membran.<sup>[10]</sup>

Das UQH<sub>2</sub> aus den Komplexen I und II diffundiert im weiteren Verlauf zur UQ-Cytochrom-c-Oxidoreduktase, dem dritten Komplex der Atmungskette. Die Aufgabe dieses Enzyms ist es Elektronen von den Zwei-Elektronen-Überträgern UQH<sub>2</sub> auf die Ein-Elektronen-Überträger Cytochrom c (Cyt c) zu transferieren, was über eine komplizierte Reaktionsabfolge erreicht wird. Zunächst bindet ein Molekül UQH<sub>2</sub> an die UQ-Cytochrom-c-Oxidoreduktase und gibt seine beiden Elektronen und Protonen ab. Die Elektronen werden zu unterschiedlichen Zielorten transferiert, während die Protonen in den Intermembranraum abgegeben werden. Dadurch wird UQH<sub>2</sub> zurück zu UQ oxidiert, welches dann die Bindungsstelle am Enzym verlässt und zurück in die Membran diffundiert. Währenddessen fließt ein Elektron zu einem RIESKE-[2Fe-2S]-Cluster, der im Vergleich zu den herkömmlichen durch vier Cysteinreste koordinierten [FeS]-Clustern durch zwei Cystein- und zwei Histidinreste koordiniert ist. Daher weist das RIESKE-Zentrum ein hohes Redoxpotential auf und ermöglicht damit die Elektronenaufnahme. Von diesem Cluster erfolgt die Elektronenweitergabe zu Cytochrom c<sub>1</sub> (Cyt c<sub>1</sub>), einem Elektronenübertragungsprotein, das eine Häm-Gruppe enthält. Diese zentrale Gruppe besteht aus einem Eisen-Atom in einer Porphyrin-Matrix, welches durch den Elektronentransfer reversibel von Fe(III) in Fe(II) überführt wird. Anschließend wird das Elektron von Cyt c<sub>1</sub> zum eigentlichen Elektronenakzeptor Cyt c weitergegeben, wobei ebenfalls ein zentrales Fe(III)-Ion innerhalb einer Häm-Gruppe reduziert wird. Das erhaltene reduzierte Cyt c wird in den Intermembranraum freigesetzt und kann durch seine gute Wasserlöslichkeit frei durch diesen diffundieren. Zwei weitere Cytochrome (Cyt b<sub>L</sub> und Cyt b<sub>H</sub>) transportieren das zweite Elektron, ebenfalls durch Reduktion und Oxidation von Eisen-Ionen im Zentrum einer Häm-Gruppe, zu einem an einer weiteren Bindungsstelle gebundenem UQ. Dieses UQ wird zum Semichinon-Radikalanion reduziert und verbleibt vorerst an der Bin-



dungsstelle. Ein weiteres Molekül UQH<sub>2</sub> bindet an der ersten Bindungsstelle und reagiert analog zum ersten Molekül, wobei ein weiteres Cyt c reduziert wird und weitere zwei Protonen in den Intermembranraum abgegeben werden. Das zweite Elektron dieses zweiten Moleküls UQH<sub>2</sub> reduziert das Semichinon-Radikalanion. Unter Aufnahme von zwei Protonen aus der Matrix wird an der zweiten Bindungsstelle ein UQH<sub>2</sub> gebildet, dass anschließend in die Membran abgegeben wird. Damit ist ein Zyklus der UQ-Cytochrom-c-Oxidoreduktase abgeschlossen, bei dem zwei UQH<sub>2</sub>-Moleküle zu UQ oxidiert und zwei Cyt c und ein UQ zu UQH<sub>2</sub> reduziert werden. Diese Reaktionsabfolge über die verschiedenen Cytochrome ist nur aufgrund einer unterschiedlichen Elektronenaffinität der Häm-Gruppen durch die leicht unterschiedliche Polypeptid-Umgebung möglich.<sup>[10]</sup>

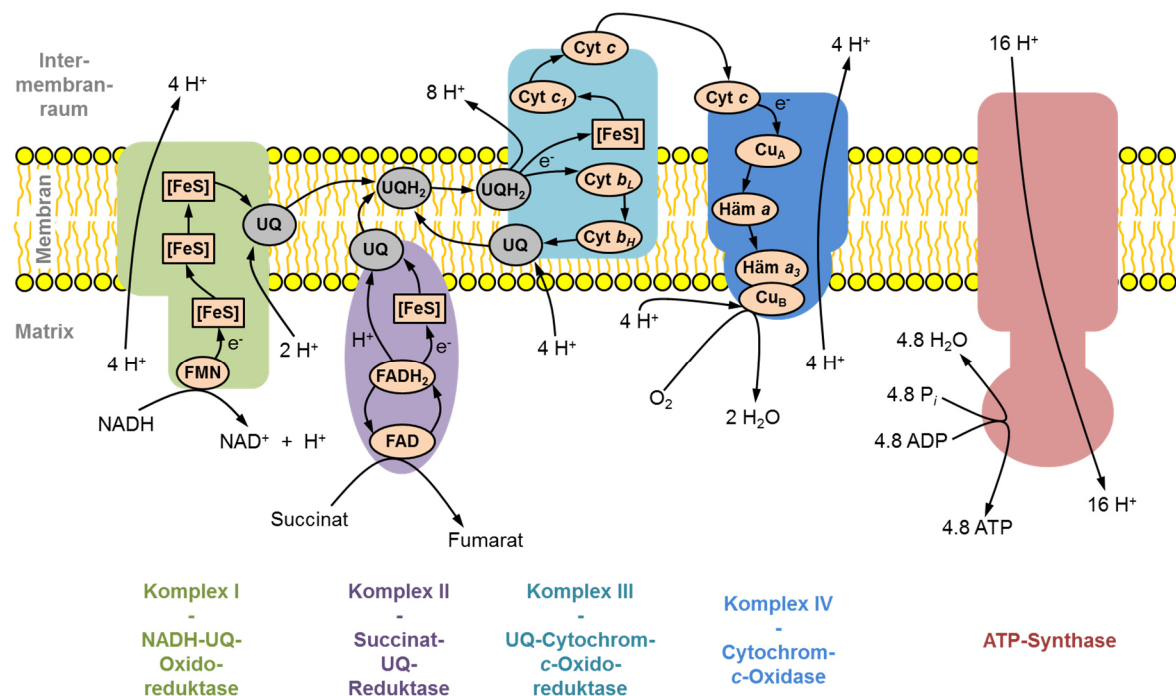
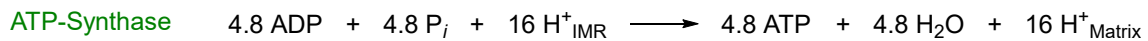
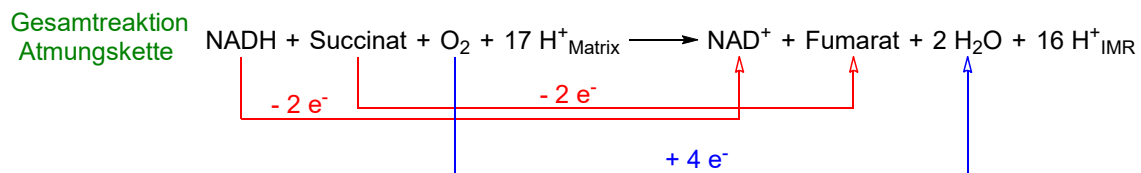
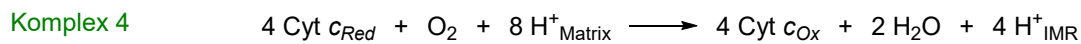
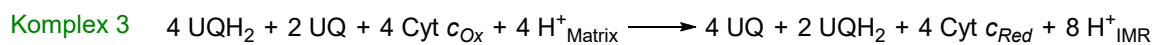
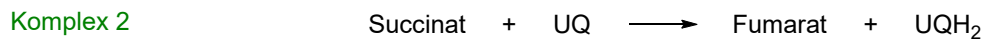
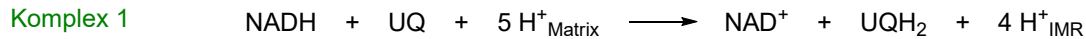


Abb. 1-6: Prozesse der Zellatmung.<sup>[9-10]</sup>

Die reduzierten Cyt c diffundieren zur Cytochrom-c-Oxidase und werden dort zurück in die oxidierte Form überführt. Der genaue Aufbau und die ablaufenden Prozesse dieses vierten Komplexes der Atmungskette werden im nachfolgenden Kapitel (Kap. 1.4) aufgrund der Bedeutung für diese Arbeit gesondert beschrieben. Die von Cyt c abgegebenen Elektronen werden über das Cu<sub>A</sub>- und das Häm a-Zentrum zum eigentlichen Reaktionszentrum Häm a<sub>3</sub>-Cu<sub>B</sub> transferiert. An diesem binuklearen Zentrum bindet elementarer Sauerstoff, der durch vier Elektronen von vier Cyt c zu zwei Molekülen Wasser reduziert wird. Dabei werden vier Protonen aus der Matrix aufgenommen und vier weitere Protonen durch die Membran in den Intermembranraum gepumpt. Der elementare Sauerstoff, welcher über die At-

mung aufgenommen wurde, gelangt über verschiedene Transportmechanismen zu den Mitochondrien. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser (2.75 mL in 1 L Wasser bei 25 °C) wird dieser von löslichen Proteinen (vgl. Kap. 1.2) zunächst gebunden und zu den Zellen transportiert. Nach der Abgabe erfolgt eine Diffusion des Sauerstoffs durch die Zellmembranen zur Cytochrom-c-Oxidase, wo er als finaler Elektronenakzeptor dient.<sup>[8-10]</sup>



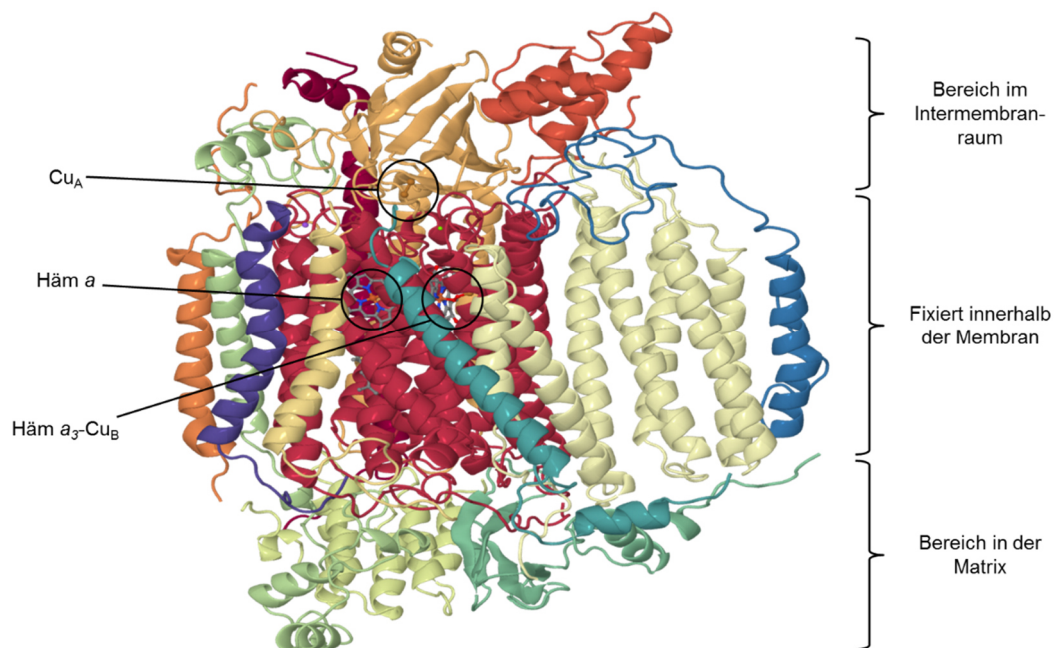
**Abb. 1-7:** Überblick über die ablaufenden Reaktionen der Zellatmung.<sup>[10]</sup>

Durch die verschiedenen ablaufenden Reaktionen (**Abb. 1-7**) der Atmungskette wird eine erhebliche Menge Energie gewonnen, die zum Transport von Protonen durch die Membran in den Intermembranraum (IMR) verwendet wird. Zusätzlich werden einige Protonen aus der Matrix durch die Reaktionen chemisch gebunden und anschließend teilweise in den Intermembranraum abgegeben. Insgesamt werden formal pro reduziertem Sauerstoff-Molekül 20 Protonen aus der Matrix entfernt, von denen 16 in den Intermembranraum gelangen. Die restlichen vier Protonen werden in Form von Wasser abgegeben, was bei einem erwachsenen Menschen etwa 300 mL pro Tag ausmacht. Dazu werden ca. 90 % des aufgenommenen Sauerstoffs durch die Cytochrom-c-Oxidase umgesetzt. Der Protonengradient zwischen Matrix und Intermembranraum beträgt 1.4 pH-Einheiten und treibt eine ATP-Synthase an, die durch den Rücktransport der Protonen in die Matrix Energie gewinnt und damit aus ADP den Energiespeicher ATP synthetisiert. Dabei werden pro ATP-Molekül 3.333 Protonen zurück in die Matrix gepumpt. Somit werden pro umgesetztem O<sub>2</sub> bei vollständigem Umsatz 4.8 Moleküle ATP erhalten. Diese Mengen an ATP sind essentiell für den Menschen, der bei 70 kg Körpergewicht ohne Anstrengung ungefähr 8400 kJ pro Tag

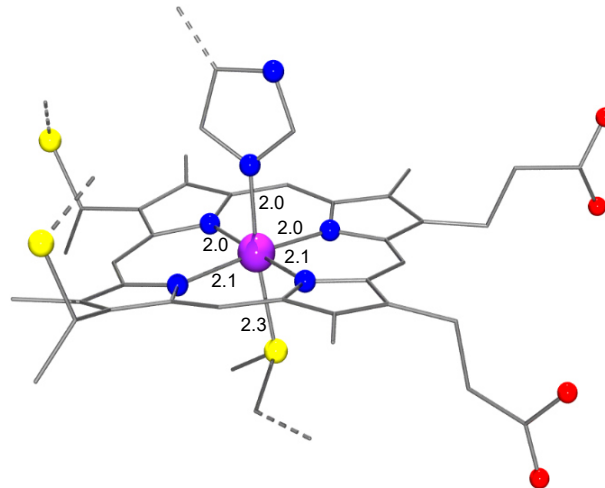
an Energie benötigt, was 83 kg ATP entspricht. Da der menschliche Körper lediglich ca. 250 g ATP enthält, wird jedes ATP-Molekül etwa 300 Mal pro Tag aus ADP regeneriert. Damit wird die von den Pflanzen gespeicherte Lichtenergie in Form von Biomasse und Sauerstoff durch sehr ähnliche Mechanismen im Vergleich zu deren Speicherung wieder freigesetzt und nutzbar gemacht.<sup>[9-10]</sup>

## 1.4 Cytochrom-c-Oxidase

Als terminales Enzym der Atmungskette (vgl. Kap. 1.3.2) katalysiert die Cytochrom-c-Oxidase die Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser und ist damit das Pendant zum OEC der Photosynthese (vgl. Kap. 1.3.1). Sie wird aus bis zu 13 Untereinheiten zusammengesetzt, wobei die Subunits I und II die prosthetischen Gruppen enthalten, und liegt in den meisten Fällen als Dimer vor. Strukturuntersuchungen von YOSHIKAWA *et al.*<sup>[11]</sup> an kristalliner Cytochrom-c-Oxidase, welche aus Rinderherz-Mitochondrien gewonnen wurde, lieferten 1998 die in **Abb. 1-8** dargestellte Struktur. Das zentrale, in rot dargestellte Segment (Subunit I) ist die größte Untereinheit und beheimatet die Zentren Häm *a* und Häm  $a_3$ -Cu<sub>B</sub>. Dieser Bereich ist vollständig innerhalb der Membran lokalisiert. Subunit II (hell-orange) enthält das Cu<sub>A</sub>-Zentrum und befindet sich im Gegensatz zu Subunit I zum größten Teil im Intermembranraum, wodurch die Elektronenaufnahme von Cytochrom *c* ermöglicht wird. Zusätzlich sind im gesamten Enzym jeweils ein Zink(II)- und Magnesium(II)-Ion enthalten, die nicht an den ablaufenden Redox-Reaktionen beteiligt sind.<sup>[1, 10a, 11]</sup>



**Abb. 1-8:** Struktur der Cytochrom-c-Oxidase aus Rinderherz-Mitochondrien (Abbildung nach 2OCC.pdb).<sup>[11]</sup>

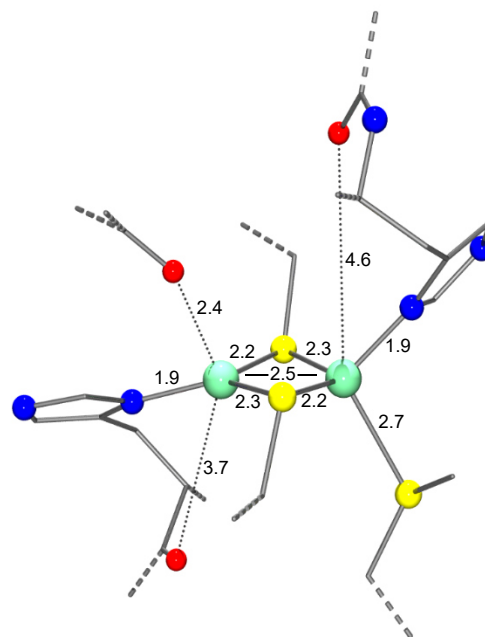


**Abb. 1-9:** Aktives Zentrum des Cytochrom-c aus Thunfischherz-Mitochondrien nach 3CYT.pdb<sup>[12]</sup>  
(Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix).

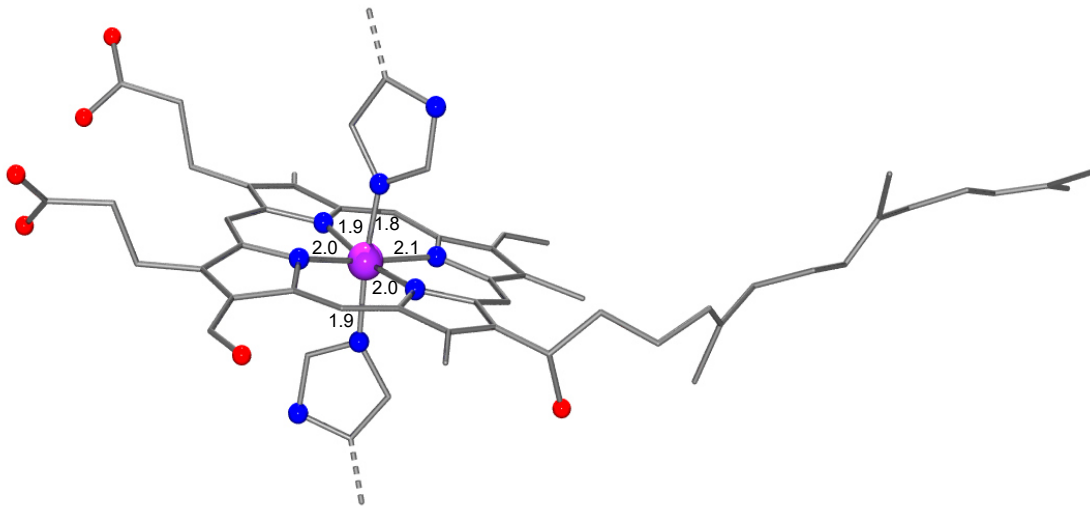
Im ersten Reaktionsschritt der Cytochrom-c-Oxidase liefert Cytochrom-c ein Elektron, das vom  $\text{Cu}_A$ -Zentrum aufgenommen wird. Cytochrom-c fungiert in diesem Fall als Elektronencarrier (vgl. Kap. 1.3.2), der sich vor mehr als 1.5 Milliarden Jahren entwickelt und seitdem kaum verändert hat. Daher ist dieses Protein sowohl in pflanzlichen als auch in tierischen Zellen zu finden. Im Zentrum des Cytochrom-c befindet sich ein  $\text{Fe(III)}$ -Ion, welches von einer Porphyrin-Einheit umgeben ist (**Abb. 1-9**). Durch ein Histidin- und ein Methionin-Rest in den axialen Positionen wird die oktaedrische Koordination des zentralen Eisen-Atoms komplettiert. Diese Struktur ermöglicht einen effektiven Elektronentransport, wobei durch Elektronenaufnahme das zentrale  $\text{Fe(III)}$  in  $\text{Fe(II)}$  übergeht und eine minimale Strukturänderung erfolgt. Nach Elektronenübergabe an das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum wird die oxidierte Spezies zurückgebildet.<sup>[10a, 12]</sup>

Das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum ist ein sehr effizientes Elektronentransfer-Zentrum, das zusätzlich zur Cytochrom-c-Oxidase auch in der  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktase vorkommt. Als Elektronensenke nimmt es Elektronen vom Cytochrom c auf und transferiert diese direkt weiter zu Häm a. Diese spezielle Funktion wird durch die einzigartige Struktur des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums (**Abb. 1-10**) ermöglicht. Es besteht aus zwei Kupfer-Atomen, die von Stickstoff- bzw. Schwefel-Donorliganden umgeben sind. Beide Cu sind über zwei  $\mu^2$ -Thiolat-Brücken aus Cystein-Resten miteinander verknüpft, wodurch eine nahezu planare, rhombische  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Einheit entsteht. Die Kupfer-Atome werden jeweils durch einen Histidin-Rest koordiniert. Aufgrund einer zusätzlichen Bindung eines Methionin-Restes an einem der Cu-Ionen resultiert eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Das andere Kupfer-Atom weist keine weiteren Liganden auf, so dass eine trigonal-planare Geometrie vorliegt. Daneben liegen noch Sauerstoff-Donorliganden aus der Aminosäure Glutamat und dem Protein-Backbone in der zweiten Ligandensphäre vor. Dieser strukturelle Aufbau wurde durch mehrere Einkristall-Strukturanalysen und

EXAFS-Messungen bestätigt. Zunächst wurde jedoch 1994 eine direkte Cu-Cu-Bindung ohne verbrückende Thiolat-S-Atome von BLACKBURN *et al.*<sup>[13]</sup> postuliert. Der Nachweis der Verbrückung über die beiden Cystein-Reste konnte als erstes durch HENKEL *et al.*<sup>[14]</sup> im Jahre 1995 erbracht werden. Damit konnte die kontroverse Diskussion über dieses wichtige biologische Prinzip, die eine nicht-verbrückte Form mit direkter Cu-Cu-Bindung favorisiert hatte, beendet werden. Im gleichen Jahr wurden diese EXAFS-Ergebnisse durch zwei parallel publizierte Röntgenstrukturanalysen von MICHEL *et al.*<sup>[15]</sup> und YOSHIKAWA *et al.*<sup>[16]</sup> bestätigt. Durch magnetochemische Messungen mittels EPR- und ENDOR-Spektroskopie und dazu durchgeführte Berechnungen konnte bestätigt werden, dass ein gemischtvalentes System (Class III-System<sup>[17]</sup>) vorliegt.<sup>[18]</sup> Dabei ist ein Elektron über die zentrale Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Einheit vollständig delokalisiert, wobei beide Kupfer-Atome formal im Cu<sup>+1.5</sup>-Zustand vorliegen. Bei der Aufnahme eines Elektrons geht dieses System reversibel in den reduzierten Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Zustand über. Weitere Untersuchungen<sup>[19]</sup> konnten eine direkte  $\sigma$ -Cu-Cu-Bindung nachweisen, was die Delokalisation des Elektrons begünstigt. Dabei variiert die Länge der Bindung zwischen beiden Kupfer-Atomen je nach Herkunft der zugrundeliegenden Cytochrom-*c*-Oxidase und in Abhängigkeit von der Untersuchungsmethode zwischen 2.2 und 2.7 Å.<sup>[13-16, 20]</sup> Der spezielle Aufbau mit delokalisiertem Elektron sorgt für die herausragende Effizienz dieses Elektronentransferzentrums, wobei die strukturelle Reorganisation bei Änderung der Oxidationsstufe minimiert wird. Daher erfolgt bei Elektronenaufnahme bzw. -abgabe nur eine sehr geringe Strukturänderung, wodurch das Elektronentransferzentrum direkt nach Elektronenabgabe zur erneuten Aufnahme bereit ist.<sup>[1, 10a, 11, 21]</sup>

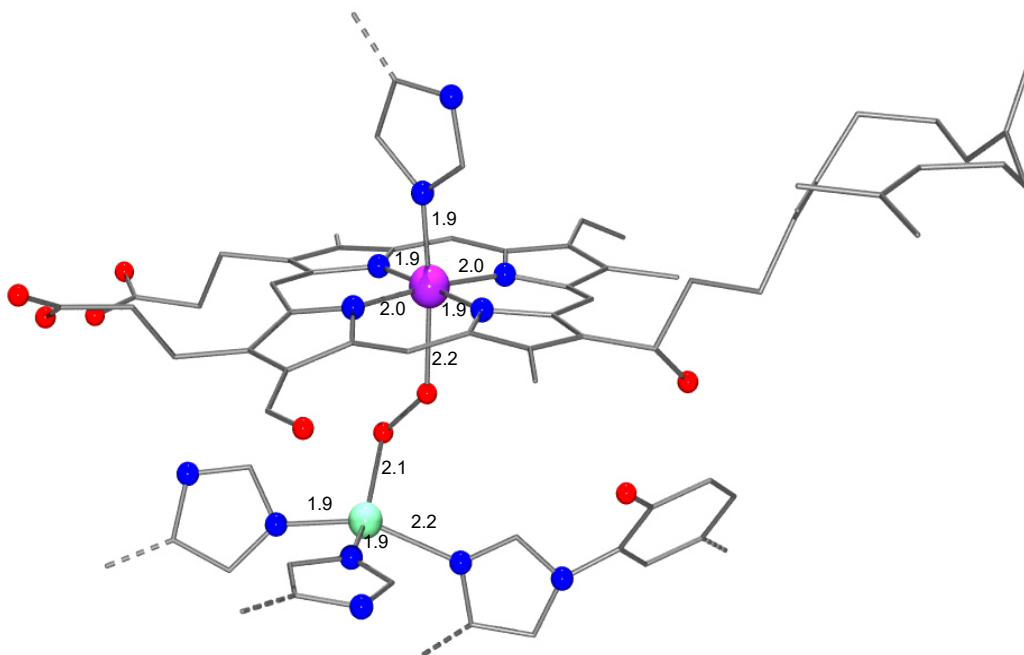


**Abb. 1-10:** Struktur des Cu<sub>A</sub>-Zentrums aus Rinderherz-Mitochondrien nach 2OCC.pdb<sup>[11]</sup>  
(Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix, gepunktete Bindungen: Koordination aus der zweiten Ligandensphäre).



**Abb. 1-11:** Struktur des Häm  $a$ -Zentrums aus Rinderherz-Mitochondrien nach 2OCC.pdb<sup>[11]</sup>  
(Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix).

Häm  $a$  besteht ähnlich wie Cytochrom- $c$  aus einem zentralen Eisen(III)-Ion und einer umgebenden Porphyrin-Matrix (**Abb. 1-11**). Dieses Porphyrin ist aber im Gegensatz zum Cytochrom- $c$  nicht kovalent mit dem Protein verknüpft. Die Anbindung an das Protein erfolgt nur durch zwei Histidin-Reste in den axialen Positionen, was zu einer oktaedrischen Koordination des zentralen Eisen-Atoms führt. Das zentrale low-spin Eisen(III)-Ion geht durch Elektronenaufnahme in den Fe(II)-Zustand über. Aus diesem System wird das Elektron dann auf ein Metall-Atom des binuklearen Häm  $a_3$ -Cu $_B$ -Zentrums transferiert.<sup>[1, 10a, 11]</sup>

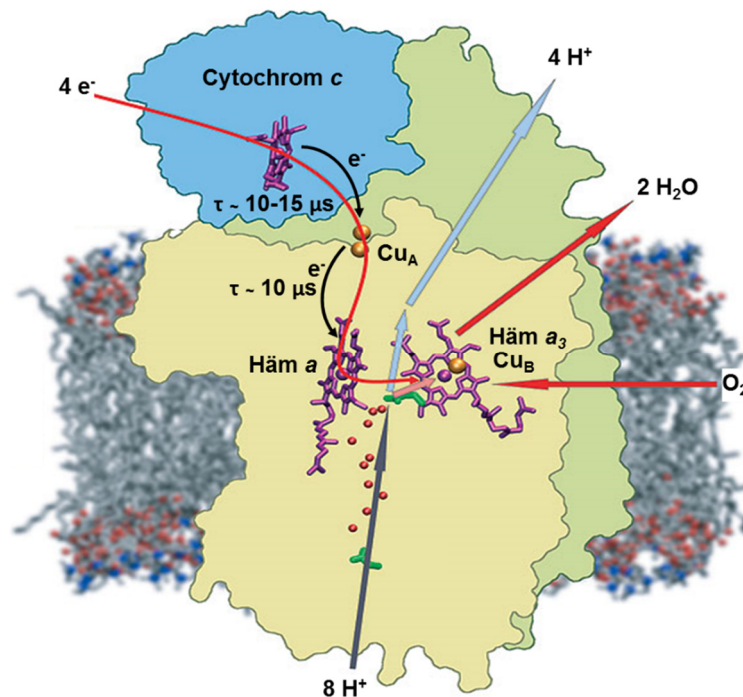


**Abb. 1-12:** Struktur des hetero-binuklearen Häm  $a_3$ -Cu $_B$ -Zentrums mit Peroxidbrücke aus Rinderherz-Mitochondrien nach 2OCC.pdb.<sup>[11]</sup> (Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix).

Das eigentliche Reaktionszentrum, an dem Sauerstoff zu Wasser umgesetzt wird und somit als Endelektronenakzeptor dient, besteht im oxidierten Grundzustand aus einem Cu(II)- und einem high-spin Fe(III)-Ion. Diese beiden Metall-Ionen zeigen eine antiferromagnetische Kopplung bei einem Abstand von weniger als 5 Å zueinander. Das Eisen-Atom ist wie in Häm *a* äquatorial von einem Porphyrin umgeben. In einer axialen Position ist zusätzlich ein Histidin-Rest gebunden, während die andere axiale, dem Kupfer-Atom zugewandte Position zunächst frei bleibt. Drei Histidin-Reste koordinieren das Kupfer-Atom, wobei einer dieser Histidin-Reste durch eine kovalente Bindung an einen Tyrosin-Rest modifiziert ist. Die dem Eisen-Atom zugewandte Koordinationsposition bleibt ebenfalls zunächst frei, so dass zwischen den beiden Metall-Atomen das Substrat koordinieren kann. Dazu wird das System zuerst durch die Aufnahme von zwei nacheinander über Häm *a* gelieferte Elektronen in die vollständig reduzierte Form überführt. Dabei wird Cu(I) und high-spin Fe(II) erhalten, wodurch O<sub>2</sub> zwischen beiden Zentren gebunden werden kann. Durch Übergabe von jeweils einem Elektron von den Metallzentren auf den Sauerstoff wird eine Peroxidbrücke zwischen den beiden Metallen generiert (**Abb. 1-12**). Diese schnelle inner-sphere-Reduktion zum Peroxoliganden wird durch die besondere Struktur des hetero-binuklearen Komplexes hervorgerufen. Anschließend werden über Häm *a* zwei weitere Elektronen geliefert, die in den Komplex eintreten. Unter zusätzlicher Aufnahme von zwei Protonen aus der Matrix wird die O-O-Einfachbindung gespalten und es resultiert die jeweilige Hydroxo-Spezies der Metallzentren Cu(II)-OH und Fe(III)-OH. Dann werden zwei weitere Protonen aus der Matrix aufgenommen und es erfolgt die Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Damit wird der Ausgangszustand des Reaktionszentrums zurückgebildet und der Zyklus kann von vorne beginnen.<sup>[1, 10a, 11, 22]</sup>

Die Elektronen fließen somit vom Cytochrom-*c* über die Zentren Cu<sub>A</sub> und Häm *a* zum hetero-binuklearen Reaktionszentrum Häm *a*<sub>3</sub>-Cu<sub>B</sub> (**Abb. 1-13**). Dieser Elektronenpfad wird aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotentiale der einzelnen Komponenten ermöglicht. Dabei unterscheiden sich die beiden Häme ebenfalls in ihren Potentialen infolge ihrer Lokalisation innerhalb der Cytochrom-*c*-Oxidase. Das Cu<sub>A</sub>-Zentrum liegt etwa 10 Å unterhalb der Oberfläche des Enzyms, was zu einer Gesamtdistanz von dem von Cytochrom *c* übertragenen Elektron von bis zu 15 Å führt. Der Abstand der Zentren Cu<sub>A</sub> und Häm *a* ist mit ca. 21 Å die längste Entfernung für einen Elektronentransfer in diesem Enzym. Die Strecke zwischen Häm *a* und Häm *a*<sub>3</sub> beträgt ungefähr 13 Å und annähernd 16 Å zwischen Häm *a* und Cu<sub>B</sub>. Diese Distanzen können von Elektronen innerhalb der Cytochrom-*c*-Oxidase problemlos in einer Zeit von 10 bis 15 µs überwunden werden. Mit jedem Elektronentransfer ist auch ein Protonentransfer gekoppelt, wobei die Protonen schrittweise durch die Membran transportiert werden. Infolge dieses sukzessive ablaufenden Protonentransfers bleibt

die Ladungsneutralität des Systems bestehen. Daher wird zunächst durch die Aufnahme eines Elektrons ein Proton aus der Matrix in das Enzym aufgenommen. Mit der durch den Elektronentransfer zum Reaktionszentrum erfolgenden strukturellen Änderung, welche besonders um dieses herum stattfindet, kann dieses Proton das Enzym lediglich auf der Seite des Intermembranraums verlassen. Um die Elektroneutralität zu erhalten, wird das zuvor aufgenommene Proton durch eine weitere Protonenaufnahme direkt am Reaktionszentrum herausgedrängt. Somit wird pro aufgenommenem Elektron ein Proton schrittweise durch das Enzym transportiert und ein weiteres zur Bildung von Wasser aufgenommen.<sup>[10a, 11, 22]</sup>



**Abb. 1-13:** Elektronen- und Protonentransfer der Cytochrom-c-Oxidase in den Subunits I (gelb) und II (grün) mit gebundenem Cytochrom-c (blau) (übernommen und modifiziert).<sup>[22]</sup>

### 1.4.1 Störungen der Cytochrom-c-Oxidase

Die Reduktion des idealen Elektronenakzeptors Sauerstoff bringt einige Gefahren mit sich, da insgesamt vier Elektronen übertragen werden müssen. Aus einer unvollendeten Reduktion können sehr bedenkliche Verbindungen resultieren, wie Superoxid (Ein-Elektronenreduktion,  $O_2^-$ ) oder Peroxid (Zwei-Elektronenreduktion,  $O_2^{2-}$ ). Aus diesen reaktiven Verbindungen können weitere für die Zelle gefährliche Produkte (z.B.  $H_2O_2$  oder  $OH^\cdot$ ) generiert werden. Daher ist es von besonderer Bedeutung, dass die Cytochrom-c-Oxidase als Katalysator der Sauerstoff-Reduktion keine unvollständig reduzierten Spezies freilässt. Diese lebensnotwendige Aufgabe wird durch die herausragende Struktur des Reaktionszentrums der Cytochrom-c-Oxidase durch Fixierung des  $O_2$  und seiner Zwischenprodukte zwischen



zwei Metallzentren in ausgezeichnetem Maße erfüllt. Dennoch kann nicht vermieden werden, dass minimale Mengen der reaktiven Sauerstoff-Spezies abgegeben werden. Diese gefährlichen Verbindungen können für einen erheblichen oxidativen Schaden sorgen, dessen Auswirkungen für eine stetig steigende Anzahl an Krankheiten und den Alterungsprozess verantwortlich gemacht werden. Um das Risiko durch reaktive Sauerstoff-Spezies möglichst gering zu halten, besitzt die Zelle ihre eigenen Schutzmechanismen. So fangen die Superoxid-Dismutase Superoxide und die Katalase und Glutathion-Peroxidase Peroxide ab. Zusätzlich wirken die Vitamine E und C als Antioxidantien.<sup>[10a]</sup>

Neben gefährlichen Sauerstoff-Spezies können auch Fehler in der DNA für Fehlfunktionen der Atmungskette verantwortlich sein. Die Erbinformation der Mitochondrien codiert die Subunits I und II der Cytochrom-c-Oxidase, wodurch die Funktionsfähigkeit des Enzyms von einer defektlosen Mitochondrien-DNA abhängt.<sup>[23]</sup>

Die durch Fehlfunktionen der Atmungskette hervorgerufenen degenerativen Krankheiten führen zu mitochondrialen Myopathien (z.B. Mitochondriale Enzephalomyopathie, Infantile mitochondriale Myopathie oder Zidovudine Myopathie), welche darauf beruhen, dass die benötigte Energiemenge nicht zur Verfügung gestellt wird. Dabei kann die Cytochrom-c-Oxidase teilweise oder nahezu vollständig in ihrer Funktion eingeschränkt sein. Infolge dessen werden NADH und Succinat nicht weiter umgesetzt, was eine komplett blockierte Atmungskette hervorruft. Dies bewirkt, dass das innerhalb des Citrat-Zyklus gebildete Lactat nicht weiter abgebaut wird. Daraus folgt eine sehr geringe Menge an produziertem ATP und eine Übersäuerung der Zelle.<sup>[24]</sup>

Eine eingeschränkte Energieproduktion und Übersäuerung der Zelle wirkt sich in erster Linie auf Organe mit hohem Energiebedarf aus, wie beispielsweise Gehirn, Herz, zentrales Nervensystem, das gesamte Muskelsystem, Niere oder Leber. Zusätzlich kann es durch Ansammlung der Säuren zu einer Azidose kommen, die bereits alleine sehr schädigend oder sogar lebensbedrohlich sein kann. Weitere durch mitochondriale Fehlfunktionen hervorgerufene Krankheiten sind Parkinson, Alzheimer, Diabetes, akutes Nierenversagen, das Down-Syndrom oder auch das Leigh-Syndrom.<sup>[10a, 25]</sup>

Eine mitochondriale Dysfunktion lässt sich nur schwer diagnostizieren, da mehrere Organe ohne erkennbaren Zusammenhang befallen und die einzelnen Symptome sehr unterschiedlich sein können. Nach Schätzungen sind von 100 000 Menschen etwa 10 bis 15 von Krankheiten der Mitochondrien betroffen. Zur Therapie werden bislang Cofaktoren oder Vitamine (z.B. C, K, B2) verabreicht oder spezielle Diäten verordnet, die die Menge an Einfachzuckern und Fructose vermindern. Ein allgemeines Behandlungsverfahren ist derzeit

nicht vorhanden, weil die äußerst komplexen Vorgänge in den Mitochondrien bis heute noch nicht vollständig verstanden sind. Daher sind weitere Erkenntnisse und ein tiefergehendes Verständnis der Cytochrom-c-Oxidase und der gesamten Abläufe und Prozesse innerhalb der Mitochondrien unabdingbar.<sup>[10a, 25a]</sup>

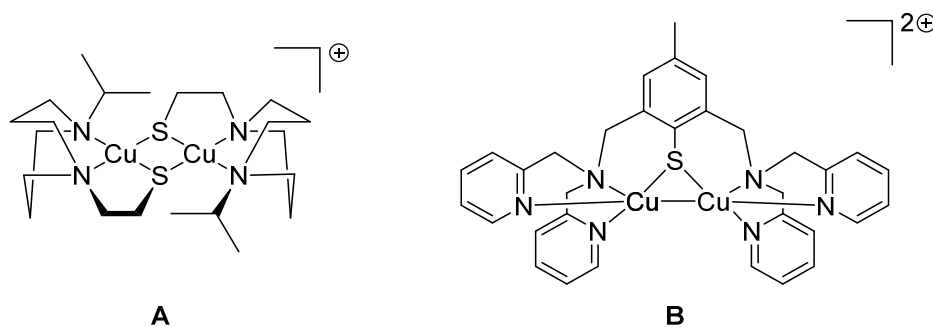
Des Weiteren kann die Cytochrom-c-Oxidase, genauer gesagt das heterobinukleare Reaktionszentrum, durch Cyanid, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoffe und Azide inhibiert werden. Dabei wird die Sauerstoff-Bindungsstelle zwischen den beiden Metallen irreversibel blockiert und die Zellatmung gehemmt.<sup>[10a]</sup>

#### 1.4.2 Modellkomplexe für das Cu<sub>A</sub>-Zentrum

Seit der ersten strukturellen Charakterisierung des Cu<sub>A</sub>-Zentrums (vgl. Kap. 1.4) ist es das Ziel vieler Koordinationschemiker ein entsprechendes biomimetisches Modellsystem zu synthetisieren, um die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieses Kupferzentrums sowie die Elektronentransportwege in der Cytochrom-c-Oxidase im Detail zu verstehen. In der Vergangenheit wurden daher viele Versuche unternommen dieses Ziel zu erreichen, wobei zahlreiche zweikernige thiolatverbrückte Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplexe synthetisiert wurden, die jedoch nicht zur gemischtvalenten Cu<sup>+1.5</sup>Cu<sup>+1.5</sup>-Form oxidiert bzw. reduziert werden konnten.<sup>[26]</sup> Die direkte Synthese eines gemischtvalenten zweikernigen Kupfer-Thiolat-Komplexes ist aus vielen Gründen sehr komplex.<sup>[27]</sup> Dennoch ist es in wenigen Fällen gelungen, in einer direkten Syntheseroute Cu<sub>A</sub>-Modellkomplexe zu synthetisieren.

Der erste Thiolat-Komplex mit dem biologisch relevanten gemischtvalenten Cu<sup>+1.5</sup>Cu<sup>+1.5</sup>-Zustand stammt aus dem Jahre 1996 von TOLMAN *et al.*<sup>[28]</sup> Dieses Modellsystem resultiert aus der Umsetzung eines Diazacyclooctan-Thiolat-Liganden mit Kupfer(II)-triflat [Cu<sup>II</sup>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in der molaren Zusammensetzung 3:2. Das so gewählte Verhältnis ist von entscheidender Bedeutung, da der Überschuss an Thiolat-Ligand durch Oxidation zum Disulfid das enthaltene Cu(II) partiell zu Cu(I) reduziert. Dabei wird der gemischtvalente Komplex mit einem planaren Cu<sub>2</sub>(μ-SR)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Kern und einem mittleren Cu-Cu-Abstand von 2.92 Å erhalten (**Abb. 1-14, A**). Die Kupfer-Atome weisen eine verzerrt trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung auf, wobei die beiden verbrückenden Schwefel-Atome mit einem Stickstoff-Atom eine planare Ebene bilden. Etwas oberhalb dieses trigonalen Plateaus befindet sich das Kupfer-Atom. Somit wird die Geometrie der Cu-Atome aus dem biologischen Vorbild trotz ähnlicher Ligand-Donorfunktionen nicht modellhaft reproduziert. Der Grundzustand des Cu<sub>A</sub>-Zentrums kann von diesem Komplex aber dennoch in Bezug auf Oxidationsstufe und Delokalisierung der Elektronen wiedergegeben werden, so dass die spektrosko-

pischen und magnetochemischen Eigenschaften dem nativen Leitbild sehr ähnlich sind. Eine Reduktion in den  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zustand ist im Gegensatz dazu jedoch aufgrund von Unterschieden in der elektronischen Struktur infolge des abgewandelten Donorsatzes ( $\text{N}_2\text{S}_2$ -Donorsatz), der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie und vor allem des größeren Cu-Cu-Abstandes nur irreversibel möglich. Daher liegt keine direkte  $\sigma$ -Cu-Cu-Bindung vor, wodurch eine Destabilisierung des valenzdelokalisierten Zustandes erfolgt.

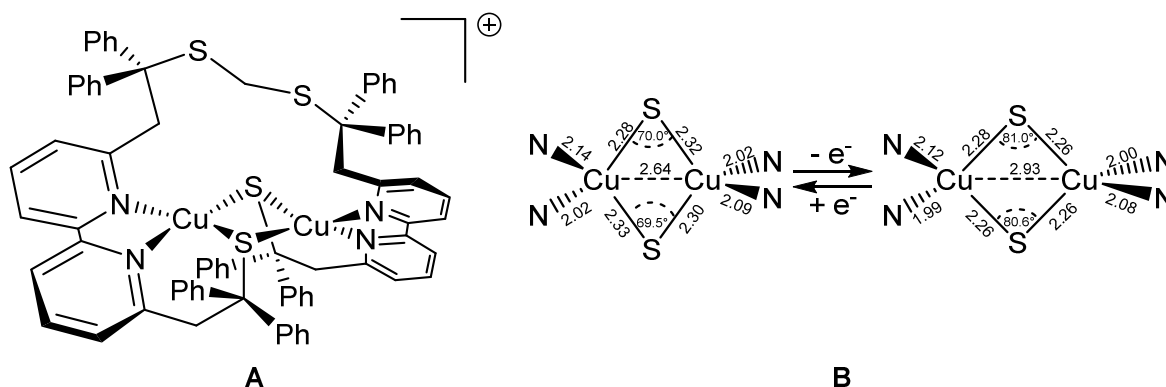


**Abb. 1-14:**  $\text{Cu}_A$ -Modellkomplexe von TOLMAN *et al.*<sup>[28]</sup> (A) und TORELLI *et al.*<sup>[29]</sup> (B).

2010 wurde von TORELLI *et al.*<sup>[29]</sup> das zweite Modellsystem durch eine Reaktion von vier Äquivalenten Kupfer(I)-triflat [ $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ ] mit dem Disulfid des in dem resultierenden Komplex (**Abb. 1-14, B**) vorliegenden Liganden dargestellt. Aufgrund der reduktiven Spaltung der Disulfid-Bindung werden zwei Kupfer-Atome zu  $\text{Cu}^{\text{II}}$  oxidiert, wodurch pro gebildetem Komplex jeweils ein  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und ein  $\text{Cu}^{\text{II}}$  vom Liganden koordiniert werden kann. Die beiden Kupfer-Atome weisen eine zueinander analoge Koordinationsumgebung mit übereinstimmenden Bindungslängen auf (Cu-S 2.18 bzw. 2.19 Å und Cu-N zwischen 1.98 und 2.13 Å). Somit liegt eine im System delokalisierte Ladung und folgerichtig ein gemischtvalenter  $\text{Cu}^{+1.5}\text{Cu}^{+1.5}$ -Zustand vor. Außer dem Cu-Cu-Abstand von 2.58 Å bestehen keine weiteren strukturellen Gemeinsamkeiten mit dem  $\text{Cu}_A$ -System. Es ist jedoch möglich, diesen Komplex durch eine partiell-reversible Oxidation zu  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  bzw. durch eine reversible Reduktion zu  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$  zu überführen.

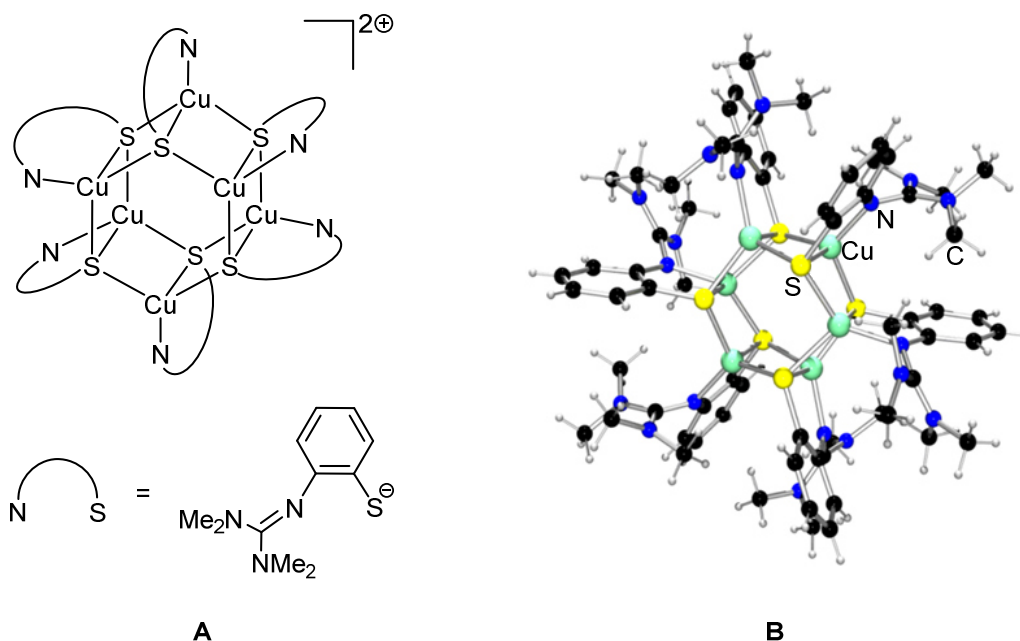
Wenig später folgte im Jahre 2011 der nächste  $\text{Cu}_A$ -Modellkomplex von DUBOC *et al.*<sup>[30]</sup> welcher viele essentielle strukturelle, spektroskopische und funktionelle Eigenschaften des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums wiedergibt. Zur Synthese werden zwei Äquivalente Kupfer(I)-chlorid  $\text{CuCl}$  mit zwei Äquivalenten eines Bis(diphenylethanthiolat)-Bipyridin-Liganden in Dichlormethan umgesetzt, wobei ein Bis-( $\mu$ -Thiolat)-Dikupfer(I)-Komplex (**Abb. 1-15, A**) erhalten wird. Dabei reagiert je eine Thiolat-Funktion von zwei Molekülen des Bis-Thiolats mit Dichlormethan, so dass beide Moleküle im gebildeten Komplex über einen Methylen-Linker miteinander verknüpft sind. Die resultierende  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Form des Komplexes kann reversibel durch ein mildes Oxidationsmittel in den ebenfalls stabilen  $\text{Cu}^{+1.5}\text{Cu}^{+1.5}$ -Zustand überführt werden. In beiden

Oxidationsstufen liegt eine leicht gewinkelte  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Einheit vor, deren Krümmung durch die Oxidation von  $153$  auf  $173^\circ$  abnimmt. Infolge der Elektronenabgabe ändern sich zusätzlich die Bindungslängen und -winkel innerhalb der  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Domäne (**Abb. 1-15, B**). Während die oxidierte Form kürzere Bindungslängen der zentralen  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{N}_4$ -Einheit aufweist, nimmt der Cu-Cu-Abstand jedoch durch Oxidation von  $2.64$  auf  $2.93 \text{ \AA}$  zu. In der oxidierten Form sind die Bindungslängen der beiden Kupfer-Atome zu ihren jeweiligen Bindungspartnern gleich groß, was auf einen gemischtvalenten Aufbau mit delokalisiertem Elektron schließen lässt. Neben der Oxidation in die valenzdelokalisierte Form ( $\text{Cu}^{+1.5}\text{Cu}^{+1.5}$ ) ist eine weitere, quasi-reversible Ein-Elektronen-Oxidation in den  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zustand möglich. Diese Form ist aber, wie auch der analoge Zustand des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums, nicht stabil.



**Abb. 1-15:** Modellsystem von DUBOC *et al.*<sup>[30]</sup> (**A**) und Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und -winkel der zentralen  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Einheit der beiden stabilen Oxidationsstufen (**B**).

Ebenfalls in 2011 wurde der sechskernige gemischtvalente Kupfer-Thiolat-Cluster  $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{NGuaS})]^{2+}$  mit einem zyklischen Kupfer-Schwefel-Gerüst (durchschnittliche Oxidationsstufe des Kupfers  $+1.33$ ) von HENKEL *et al.*<sup>[31]</sup> publiziert (**Abb. 1-16**). Dieser Aufbau besteht aus drei  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Untereinheiten, welche einzeln betrachtet jeweils ein strukturelles Modell für das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum darstellen. Der durchschnittliche Cu-Cu-Abstand innerhalb der  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Rauten beträgt  $2.60 \text{ \AA}$ . Durch Ausbildung von zwei weiteren Cu-S-Bindungen zu jeweils zwei benachbarten Einheiten werden die drei  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Rauten zu einem Gerüst in Form eines Rades verbunden. Die zwei zusätzlichen Schwefel-Donorfunktionen aus den anliegenden Einheiten repräsentieren den Methionin-Rest und eine Carbonyl-Sauerstoff-Funktion aus dem nativen Vorbild  $\text{Cu}_A$ . Abschließend wird das strukturelle Modell für  $\text{Cu}_A$  durch zwei Stickstoff-Donorfunktionen der Guanidin-Einheiten, die die beiden Histidin-Reste repräsentieren, komplettiert. Durch eine elektrochemische Ein-Elektronen-Oxidation kann eine reversible Oxidation auf eine durchschnittliche Oxidationszahl der Kupferatome von  $+1.5$  erfolgen ( $\text{Cu}_3^{\text{I.5}}\text{Cu}_3^{\text{I.5}}$ ), was mit dem oxidierten Zustand des biologischen Vorbilds übereinstimmt. Eine reversible Reduktion ( $\text{Cu}_5^{\text{I}}\text{Cu}_1^{\text{II}}$ , Oxidationszahl von  $+1.17$ ) ist ebenfalls möglich. In allen drei Spezies liegen valenzdelokalisierte Class III-Zustände vor.



**Abb. 1-16:** Valenzstrichformel (A) und Molekülstruktur (B) des Kupfer-Thiolat-Clusters von HENKEL et al.<sup>[31]</sup>

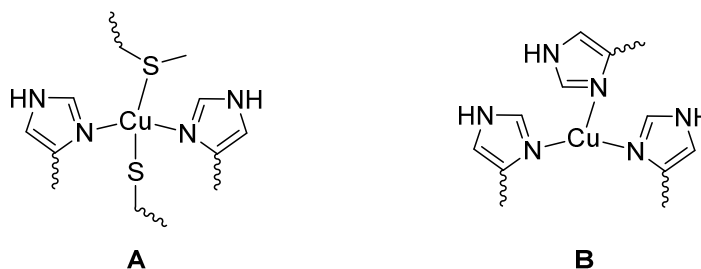
In der Literatur sind somit bis heute nur wenige Modellkomplexe für das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum beschrieben. Die elektronischen, strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Systeme geben den Zustand im  $\text{Cu}_A$ -Zentrum nicht hinreichend genau wieder. Zusätzliche Versuche, die Elektronentransportwege und -prozesse der Cytochrom-c-Oxidase biomimetisch zu modellieren sind bisher nicht bekannt.

## 1.5 Weitere Kupfer-haltige Elektronentransfer-Proteine

Neben dem  $\text{Cu}_A$ -Zentrum existieren weitere auf Kupfer basierende Proteine, die den Transport von Elektronen ermöglichen und damit diese essentielle Aufgabe erfüllen (vgl. Kap. 1.2). Diese besondere Fähigkeit von Kupfer ist auf seine Bioverfügbarkeit und den biologisch besonders günstigen Potentialbereich von 0.0 bis 0.6 V gegen NHE zurückzuführen. Der Natur gelang es durch geeignete Liganden diesen Potentialbereich sehr genau an benötigte biochemische Redoxprozesse anzupassen.<sup>[1]</sup>

In den Elektronentransfer-Proteinen Plastocyanin und Azurin kommen beispielsweise die als „blaue Kupfer-Zentren“ bezeichneten Zentren des klassischen Typs 1 vor. Plastocyanin überträgt Elektronen in der Photosynthese von Cyanobakterien, grünen Algen und allen höheren Pflanzen von Photosystem I auf Photosystem II (vgl. Kap. 1.3.1). Azurin ist dagegen in der bakteriellen Photosynthese am Ladungstransfer im periplasmatischen Raum Gram-negativer Bakterien oder zwischen einzelnen an Membranen gebundenen Redoxpartnern beteiligt. Weniger wichtige Vertreter der Typ 1 enthaltenen Proteine sind Amicya-

nin und Stellacyanin. Das Kupfer-Atom wird in den meisten Fällen stark verzerrt tetraedrisch von zwei Histidin-Resten, einem Cystein- und einem Methionin-Rest koordiniert (**Abb. 1-17, A**). Seltener liegt eine zusätzliche Bindung eines Carbonyl-Sauerstoff-Atoms aus dem Protein-Backbone vor oder die Koordination durch den Methionin-Rest erfolgt nicht. Durch die stark verzerrte Geometrie wird ein Kompromiss zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren bzw. der pyramidalen Geometrie geschlossen, dessen Anordnung nahe an der Übergangszustandsgeometrie liegt. Damit wird ein Energieminimum der beiden beteiligten Oxidationsstufen erreicht, wodurch die Geschwindigkeit der Elektronenaufnahme bzw. -abgabe von Cu(II) zu Cu(I) bzw. umgekehrt infolge einer geringen Reorganisation maximiert wird.<sup>[1, 18a, 26a, 32]</sup> Modellkomplexe mit strukturellen, spektroskopischen und magnetochemischen sowie elektrochemischen Übereinstimmungen mit diesem Zentrum wurden durch PILBROW *et al.*<sup>[33]</sup>, KITAJIMA *et al.*<sup>[34]</sup>, TOLMAN *et al.*<sup>[35]</sup> und TORELLI *et al.*<sup>[36]</sup> und viele weitere<sup>[37]</sup> synthetisiert, wobei durch kein Modellsystem alle Merkmale des nativen Vorbilds erfüllt werden.



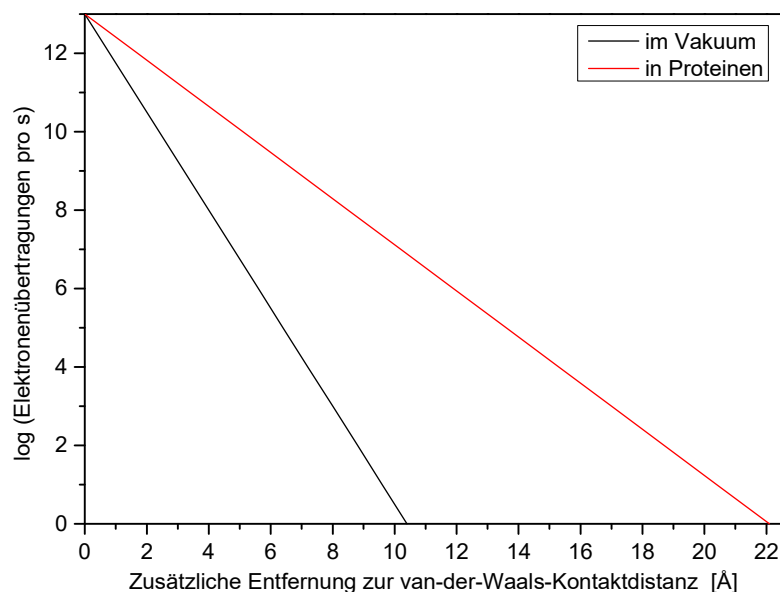
**Abb. 1-17:** Blaues Kupferzentrum (**A**)<sup>[1]</sup> und Cu<sub>H</sub>-Elektronentransfer-Zentrum der PHM (**B**).<sup>[38]</sup>

Ein weiteres Beispiel eines elektronenübertragenden Kupfer-Zentrums ist durch die Peptidylglycin- $\alpha$ -Monooxygenase (PHM) gegeben. In diesem Hydroxylierungs-Enzyms sind zwei Kupfer-Zentren (Cu<sub>M</sub> und Cu<sub>H</sub>) enthalten, welche etwa 11 Å voneinander entfernt sind. Das Cu<sub>M</sub>-Zentrum ist das eigentliche Reaktionszentrum, das von zwei Histidin-Resten und einem Methionin-Rest gebunden wird. Die freie Koordinationsstelle wird während der Reaktion von Sauerstoff besetzt. Durch den Transfer von zwei Elektronen und einem Proton wird der Sauerstoff in ein Hydroperoxid umgewandelt, aus dem anschließend Wasser durch ein weiteres Proton abgespalten wird. Der verbliebene Sauerstoff wird dann für die Hydroxylierung des Substrates genutzt. Im Falle der PHM werden die beiden Elektronen auf eine interessante Weise bereitgestellt. Ein Elektron stammt direkt vom Cu<sub>M</sub>-Zentrum, das dabei von Cu(I) in Cu(II) übergeht. Das zweite Elektron wird jedoch vom 11 Å entfernten Cu<sub>H</sub>-Zentrum geliefert, so dass dieses Kupfer-Ion ebenfalls eine Oxidation von Cu(I) in Cu(II) durchläuft. Dieses Elektronenübertragungs-Zentrum ist von drei Histidin-Resten koordiniert (**Abb. 1-17, B**) und nicht mit dem Cu<sub>M</sub>-Zentrum über eine Ligandenbrücke oder ähnliches verknüpft. Eingeschränkte Modellsysteme sind nur für das Cu<sub>M</sub>-Zentrum bekannt.<sup>[38]</sup>

## 1.6 Elektronentransfer

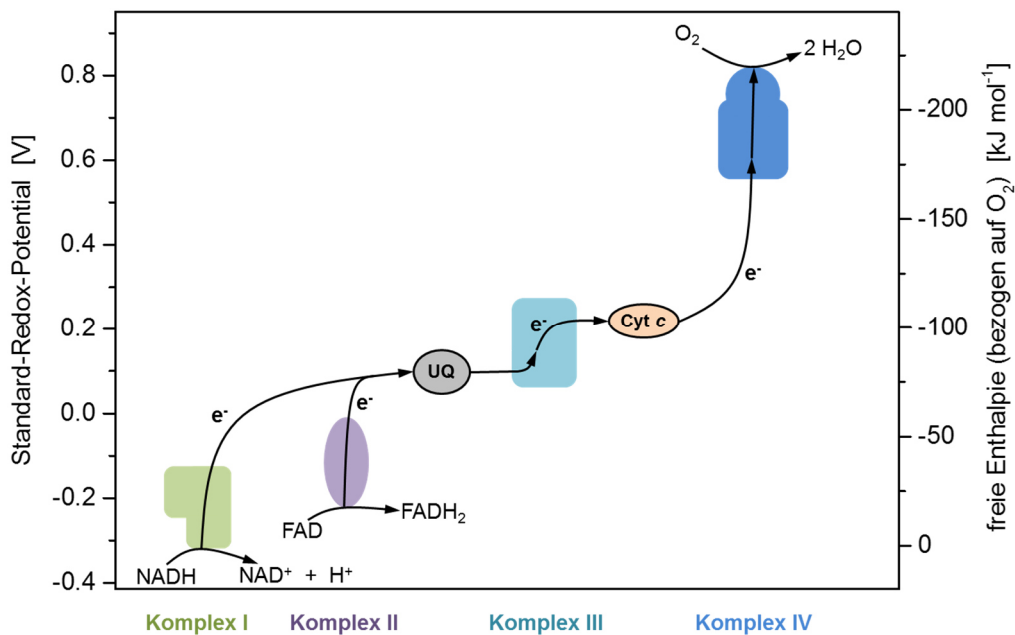
### 1.6.1 Übertragung von Elektronen in biologischen Systemen

Innerhalb der Atmungskette (vgl. Kap. 1.3.2 und 1.4) oder der Photosynthese (vgl. Kap. 1.3.1) müssen Elektronen zwischen teilweise weit voneinander entfernten Zentren übertragen werden. Zusätzlich zu den Abständen sind diese Gruppen von einer Proteinhülle umgeben, wodurch kein direkter Kontakt zwischen Elektronenakzeptor- und donator bestehen kann. Im Allgemeinen sind Elektronen in der Lage sich durch den Raum und auch durch das Vakuum zu bewegen. Je weiter der Akzeptor dabei vom Donator entfernt ist, desto geringer wird die Übertragungsgeschwindigkeit der Elektronen (jeweils um den Faktor 10 bei Vergrößerung der Distanz um etwa  $0.8 \text{ \AA}$ , **Abb. 1-18**). Die die Zentren abschirmende Proteinhülle ermöglicht einen sehr viel effektiveren Transfer der Elektronen durch einen Transport über die Proteinketten (Abnahme der Geschwindigkeit um den Faktor 10 bei Vergrößerung der Distanz zwischen den Zentren um ungefähr  $1.7 \text{ \AA}$ , **Abb. 1-18**). Bei einem direkten Kontakt (van-der-Waals-Kontaktdistanz) zwischen Elektronendonator und -akzeptor werden Transfergeschwindigkeiten von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  erreicht. Im Falle von Proteinen beträgt der Abstand zwischen beiden Zentren in der Regel etwa  $15 \text{ \AA}$  mehr als die van-der-Waals-Kontaktdistanz, so dass Übertragungsgeschwindigkeiten von  $10^4 \text{ s}^{-1}$  möglich sind. Somit erfolgt bei dieser Geschwindigkeit ein proteinvermittelter Elektronentransfer innerhalb von  $0.1 \text{ ms}$ . Im Vergleich dazu würde eine Übertragung über diese Distanz ohne Unterstützung durch die Proteinmatrix etwa einen Tag dauern.<sup>[10a]</sup>



**Abb. 1-18:** Elektronentransfer-Geschwindigkeitsabnahme in Abhängigkeit von der Entfernung der Zentren.<sup>[10a]</sup>

Neben dem Abstand der elektronenübertragenden Zentren spielt die Potentialdifferenz zwischen Donator und Akzeptor für einen erfolgreichen Elektronentransfer eine große Rolle. Dieser Unterschied in den Redox-Potentialen wird durch die unterschiedlichen Metall-Ionen und deren Proteinhülle bewirkt und ermöglicht so den Elektronentransfer. Bei den dabei ablaufenden Redox-Reaktionen liegt jeweils ein Reduktionsmittel (Elektronendonator, geringeres Potential) und ein Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor, höheres Potential) vor. Am Beispiel der Atmungskette (**Abb. 1-19**) ist NADH das stärkste Reduktionsmittel und Sauerstoff das stärkste Oxidationsmittel (Gesamtdifferenz der Potentiale zwischen NADH und  $O_2$  1.14 V). Dazwischen liegen mehrere Metallzentren oder andere Moleküle mit unterschiedlichen Redox-Potentialen, wobei jede Komponente (Oxidationsmittel) nach ihrer Reduktion im darauffolgenden Schritt als Reduktionsmittel dient. Der Elektronentransfer entlang eines Potential-Gradienten kann auch als Transport entlang eines Energie-Gradienten beschreiben werden, da ein höheres Potential gleichzeitig einen energetisch günstigeren Zustand darstellt. Durch die freigesetzte Energie wird der Protonentransport durch die Membran (vgl. Kap. 1.3.2) angetrieben.<sup>[10]</sup>

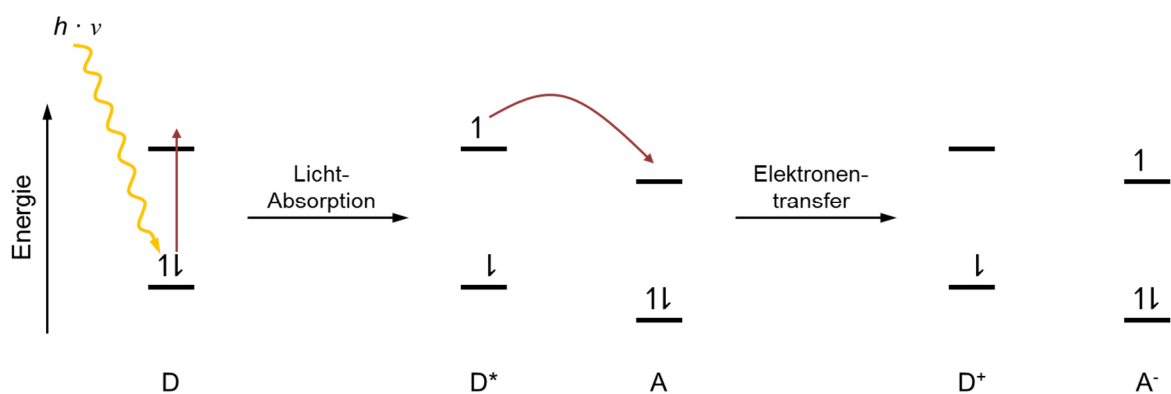


**Abb. 1-19:** Elektronentransport innerhalb der Atmungskette in Abhängigkeit vom Potential und von der freien Enthalpie (Standard-Potentiale gegen NHE bei pH 7).<sup>[10]</sup>

Der bestehende Potential-Gradient ist eine Möglichkeit einen Elektronentransfer innerhalb von biologischen Systemen auszulösen. Die zweite Option besteht darin, den Transport aus einem zuvor angeregten System zu ermöglichen. Das beste Beispiel für Elektronenübertragungen aus angeregten Zuständen ist die Photosynthese (vgl. Kap. 1.3.1), wobei in den Proteinen verankerte Gruppen Lichtenergie durch Absorption einsammeln und damit



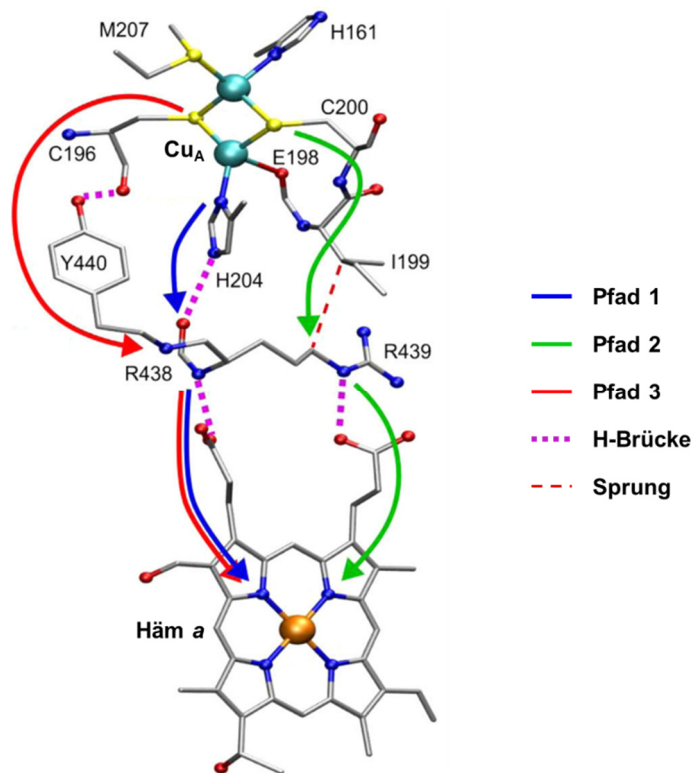
Elektronen in angeregte Zustände überführen. Diese Photorezeptoren bestehen aus einem Netzwerk von konjugierten Doppelbindungen und mehreren Stickstoff-Atomen, die ein zentrales Magnesium-Ion koordinieren. Dabei sind die Elektronen über die gesamten Systeme delokalisiert, wodurch leicht eine Lichtabsorption erfolgen kann. Dadurch wird ein Elektron angeregt und in einen höheren Energiezustand überführt (**Abb. 1-20**). Anschließend sind prinzipiell zwei alternative Wege möglich. Das Elektron fällt einfach in seinen Grundzustand zurück und gibt seine absorbierte Energie in Form von Wärme ab. In der Photosynthese wird dieser nicht zweckmäßige Weg verhindert, indem ein geeigneter Elektronenakzeptor mit entsprechend günstigem Potential in der Nähe des angeregten Systems vorhanden ist. Infolge der Übertragung des Elektrons vom Donor D auf den Akzeptor A entsteht eine Ladungstrennung ( $A^-$  und  $D^+$ ). Nach diesem photoinduzierten Elektronentransfer erfolgt dann der weitere Elektronentransport im Vergleich zur Atmungskette ebenfalls entlang eines Potential-Gradienten.<sup>[10a]</sup>



**Abb. 1-20:** Photoinduzierter Elektronentransfer ( $D^*$ : angeregter Zustand des Donors).<sup>[10a]</sup>

Zusätzlich zu den Triebkräften und der Geschwindigkeit des Elektronentransfers ist der Elektronentransportweg von entscheidender Bedeutung. Wie bereits beschrieben, erfolgt der Transport zwischen den Metall-Zentren über die Proteinketten der abschirmenden Matrix. Dies soll anhand der Cytochrom-c-Oxidase, genauer des Elektronentransfers vom  $Cu_A$ - zum Häm *a*-Zentrum (**Abb. 1-21**), verdeutlicht werden. Durch die Kristallstruktur des Enzyms (vgl. Kap. 1.4) wird eine Übertragungswege-Analyse ermöglicht, die mögliche Elektronentransferwege aufzeigt. Dabei liegen drei verschiedene Pfade vor, die eine unterschiedliche Effizienz aufweisen. Weg 1 (**Abb. 1-21**, blau) führt durch H204 (Histidin) über R438 (Arginin) zu Häm *a* und durchläuft dabei 14 kovalente und zwei Wasserstoffbrücken-Bindungen (Bindungslängen: 1.9 und 2.4 Å). Pfad 2 (**Abb. 1-21**, grün) beginnt bei C200 (Cystein), läuft über I199 (Isoleucin), gefolgt von einem Sprung durch den Raum von 1.9 Å in eine Propyl-Kette und schließlich über R439 (Arginin) und eine H-Brücke (1.8 Å) zu Häm *a*. Damit besteht der zweite Weg insgesamt aus 17 kovalenten Bindungen, einem Sprung

und einer Wasserstoffbrücken-Bindung. Der dritte Pfad (**Abb. 1-21**, rot) führt über C196 (Cystein) und Y440 (Tyrosin) zu R438 (Arginin) und von dort über eine H-Brücke zu Häm *a*, wobei 24 kovalente und zwei Wasserstoffbrücken-Bindungen überwunden werden. Während Pfad 2 im Vergleich zum ersten Weg infolge der Cu-S-Bindung 20-mal so effektiv ist, ergibt sich für Pfad 3 eine berechnete Effizienz, die 270-mal schwächer ist als die des ersten Weges. Daher hat der dritte Pfad keinen großen Anteil an der Elektronenübertragung von Cu<sub>A</sub> zu Häm *a*. Die beiden anderen Wege sind hinsichtlich ihrer Effizienz vergleichbar, so dass beide Pfade möglich sind.<sup>[39]</sup>



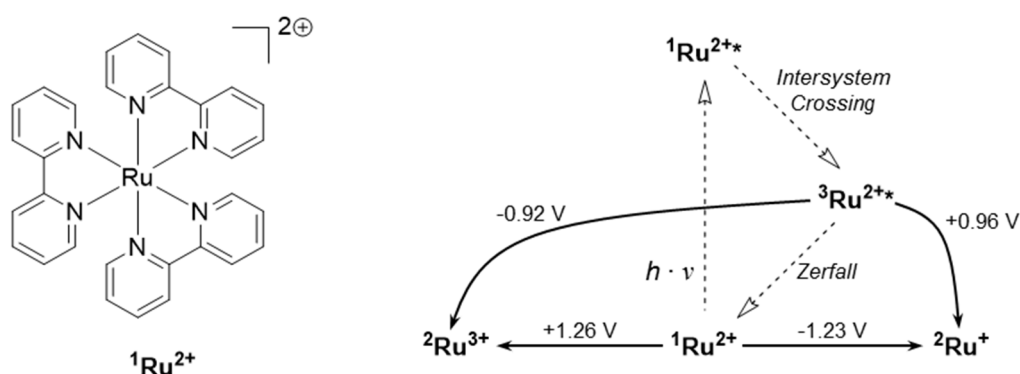
**Abb. 1-21:** Vorgeschlagene Elektronentransferwege von Cu<sub>A</sub> zu Häm *a* (übernommen und modifiziert).<sup>[39]</sup>

Der Elektronentransferweg zwischen Cytochrom *c* und dem Cu<sub>A</sub>-Zentrum ist wesentlich weniger verstanden, da keine Kristallstruktur der Cytochrom-*c*-Oxidase mit angedocktem Substrat Cytochrom *c* vorhanden ist und daher keine Übertragungswege-Analyse möglich ist. Somit sind weitere Untersuchungen und Analysen, die detailliertere Aussagen in diesem Zusammenhang zulassen, unabdingbar.

### 1.6.2 Elektronentransfer-Modelle

Um die Elektronentransportwege innerhalb von Enzymen detailliert verstehen zu können, ist es fallweise unerlässlich, neben biomimetischen Modellsystemen der Metall-Zentren, auch den Elektronentransfer dieser Gruppen zu modellieren. Derartige Elektronentransfer-

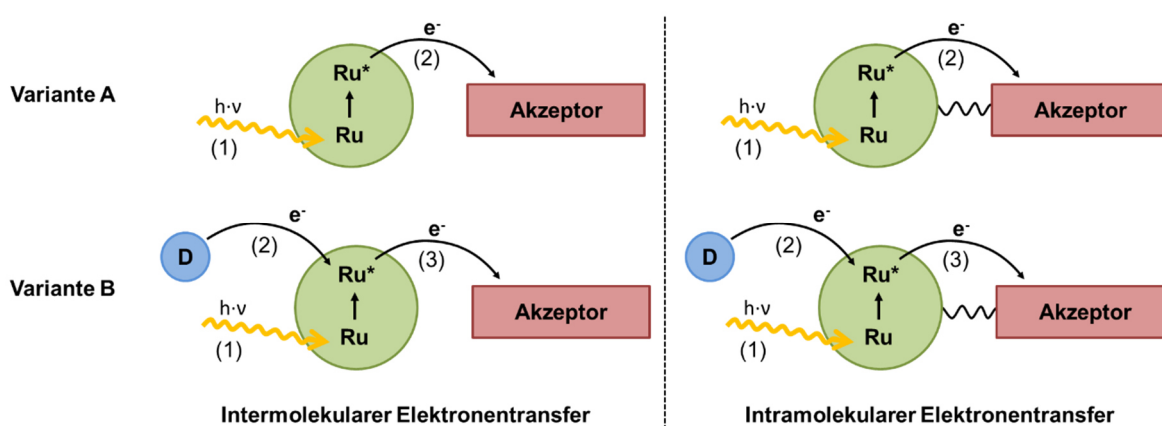
Modelle bestehen grundsätzlich aus zwei Hauptkomponenten: einem Elektronendonator und einem -akzeptor. Als Elektronendonator hat sich der Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplex  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  (**Abb. 1-22**) besonders gut bewährt.<sup>[40]</sup> Dieses Chromophor ermöglicht einen photoinduzierten Elektronentransfer ähnlich dem der Photosynthese (vgl. Kap. 1.3.1), indem es zunächst durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung ( $\lambda \approx 450 - 500 \text{ nm}$ ) in einen angeregten Zustand ( $\text{Ru}^*$ ) überführt wird. Dabei erfolgt ein MLCT aus einem Metall-zentrierten  $t_{2g}$ - (einem der energetisch günstigeren  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale) in ein Liganden-zentriertes  $\pi^*$ -Orbital, wobei das Ruthenium-Atom formal zu Ru(III) photo-oxidiert wurde und ein Bipyridin-Ligand eine Ein-Elektronen-Reduktion durchlaufen hat. Das angeregte System befindet sich im Singulett-Zustand ( $^1\text{Ru}^*$ ), der sehr kurzlebig ist. Es findet ein sofortiges Intersystem Crossing in den Triplett-Zustand ( $^3\text{Ru}^*$ ) statt, welcher eine sehr viel längere Lebenszeit aufgrund des Spin-verbotenen Überganges in den Singulett-Zustand und eines mehrere Mikrosekunden dauernden Zerfalls zum Grundzustand aufweist. Aus diesem Zustand kann dann ein Elektron auf ein gewünschtes Akzeptorsystem, das dem Zentrum des nativen Vorbilds nachempfunden ist, übertragen werden. Zusätzlich ist dieses System in der Lage, ein Elektron von einem Donorsystem aufzunehmen und selbst als Akzeptor zu fungieren. Der angeregte Zustand ist dabei ein stärkeres Reduktions- bzw. Oxidationsmittel als der Grundzustand (**Abb. 1-22**). Durch diese besondere Eigenschaft kann das beschriebene Ru-System sowohl eine Photo-Oxidation als auch eine Photo-Reduktion bewirken.<sup>[40c, 41]</sup>



**Abb. 1-22:** Photo- und Redoxchemie des  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Systems (Potentiale gegen NHE).<sup>[41a]</sup>

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten einen Elektronentransfer vom Ruthenium-Bipyridin-Komplex auf einen Akzeptor zu ermöglichen (**Abb. 1-23**). Der synthetisch einfachste Weg ist, wenn beide Komponenten (Ru und Akzeptor) nebeneinander in Lösung vorliegen (intermolekularer Elektronentransfer).<sup>[42]</sup> Ein Elektronentransfer kann jedoch in dieser Konstellation nicht immer gewährleistet werden. Zuverlässiger ist der Weg, das Ruthenium-System mit dem Akzeptor über einen Linker zu verknüpfen (intramolekula-

rer Elektronentransfer). Als Linker kommen vielfältige Systeme in Betracht, die aus aromatischen oder aliphatischen Molekülteilen mit oder ohne Heteroatome aufgebaut sein können.<sup>[43]</sup> In Variante A (**Abb. 1-23**) wird zunächst der Ruthenium-Komplex in den angeregten Zustand  $Ru^*$  überführt (1). Anschließend wird ein Elektron auf den Akzeptor übertragen (2).<sup>[43b]</sup> Bei unvorteilhafter thermodynamischer Lage der gekoppelten Systeme wird ein Elektronendonator (z.B. Ascorbinsäure) hinzugefügt (Variante B), um einen Elektronentransfer zu ermöglichen.<sup>[44]</sup> Der Donator D wird optimal in Abhängigkeit vom Oxidations- und Reduktionspotential des Ru- und Akzeptorsystems eingesetzt.<sup>[43b]</sup> Dabei wird nach Anregung des Ru-Komplexes (1) ein Elektron des Donators auf das angeregte System übertragen (2). Es folgt die unmittelbare Weiterleitung des Elektrons auf den Akzeptor (3).



**Abb. 1-23:** Mögliche Elektronentransferprozesse des Ru-Systems.<sup>[41b, 42-44]</sup>

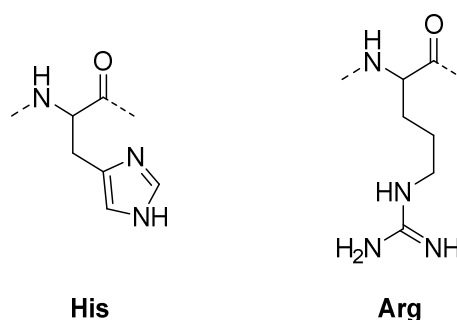
Bei Elektronenabgabe an das Akzeptorsystem erfolgt eine reversible Oxidation des Ru-Komplexes bei 1.26 V. Durch den Einsatz von verschiedenen Bipyridin-Derivaten schwankt dieses Potential zwischen 1.10 und 1.54 V. Als reizvolle Alternative gilt ein Iridium(III)-Phenylpyridin-System, das durch seine Kohlenstoff-Iridium-Bindungen robuster ist. Es erfolgt eine reversible Oxidation von Ir(III) zu Ir(IV), je nach eingesetztem Phenylpyridin-Derivat zwischen 1.20 und 1.74 V (alle Potentiale gegen NHE). Des Weiteren sind, neben Bipyridin und Phenylpyridin, viele andere Liganden möglich, wie z.B. Phenanthrolin, Terpyridin oder Bipyrimidin. Somit lässt sich, sowohl durch Variation der Liganden, als auch der zentralen Metall-Ionen, das Potential genau auf das gewünschte Akzeptorsystem abstimmen.<sup>[41a, 44]</sup>

Elektronentransfer-Modellsysteme auf Ruthenium-Basis für das Photosystem II<sup>[45]</sup> und Hydrogenasen<sup>[43a]</sup> oder als Elektronendonator für  $[Fe_2S_2]$ -Cluster<sup>[43a]</sup>, Mangan-<sup>[45]</sup> und Cobalt-Komplexe,<sup>[46]</sup> Palladium- und Platin-Systeme<sup>[47]</sup> und  $TiO_2$ <sup>[46]</sup> sind weit verbreitet. Die Anwendung dieses Systems auf Kupfer-Komplexe ist jedoch noch weitgehend unerforscht. Es konnte aber bereits gezeigt werden, dass nach diesem Prinzip Elektronen auf das native  $Cu_A$ -Zentrum<sup>[48]</sup> oder einen Kupfer-Cyclam-Komplex<sup>[49]</sup> übertragen werden können.

## 1.7 Guanidine – etablierte N-Donorfunktionen

### 1.7.1 Geeignete Donor-Systeme zur Komplexierung von Metallionen

In der Synthese von biomimetischen Modellverbindungen stellt das gewählte Ligandensystem die größte Herausforderung dar, da dieses die Eigenschaften der resultierenden Komplexe stark beeinflusst. Dabei sollen die physikochemischen und strukturellen Merkmale des zu modellierenden aktiven Zentrums des jeweiligen Metalloproteins durch das Modellsystem möglichst genau wiedergegeben werden. Bei der Darstellung geeigneter organischer Ligandensysteme wird daher die primäre Koordinationssphäre des Metalls des zugrundeliegenden Proteins nachgebildet. Als Leitbild beim Aufbau des bio-inspirierten Liganden dienen die verschiedenen Donorfunktionen, durch die das in einer Peptidhülle eingebettete Metallatom im aktiven Zentrum koordiniert wird. Die Seitenketten der Aminosäuren Histidin und Arginin (**Abb. 1-24**) sind sehr vielfältig vorkommende N-Donorfunktionen in nativen Metalloproteinen.<sup>[1, 50]</sup>

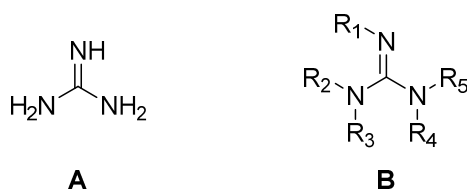


**Abb. 1-24:** Seitenketten der Aminosäuren Histidin (**His**) und Arginin (**Arg**) in Polypeptiden.<sup>[1, 50]</sup>

Die funktionellen und strukturellen Eigenschaften der Donor-Funktionen dienen als Orientierung, um geeignete chelatisierende Liganden mit ähnlichen Funktionalitäten zu entwickeln. Dabei wurden einige Stickstoff-Ligandensysteme basierend auf Aminen, Pyridinen und Schiff-Basen hervorgebracht, die in der Lage sind die Eigenschaften der basischen  $\delta$ -Imin-Donorfunktion des Histidins zu modellieren.<sup>[51]</sup> Ein weiteres Ligandensystem, das die Basizität und die Koordinationseigenschaften des Histidins exzellent wiedergibt, ist die Stoffklasse der Guanidine (Iminoharnstoffe). Diese stellen ein neutrales System dar, welches die Donorfunktion des Histidins besser modellieren kann als Amine, Pyridine oder Schiff-Basen.<sup>[52]</sup> Die Nützlichkeit der Guanidine zur Synthese von biomimetischen Liganden zeigt sich zusätzlich durch ihre biologische Aktivität.<sup>[53]</sup> In der Natur sind die natürliche Aminosäure Arginin<sup>[50]</sup>, die Naturstoffe Kreatin und Kreatinin<sup>[54]</sup> und die Nukleinbase Guanin<sup>[55]</sup> weit verbreitet.

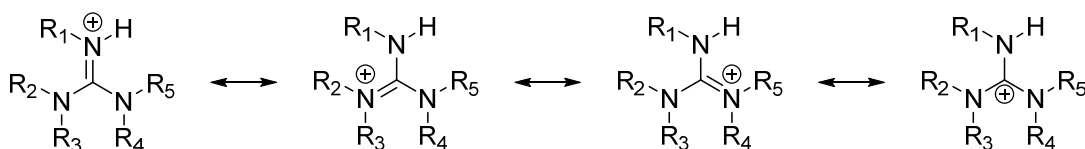
### 1.7.2 Eigenschaften von Guanidinen

Den einfachsten Vertreter der Guanidine stellt das Guanidin (**Abb. 1-25, A**) selbst dar, das zuerst von STRECKER im Jahre 1861 synthetisiert wurde.<sup>[56]</sup> Diese hygroskopische Verbindung ist eine sehr starke organische Neutralbase ( $pK_a = 13.6$ ),<sup>[57]</sup> welche bereits durch kleinste Spuren von Luftfeuchtigkeit in die protonierte Form überführt wird.<sup>[56]</sup> Daher konnte die Struktur der freien Base mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erst 2007 durch KLAPÖTKE *et al.*<sup>[58]</sup> als Co-Kristallisat und 2009 eigenständig durch YAMADA *et al.*<sup>[59]</sup> bestimmt werden. In der ohne Fremdmoleküle erhaltenen Struktur liegt ein über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes Netzwerk von Guanidin-Molekülen vor. Ein einzelnes Molekül besitzt eine zentrale planare  $CN_3$ -Ebene mit zwei nahezu äquivalenten Bindungen zu den Amino-Gruppen (Mittelwert Bindungslängen: 1.3668(10) Å) und einer verkürzten Bindung zu der Imino-Gruppe (Bindungslänge: 1.3013(9) Å), wodurch eine eindeutig lokalisierte Doppelbindung vorliegt.<sup>[59]</sup>



**Abb. 1-25:** Grundverbindung (A) und substituiertes Guanidin (B).

Durch Substitution der Wasserstoff-Atome mit Alkyl-Resten können sehr vielfältige Systeme entstehen (**Abb. 1-25, B**). Die dabei resultierenden peralkylierten Guanidine gehören zu den stärksten bekannten Neutralbasen<sup>[60]</sup>, wobei die Basizität mehrere Größenordnungen höher ist als bei tertiären Aminen. Diese hohe Basizität von Guanidinen ergibt sich aus der Delokalisierung der positiven Ladung in der protonierten Form (**Abb. 1-26**), so dass eine Stabilisierung des Guanidinium-Kations erfolgt.<sup>[61]</sup>



**Abb. 1-26:** Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidinium-Kation.<sup>[62]</sup>

Anzahl und Art der Substituenten können dabei die Basizität positiv oder negativ beeinflussen (**Tab. 1-2**). Durch Einführung eines Substituenten am Imin-Stickstoff ( $R_1 = Me$ ) sinkt beispielsweise die Basizität im Vergleich zu Guanidin ( $R_1$  bis  $R_5 = H$ ) aufgrund der Aufhebung der Symmetrie der Resonanzstrukturen. Dieser Effekt wird durch Aryl- und Akzeptor-

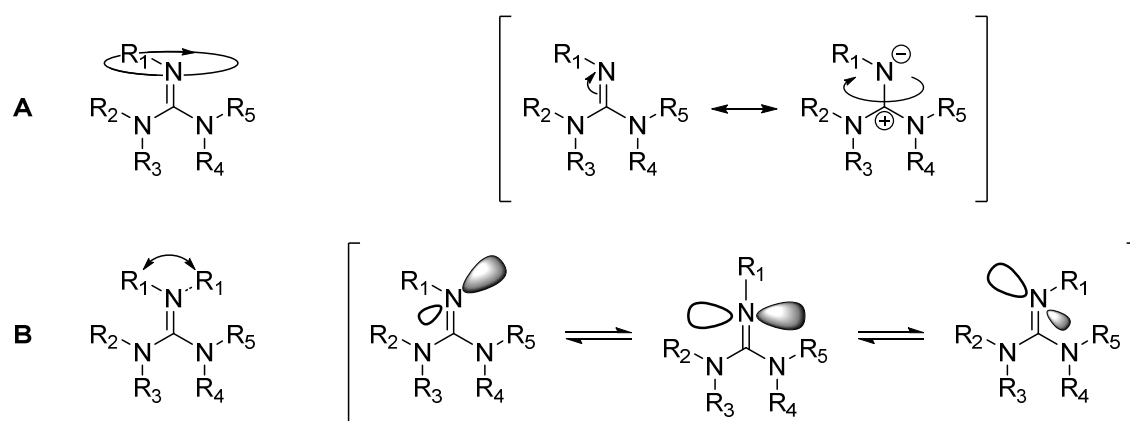
Substituenten ( $R_1 = \text{Ph}, \text{Ac}$ ) infolge guter Elektronendonoreigenschaften erhöht. Bei mehrfacher Substitution wird die Asymmetrie der Resonanzstrukturen durch die Hyperkonjugation der Methyl-Gruppen aufgehoben ( $R_2$  bis  $R_5 = \text{Me}$ ) bzw. überkompensiert ( $R_1$  bis  $R_5 = \text{Me}$ ). Durch Einführung eines Substituenten mit guten Elektronendonoreigenschaften am Imin-Stickstoff ( $R_1 = \text{Ph}, R_2$  bis  $R_5 = \text{Me}$ ) wird dieser Effekt wieder verringert. Sterisch anspruchsvollere Substituenten ( $R_1$  bis  $R_5 = i\text{Pr}$ ) sorgen ebenso für eine geringere Basizität, da der Effekt der Hyperkonjugation und die Konjugation aufgrund der Torsion der Substituentenebenen abnehmen. Diese Verdrillung kann durch Integration der Guanidin-Gruppe in ein Ringsystem ( $R_1-(\text{CH}_2)_3-R_2, R_3-(\text{CH}_2)_3-R_4, R_5 = \text{H}$ ) verhindert werden. Auch dabei tritt eine verringerte Basizität durch Einführung einer Methyl-Gruppe auf ( $R_5 = \text{Me}$ ).<sup>[61]</sup>

**Tab. 1-2:**  $pK_A$ -Werte der konjugierten Säure von Guanidinen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern.<sup>[61]</sup>

$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$pK_A$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$pK_A$ ( $\text{MeCN}$ )
H	H	H	H	H	13.6	
Me	H	H	H	H	13.4	
Ph	H	H	H	H	10.77	
Ac	H	H	H	H	8.20	
H	Me	Me	Me	Me	13.6	23.3
Me	Me	Me	Me	Me	15.6	25.0
Ph	Me	Me	Me	Me	12.18	20.6
$i\text{Pr}$	$i\text{Pr}$	$i\text{Pr}$	$i\text{Pr}$	$i\text{Pr}$	13.8	
	$-(\text{CH}_2)_3-$		$-(\text{CH}_2)_3-$	H		25.96
	$-(\text{CH}_2)_3-$		$-(\text{CH}_2)_3-$	Me		25.43

Eine weitere interessante Eigenschaft von peralkylierten Guanidinen ist eine intramolekulare *syn-anti*-Iomerisierung, welche durch eine Rotation um die  $\text{N}_{\text{Imin}}=\text{C}_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung (**Abb. 1-27, A**) oder eine Inversion am  $\text{N}_{\text{Imin}}$ -Atom (**Abb. 1-27, B**) erfolgen kann.<sup>[63]</sup> Eine Rotation um die Doppelbindung wird durch eine Polarisierung der  $\text{N}_{\text{Imin}}=\text{C}_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung induziert. Während der Rotation befindet sich der Substituent auf einer Kreisbahn um die Bindungsachse. Die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Imin-Stickstoffs ändert sich dabei nicht. Im

Falle der Inversion klappt zunächst die  $N_{\text{imin}}-R_1$ -Bindung aus der *syn*-Stellung in die Ebene der  $N_{\text{imin}}=C_{\text{imin}}$ -Doppelbindung, wobei das Orbital des freien Elektronenpaars in diesem Übergangszustand reinen p-Charakter aufweist. Es erfolgt somit eine Umhybridisierung von  $sp^2$  nach  $sp$ , die sich durch weiteres Klappen der  $N_{\text{imin}}-R_1$ -Bindung in die *anti*-Stellung zurück zur  $sp^2$ -Hybridisierung umwandelt. Diese Isomerisierungsprozesse konnten für Guanidine erstmalig 1970 von KESSLER und LEIBFRITZ mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.<sup>[63]</sup> Sie konnten ermitteln, dass die Geschwindigkeit, mit der die Isomerisierung erfolgt, von den Substituenten  $R_1$  bis  $R_5$  abhängt. Elektronenziehende Reste  $R_1$  am  $N_{\text{imin}}$ -Atom und elektronenschiebende Reste  $R_2$  bis  $R_5$  an den  $N_{\text{amin}}$ -Atomen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Alkyl-Substituenten ( $R_1$ , elektronenschiebend) können bereits bei Raumtemperatur zwei Signale für die Methyl-Gruppen ( $R_2$  bis  $R_5 = \text{Me}$  (elektronenschiebend)) im NMR-Spektrum beobachtet werden, da die Geschwindigkeit der Isomerisierung durch die Substituenten verringert wird. Für eine Aryl- (weniger elektronenschiebend) bzw. Acetyl-Substitution (elektronenziehend) von  $R_1$  zeigt sich für die Methyl-Gruppen ( $R_2$  bis  $R_5 = \text{Me}$ ) im NMR-Spektrum lediglich ein Signal bei Raumtemperatur, da die Isomerisierungsprozesse aufgrund der Konjugation mit dem aromatischen System sehr schnell ablaufen. Durch Abkühlen der Lösung lässt sich die Geschwindigkeit der Isomerisierung so weit verringern, dass diese auf der NMR-Zeitskala durch Aufspaltung der Peaks untersucht werden kann.<sup>[63]</sup> Eine Rotation um die  $C_{\text{imin}}-N_{\text{amin}}$ -Einfachbindung kann ebenfalls erfolgen, die jedoch auch bei sehr tiefen Temperaturen - auf der NMR-Zeitskala - zu schnell ist für eine weitere Aufspaltung und somit individuelle Signale für jede einzelne Methyl-Gruppe.<sup>[52]</sup> Das Verhalten der *syn-anti*-Isomerisierung wurde bereits mehrfach in der Literatur<sup>[52, 63-64]</sup> diskutiert.



**Abb. 1-27:** Reaktionsmechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung durch Rotation (A) und Inversion (B).<sup>[63]</sup>

Die Temperatur, bei der die NMR-Signalaufspaltung erfolgt, wird als Koaleszenz-Punkt  $T_C$  bezeichnet. Mit der Aufspaltung der Signale bei dieser Temperatur  $\Delta\nu$  lässt sich mit Hilfe



der EYRING-Gleichung die Freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  der *syn-anti*-Isomerisierung berechnen.<sup>[63]</sup> In **Tab. 1-3** werden diese Werte anhand von einigen Beispielsystemen zum Vergleich dargestellt. Bei Alkyl-Substituenten ( $R_1 = \text{Me}$ ) zeigt sich eine hohe Koaleszenz-Temperatur und damit eine hohe Aktivierungsenergie, die die geringe Geschwindigkeit der Isomerisierung bei Raumtemperatur bestätigt. Durch länger-kettige ( $R_1 = \text{Et}$ ) bzw. sterisch anspruchsvollere ( $R_1 = \text{iPr}$ ) Alkyl-Substituenten reduziert sich die Aktivierungsenergie. Durch Einführung eines Aryl-Substituenten ( $R_1 = \text{Ph}$ ) fällt dieser Effekt durch die Elektrophileneigenschaften des Phenyls wesentlich deutlicher aus, wobei eine erhöhte Isomerisierungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur vorliegt. Elektronenschiebende Substituenten am Phenyl-Ring erhöhen die Aktivierungsenergie ( $R_1 = p\text{-Me-Ph}$ ), während elektronenziehende Substituenten die Aktivierungsenergie verringern ( $R_1 = p\text{-Br-Ph}$ ,  $p\text{-NO}_2\text{-Ph}$ ).<sup>[63]</sup>

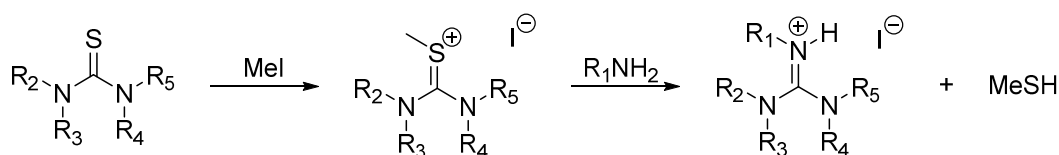
**Tab. 1-3:** Koaleszenz-Verhalten von substituierten Tetramethylguanidinen ( $R_2$  bis  $R_5 = \text{Me}$ ).<sup>[63]</sup>

$R_1$	Lösungsmittel	$T_c$ [K]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Me	CDCl <sub>3</sub>	346	78.2
Et	CDCl <sub>3</sub>	338	76.1
iPr	CDCl <sub>3</sub>	326	73.2
Ph	CS <sub>2</sub> /CDCl <sub>3</sub>	248	50.6
<i>p</i> -Me-Ph	CS <sub>2</sub> /CDCl <sub>3</sub>	249	52.9
<i>p</i> -Br-Ph	CS <sub>2</sub> /CDCl <sub>3</sub>	231	49.0
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Ph	CS <sub>2</sub> /CDCl <sub>3</sub>	173	35.6

Neben den bisher beschriebenen Mono-Guanidinen existieren auch Bis- oder Tris-Guanidine, die ähnliche Eigenschaften aufweisen.<sup>[52, 64b, 64d, 65]</sup> Aufgrund der hohen Basizitäten können Bis-Guanidine auch als Protonenschwämme<sup>[66]</sup> gelten, die durch die Nähe der beiden Guanidin-Einheiten innerhalb eines Moleküls die Aufnahme eines Protons zur Ausbildung einer stabilisierten intramolekularen N<sub>imin</sub>-H $\cdots$ N<sub>imin</sub>-Wasserstoffbrückenbindung erlauben. SUNDERMEYER *et al.* stellte in diesem Zusammenhang ein Bis(Tetramethylguanidin)-Naphthalin-System vor, das in Acetonitril einen  $pK_A$ -Wert von 25.1 aufweist.<sup>[64d]</sup> Basierend auf diesen Ergebnissen wurden weiterführend Doppel-Protonenschwämme dargestellt, die vier Guanidin-Einheiten besitzen.<sup>[67]</sup>

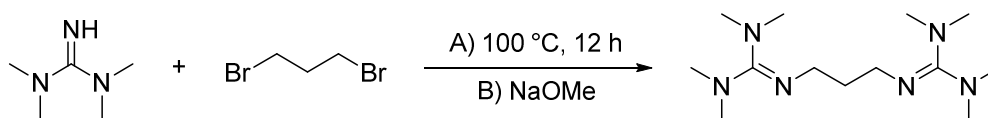
### 1.7.3 Synthese von Guanidinen

Es existieren mehrere Strategien zur Darstellung von Guanidinen. Eine der ältesten Methoden wurde 1884 von RATHKE<sup>[68]</sup> entwickelt. Dabei wird ein peralkylierter Thioharnstoff im ersten Schritt mit Methyljodid oder Dimethylsulfat zu einem S-Methylthiuroniumsalz umgesetzt, welches im zweiten Schritt mit einem Amin unter Abspaltung von Methanthiol zum Guanidin reagiert (**Abb. 1-28**).<sup>[68]</sup> Sterisch anspruchsvolle Guanidine (z.B. ausgehend von <sup>t</sup>Bu-NH<sub>2</sub>) können nach dieser Methode nicht hergestellt werden. Aufgrund des entstehenden Methanthiols kann für die Synthese von Pentamethylguanidin lediglich eine Ausbeute von 21 % des entsprechenden Hydroiodids erreicht werden.<sup>[57]</sup> Durch Verwendung von HgCl<sub>2</sub> lässt sich das Mercaptan abfangen und somit die Ausbeute auf 70 % steigern, wobei der Einsatz von Quecksilber-Verbindungen als fragwürdig zu betrachten ist.<sup>[69]</sup>



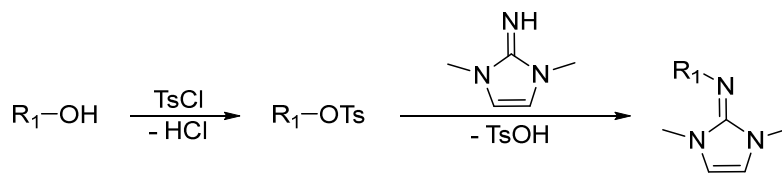
**Abb. 1-28:** Synthese von Guanidinen nach RATHKE.<sup>[57, 68]</sup>

Einfache Guanidine lassen sich auch durch Alkylierung von tetra-substituierten Guanidinen synthetisieren.<sup>[64e]</sup> Durch Reaktion des Guanidins mit nicht substituierter C<sub>imin</sub>=NH-Funktion im Überschuss mit einem Alkylhalogenid kann bei langen Reaktionszeiten ein vollständig alkyliertes Guanidin erhalten werden. Mit dieser Methode ist es auch möglich Bis-Guanidine darzustellen. So berichteten HENKEL *et al.*<sup>[65a]</sup> im Jahre 2000 von der erfolgreichen Umsetzung zum 1,3-Bis-(N,N,N',N'-Tetramethylguanidino)-Propan (**Abb. 1-29**) in ausreichender Reinheit und Ausbeute. Sie verwiesen jedoch auch auf die geringe Selektivität dieser Methode, wobei es nicht möglich war Guanidine mit Butyl- bzw. Pentyl-Spacer zwischen den beiden Guanidin-Funktionen zu synthetisieren.<sup>[65a]</sup>



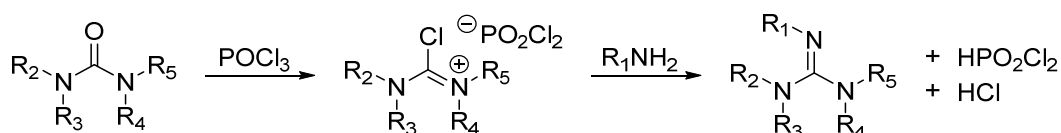
**Abb. 1-29:** Darstellung von 1,3-Bis-(N,N,N',N'-Tetramethylguanidino)-Propan nach HENKEL *et al.*<sup>[65a]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, um aus tetra-substituierten Guanidinen vollständig alkylierte Verbindungen herzustellen, ist die Umsetzung mit durch Tosylchlorid aktivierten Alkoholen (**Abb. 1-30**).<sup>[65b]</sup> Dieses Verfahren lässt sich besonders gut für ungesättigte verbrückte tetra-substituierte Guanidine anwenden, wobei Verbindungen mit Alkyl- oder Aryl-Spacern zugänglich sind.<sup>[65b, 70]</sup>



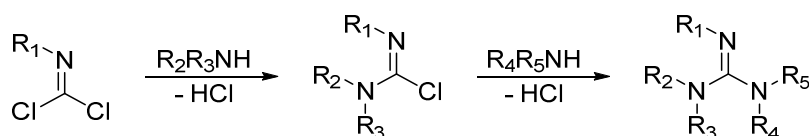
**Abb. 1-30:** Guanidin-Synthese ausgehend von Alkoholen.<sup>[65b]</sup>

H. und K. BREDERECK<sup>[71]</sup> haben 1961 eine Methode vorgestellt, bei der peralkylierte Harnstoffe mit Phosphorylchlorid aktiviert und dann mit primären Aminen im Überschuss versetzt werden (**Abb. 1-31**). Ein äquimolarer Einsatz der Edukte ist ebenfalls möglich, führt aber zu geringeren Ausbeuten.<sup>[71-72]</sup> Dieses Verfahren lässt sich auch bei den in **Abb. 1-28** vorgestellten peralkylierten Thioharnstoffen anwenden, wobei sogar aufgrund der höheren Nucleophilie des Schwefels höhere Ausbeuten erreicht werden können.<sup>[73]</sup> Mit dieser Synthesestrategie konnten bereits eine Vielzahl Pentaalkyl- und Aryltetraalkylguanidine, sowie Guanidine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten generiert werden.<sup>[63, 74]</sup>



**Abb. 1-31:** BREDERECK-Methode zur Synthese von Guanidinen.<sup>[71]</sup>

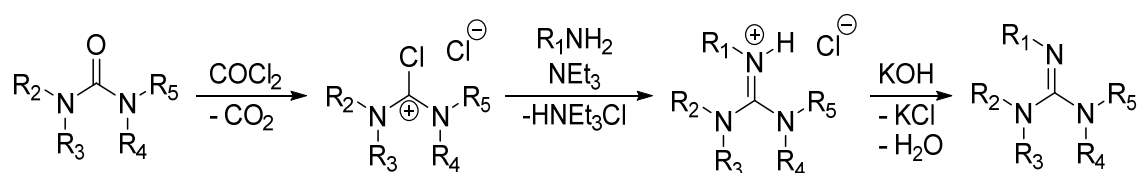
Ein nützliches Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten Guanidinen ist die Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen in einem zweistufigen Prozess (**Abb. 1-32**). Dabei kann aus dem ersten Schritt ein Zwischenprodukt isoliert werden, welches im zweiten Schritt eine Reaktion mit einem anderen sekundären Amin eingehen kann. Natürlich ist nach dieser Methode die Synthese von symmetrischen Guanidinen ebenfalls möglich.<sup>[60c, 60d]</sup>



**Abb. 1-32:** Strategie zur Synthese von unsymmetrischen Guanidinen.<sup>[60c, 60d]</sup>

Eine sehr vorteilhafte Methode wurde von EILINGSFELD *et al.*<sup>[75]</sup> 1960 vorgestellt und von KANTLEHNER *et al.*<sup>[76]</sup> 1984 weiterentwickelt. Dieses Verfahren ermöglicht zuverlässig die sehr variable Synthese von Guanidinen aus nahezu jedem primären Amin und jedem Harnstoff (**Abb. 1-33**). Dabei wird das jeweilige Amin äquimolar in einer Kondensationsreaktion mit einem Chlorformamidiniumchlorid (VILSMEIER-Salz) umgesetzt, welches zuvor aus dem

entsprechenden Harnstoff dargestellt wurde.<sup>[75-76]</sup> Die Synthese der VILSMEIER-Salze kann nach der von *EILINGSFELD et al.*<sup>[75]</sup> beschriebenen Methode mit Phosgen ( $\text{COCl}_2$ ) oder aber nach *HIMMEL et al.*<sup>[77]</sup> mit dem weniger giftigen Oxalylchlorid ( $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ ) erfolgen. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Oxalylchlorid ist, dass es durch seinen flüssigen Aggregatzustand im Gegensatz zu dem gasförmigen Phosgen einfacher handhabbar ist. Den Durchbruch mit dieser Methode schaffte jedoch erst die Verbesserung von *KANTLEHNER et al.*,<sup>[76]</sup> die die Ausbeuten durch den Einsatz der Hilfsbase Triethylamin in äquimolaren Mengen zum VILSMEIER-Salz erheblich steigern konnten. Das bei der ablaufenden Kondensationsreaktion entstehende erste Äquivalent  $\text{HCl}$  wird durch das Triethylamin abgefangen, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung des Guanidinium-Salzes verschoben wird. Abschließend wird dieses Guanidin-Hydrochlorid durch Deprotonierung mit konzentrierter Kalilauge in die freie Base überführt (**Abb. 1-33**).<sup>[76]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der VILSMEIER-Salze ist die direkte Synthese aus sekundären Aminen mit zwei Äquivalenten Phosgen, wobei der jeweilige Harnstoff *in situ* gebildet wird und direkt mit dem zweiten Äquivalent Phosgen zum Chlorformamidiniumchlorid weiter reagiert.<sup>[52]</sup> Durch die Umsetzung von primären Aminen mit Vilsmeier-Salzen konnten bisher einige sehr unterschiedliche Guanidinderivate synthetisiert werden.<sup>[52, 78]</sup>

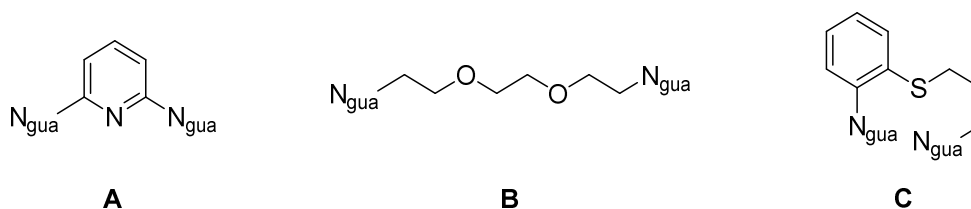


**Abb. 1-33:** Synthesemethode nach *KANTLEHNER et al.*<sup>[76]</sup>

#### 1.7.4 Guanidin-Hybridliganden

Neben der Synthese von Verbindungen mit einer oder mehreren Guanidin-Funktionen, die in der Lage sind die Donorfunktion des Histidins zu modellieren, ist in der Synthese von biomimetischen Liganden die Darstellung von Guanidin-Hybridliganden von besonderem Interesse. Dabei werden weitere Donorfunktionen mit der Guanidin-Einheit kombiniert (**Abb. 1-34**), so dass entscheidende Vorteile gegenüber reinen Guanidin-Verbindungen resultieren. Diese Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel -Donorfunktionen ermöglichen eine optimal an die primäre Koordinationssphäre des Metalls des zugrundeliegenden Proteins angepasste Koordinationsumgebung, wobei infolge des geringen Raumbedarfs dieser Donorfunktionen eine gute Koordination des Metallatoms erreicht wird. Zusätzlich bleibt die Zugänglichkeit zum Metallzentrum gewährleistet, wodurch eine verbesserte Reaktivität der entsprechenden Komplexe erreicht werden kann.<sup>[79]</sup> Während Stickstoff-Donorfunktionen

z.B. durch Amine oder Pyridine realisiert werden (**Abb. 1-34, A**), lassen sich Sauerstoff-Donorfunktionen in erster Linie durch Alkoholat- bzw. Ether-Gruppen (**Abb. 1-34, B**) und Schwefel-Donorfunktionen durch Thiolat- oder Thioether-Gruppen realisieren (**Abb. 1-34, C**).<sup>[52, 78]</sup> Zur Verknüpfung der zusätzlichen Donorfunktionen mit der Guanidin-Einheit können sowohl aliphatische als auch aromatische Spacer eingesetzt werden, wobei sich Gruppen mit zwei bzw. drei Kohlenstoff-Atomen zwischen der Guanidin-Funktion und den Donorfunktionen aufgrund ihres günstigen Bisswinkels am besten eignen.<sup>[79]</sup> Die Darstellung dieser Systeme erfolgt analog zu den zuvor vorgestellten Synthesemethoden für Guanidine. Dabei lassen sich die Donorfunktionen, deren Substituenten, die Guanidin-Funktion oder der Spacer nahezu beliebig variieren, was zu umfangreichen Guanidin-Hybridliganden-Bibliotheken geführt hat.<sup>[52, 78]</sup>



**Abb. 1-34:** Auswahl von Guanidin-Hybridliganden mit (A) N-,<sup>[52]</sup> (B) O-<sup>[52]</sup> und (C) S-Donorfunktion.<sup>[78]</sup>  
(N<sub>gua</sub> entspricht der Guanidin-Einheit)

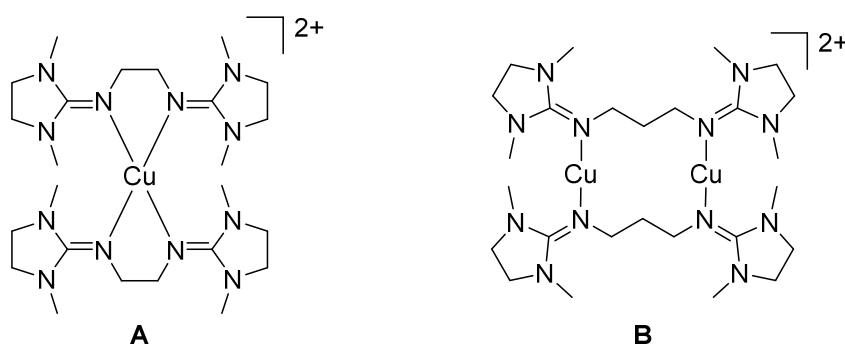
### 1.7.5 Vielseitige Koordinationschemie

Durch die exzellenten Variationsmöglichkeiten der Guanidine können die Komplexeigenschaften beeinflusst werden.<sup>[80]</sup> Dabei erfolgt eine starke  $\sigma$ -Donor-Bindung vom N<sub>imin</sub>-Atom zum Metall. Zusätzlich sind auch  $\pi$ -Donor und  $\pi^*$ -Akzeptor-Wechselwirkungen möglich.<sup>[64a, 81]</sup> Es wurden bisher nur Koordinationen über das N<sub>imin</sub>-Atom gefunden, obwohl eine Guanidin-Einheit drei potentielle Donorgruppen enthält.<sup>[82]</sup>

Im Jahre 1965 berichteten LONGHI und DRAGO<sup>[83]</sup> zum ersten Mal von Komplexverbindungen mit Guanidin-Liganden. Dabei beschrieben sie eine Vielzahl von einkernigen Übergangsmetall-Komplexen mit Metall-Ionen, wie z.B. Co(II), Cu(II), Ni(II) und Cr(III), und Tetramethylguanidin. Wenig später folgten die Aluminium-Addukte von WADE *et al.*<sup>[82]</sup> 1990 veröffentlichte KOSTIC *et al.*<sup>[84]</sup> erste Platin-Komplexe mit verschiedenen Guanidin-Liganden. LEFFEK und JARCZEWSKI<sup>[85]</sup> berichteten 1991 vom ersten chelatisierenden Guanidin-Liganden, mit dem Nickel-, Cobalt- und Zink-Ionen komplexiert wurden. Die ersten TMG-Liganden mit aromatischem Grundgerüst wurden von PRUSZYNSKI *et al.*<sup>[86]</sup> entwickelt. Der erste Bis-Guanidin-Ligand und damit synthetisierte Pd-Komplexe wurden von KUHN *et al.*<sup>[65b]</sup> 1998 beschrieben. HENKEL *et al.*<sup>[87]</sup> berichteten 2000 über die ersten Kupfer- und

Eisen-Thiolat-Guanidin-Komplexe. Gleichzeitig publizierten SUNDERMEYER *et al.*<sup>[64b]</sup> peralkylierte Bis- und Tris-Guanidin-Chelatliganden und deren Zink- und Mangan-Komplexe. Etwas später wurden tripodale Guanidin-Systeme und die entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe von SUNDERMEYER, SCHINDLER und KARLIN<sup>[88]</sup> dargestellt. Mit der gestiegenen Anzahl an Publikationen ab den 1990er Jahren begann die systematische Untersuchung der Guanidine in der Koordinationschemie.<sup>[81c]</sup> Somit konnte eine enorme Vielfalt an Übergangsmetall-Komplexen synthetisiert werden.<sup>[81a, 81c, 89]</sup>

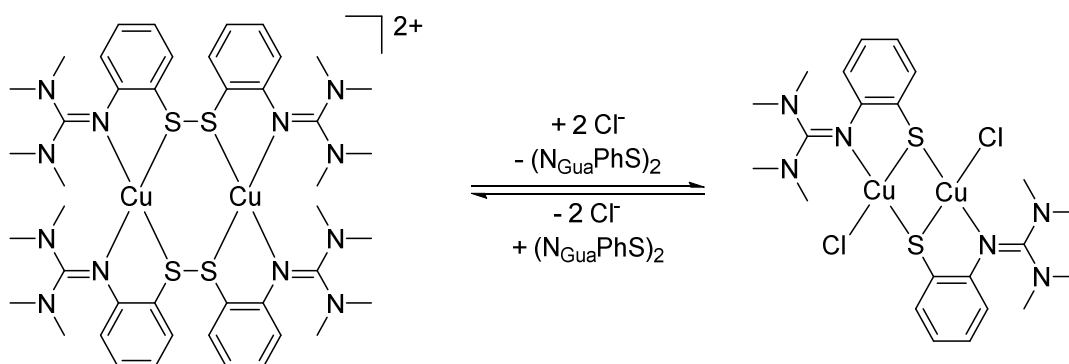
Aufgrund der Vielseitigkeit der Guanidin-Liganden können verschiedenste Koordinationsgeometrien durch die Koordination von Metall-Ionen mit Guanidinen erreicht werden, z.B. linear,<sup>[81c, 89a, 90]</sup> trigonal-planar,<sup>[65a, 81c, 87, 89a, 90b, 90c, 91]</sup> quadratisch-planar,<sup>[81c, 89a, 91a, 92]</sup> tetraedrisch,<sup>[65a, 87, 90e, 91, 93]</sup> trigonal-pyramidal<sup>[94]</sup> und oktaedrisch.<sup>[95]</sup> Außerdem ermöglichen die Donoreigenschaften die Koordination der unterschiedlichsten Metalle (z.B. von Mn bis Zn,<sup>[67b, 81b, 90c, 90e, 91b, 93a, 96]</sup> Li,<sup>[91b]</sup> Mg,<sup>[96d]</sup> Al,<sup>[67b, 96d]</sup> Pd,<sup>[97]</sup> Pt<sup>[97]</sup> und Ag<sup>[81b, 90e, 91b]</sup>). Des Weiteren können auch höhere Oxidationsstufen von koordinierten Metallatomen, wie z.B. Ni(III)<sup>[98]</sup> oder Ag(III),<sup>[99]</sup> durch Delokalisierung der positiven Ladung stabilisiert werden. Auch der Spacer zwischen zwei Guanidin-Funktionen kann den resultierenden Komplex infolge des veränderten Bisswinkels entscheidend beeinflussen. So bildet sich bei der Umsetzung eines Bisguanidin-Liganden mit Ethylen-Spacer mit einem Cu(I)-Salz ein einkerniger tetraedrischer Komplex (**Abb. 1-35, A**).<sup>[96c]</sup> Wird jedoch das analoge Bisguanidin mit Propylen-spacer eingesetzt, resultiert ein zweikerniger Komplex mit linearer Koordinationsgeometrie der einzelnen Cu-Zentren (**Abb. 1-35, B**).<sup>[90a]</sup>



**Abb. 1-35:** Unterschiedliche Koordinationsgeometrien bei Ethylen- (**A**)<sup>[96c]</sup> und Propylen-Spacer (**B**).<sup>[90a]</sup>

Neben diesen vielseitigen Koordinationseigenschaften sind die Anwendungsmöglichkeiten der Guanidine bzw. Guanidin-Komplexe nahezu unbegrenzt. Dabei liegt eine besondere Motivation auf neuartigen Katalysatorsystemen. Die zuvor erwähnten Guanidin-Protonenschwämme sind in der Lage Pd(II)- bzw. Pt(II)-Komplexe zu bilden, welche beispielsweise die HECK-Reaktion zur Arylierung oder Vinylierung von Olefinen bzw. die Hydrosilierung

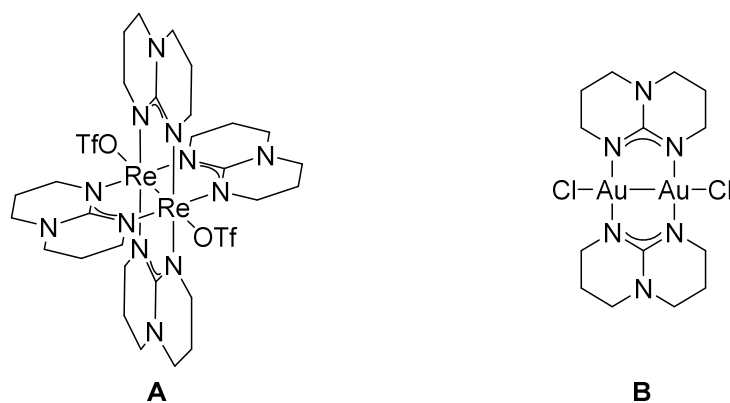
katalysieren.<sup>[97]</sup> Kupfer- und Zink-Komplexe mit Bis-Guanidin-, Guanidin-Pyridin- oder Guanidin-Chinolin-Liganden können zur Sauerstoff-Aktivierung<sup>[90a, 100]</sup> oder als Polymerisations-Katalysatoren in der ROP von Lactid<sup>[101]</sup> oder ATRP von Styrol<sup>[102]</sup> eingesetzt werden, wobei sie sich neben ihrer hohen Aktivität besonders durch ihre Ungiftigkeit im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren auszeichnen.<sup>[101b, 101c]</sup> Außerdem kann die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat ebenfalls durch Guanidin-Kupfer-Komplexe katalysiert werden.<sup>[90c, 91b]</sup> Die Sauerstoff-Aktivierung mit Kupfer-Komplexen mit tripodalen Guanidin-Liganden ist ebenfalls von besonderem Interesse.<sup>[64a-c, 88, 103]</sup> Ein weiteres breites Anwendungsgebiet ist die Synthese von Modellen aktiver Zentren in der biomimetischen Koordinationschemie. Bei den genannten Cu-Komplexen mit Sauerstoff-Aktivität konnten teilweise auch Eigenschaften und Verhalten der Tyrosinase<sup>[100b, 104]</sup> bzw. der Cu-Monooxygenase<sup>[88c, 88d]</sup> festgestellt werden. Ein weiteres bereits vorgestelltes funktionelles Kupfer-System mit Guanidin-Thiolat-Hybridliganden weist valenzdelokalisierte Zustände und einen reversiblen Elektronentransfer auf und gilt daher als Modell für das Cu<sub>A</sub>-Zentrum (vgl. Kap. 1.4.2).<sup>[31, 105]</sup> Die dabei verwendeten Hybridliganden bilden weitere interessante Koordinationsverbindungen, wie z.B. den zweikernigen Kupfer(I)-Disulfid-Komplex, welcher reversibel durch Zugabe von Chlorid-Ionen in einen Kupfer(II)-Thiolat-Komplex umgewandelt werden kann (**Abb. 1-36**).<sup>[106]</sup> Des Weiteren sind Guanidin-Chinolin-Hybridliganden in der Lage einen entatischen Zustand eines Kupfer-Komplexes zu stabilisieren, dessen Koordinationsgeometrie von Cu(I)- bzw. Cu(II)-Zustand zwischen der tetraedrischen und quadratisch-planaren liegt und unabhängig vom Zustand (fest oder in Lösung) ist.<sup>[107]</sup> Es existieren viele weitere aromatische Systeme mit mehreren Guanidin-Gruppen, die starke Basen und Elektronendonoren sind und mehr als ein Metall-Atom koordinieren können.<sup>[108]</sup> Außerdem sind viele weitere Guanidin-Liganden und ihre Komplexe mit interessanten Eigenschaften bekannt.<sup>[109]</sup>



**Abb. 1-36:** Reversible Chlorid-induzierte Disulfid-Thiolat-Umwandlung eines Cu-Guanidin-Komplexes.<sup>[106]</sup>

Neben der Fähigkeit von Guanidinen im neutralen Zustand als monodentate oder chelatisierende Liganden zu fungieren, können sie ebenso in der kationischen oder anionischen

Form an der Bildung von Koordinationsverbindungen beteiligt sein. Guanidinium-Kationen sind bisher jedoch nur als stabilisierende und symmetrische Gegenionen bekannt.<sup>[110]</sup> Im Gegensatz dazu stellen Guanidinate im monoanionischen bzw. dianionischen Zustand wertvolle Liganden in der Koordination von Metallen dar.<sup>[89a]</sup>



**Abb. 1-37:** Zweikernige  $Re_2$ - (**A**)<sup>[111]</sup> bzw.  $Au_2$ -Komplexe<sup>[112]</sup> (**B**) mit [hpp]-Guanidinat-Liganden.

Monoanionische Guanidin-Derivate bilden ein- oder mehrkernige Komplexe mit Übergangsmetallen, wie z.B. Fe,<sup>[113]</sup> Ti und Zr.<sup>[114]</sup> Des Weiteren sind Koordinationsverbindungen mit Hauptgruppen-Metallen (Li,<sup>[115]</sup> Al, Ga<sup>[116]</sup>) und mit Lanthanoid-Elementen (z.B. La, Sm, Yb und Lu)<sup>[115, 117]</sup> bekannt. Einige Guanidinat-Komplexe werden ebenfalls in der Polymerisation von Lactid<sup>[118]</sup> oder der Hydroaminierung von Alkinen<sup>[119]</sup> eingesetzt. Besonders interessant sind auch Komplexverbindungen des bicyklischen Guanidin-Anions [hpp]<sup>-</sup>. Mit diesem Liganden werden zweikernige Metallkomplexe aufgebaut, um Metall-Metall-Mehrfachbindungen zu generieren und höhere Oxidationsstufen zugänglich zu machen. Dabei konnten bereits  $Ir_2$ -<sup>[120]</sup>  $Ru_2$ -<sup>[121]</sup>  $Re_2$ -<sup>[111, 122]</sup>  $Os_2$ -<sup>[123]</sup> und  $Mo_2$ -Komplexe<sup>[124]</sup> (und viele weitere<sup>[125]</sup>) synthetisiert werden, wobei die beschriebene  $Re_2$ -Verbindung (**Abb. 1-37, A**) die bis heute bekannte kürzeste Bindungslänge (2.1562(7) Å) einer Metall-Metall-Vierfachbindung aufweist.<sup>[111]</sup> Zusätzlich wurden mit dem [hpp]<sup>-</sup>-Anion Gold- und Silber-Komplexe erhalten, deren Metall-Metall-Abstände für Interaktionen zwischen diesen sprechen. Der Au-Au-Abstand des beschriebenen zweikernigen Gold-Komplexes (**Abb. 1-37, B**) ist mit 2.4752(9) Å sogar signifikant kleiner als in metallischem Gold (2.884 Å).<sup>[112]</sup> Dianionische Guanidinate stellen die Stickstoff-Analoga des Carbonats dar und bilden ebenfalls Komplexe mit Haupt- und Nebengruppenelementen.<sup>[126]</sup>

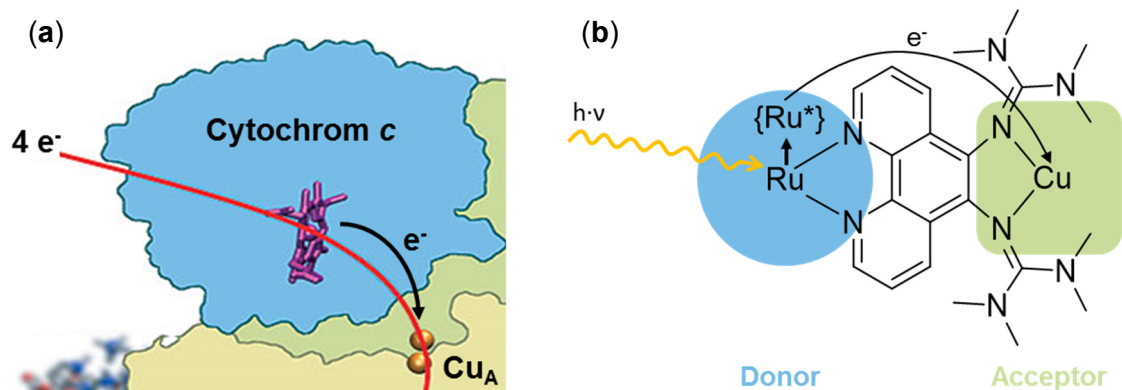


## 2 Zielsetzung

Die Cytochrom-c-Oxidase katalysiert als terminales Enzym der Atmungskette die Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser und besitzt daher eine besondere Bedeutung für biologisches Leben. Ohne dieses Enzym ist das Leben, wie wir es kennen, nicht möglich. Der eingeatmete Sauerstoff wird nach dem Transport zu den Zellen als finaler Elektronenakzeptor einer langen Elektronentransportkette eingesetzt. Die letzten Schritte dieser Kette übernimmt die Cytochrom-c-Oxidase, die mit dem  $\text{Cu}_A$ -, dem Häm *a*-Zentrum und dem eigentlichen Reaktionszentrum Häm  $a_3$ - $\text{Cu}_B$  über vier prosthetische Gruppen verfügt.  $\text{Cu}_A$ - und Häm *a*-Zentrum fungieren dabei als Elektronentransferzentren, wobei der primäre Akzeptor, das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum, die Elektronen vom Elektronencarrier Cytochrom-c bekommt. Dieser erste Elektronentransport stellt einen faszinierenden Prozess dar, der aufgrund spezieller Eigenschaften des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums äußerst effektiv abläuft. Seit der ersten strukturellen Charakterisierung des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums ist es daher das Ziel vieler Koordinationschemiker, ein entsprechendes biomimetisches Modellsystem zu synthetisieren, um die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieses Kupferzentrums im Detail zu verstehen. Die Darstellung von Modellen wurde bisher nur ansatzweise erreicht. Die genauen Kenntnisse der Vorgänge sind zur Behandlung von durch Fehlfunktionen der Atmungskette ausgelösten degenerativen Krankheiten besonders wichtig. Zusätzlich wäre ein Modell, das die natürliche Reaktivität aufweist, für den Einsatz als Katalysator hervorragend geeignet und noch unbekannte Aspekte der Kupfer-Koordination könnten aufgeklärt werden.

Der Elektronentransferweg zwischen Cytochrom-c und dem  $\text{Cu}_A$ -Zentrum ist bisher sehr wenig verstanden, da keine Übertragungswege-Analyse aufgrund der nicht vorhandenen Kristallstruktur der Cytochrom-c-Oxidase mit angedocktem Substrat Cytochrom-c möglich ist. Um den Elektronentransport detailliert verstehen zu können, ist es somit unerlässlich, neben einem funktionsfähigen biomimetischen  $\text{Cu}_A$ -Modellsystem auch den Elektronentransfer dieses Zentrums zu modellieren.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von kupferbasierten Elektronentransfer-Modellsystemen nach dem Vorbild der Cytochrom-c-Oxidase (**Abb. 2-1, (a)**) sowie der Untersuchung der Elektronenübertragung. Derartige Systeme sind modular aufgebaut und bestehen grundsätzlich aus einem Elektronendonator und einem -akzeptor, die über einen Linker miteinander verknüpft sind (**Abb. 2-1, (b)**). Als Elektronenquelle wird ein Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplex gewählt, der einen photoinduzierten Elektronentransfer ermöglicht. Dabei wird das Ru-System in einen angeregten Zustand  $\text{Ru}^*$  überführt, aus dem dann ein Elektron intramolekular auf den Akzeptor übertragen werden kann.



**Abb. 2-1:** Geplante Elektronentransfersysteme: (a) Ausschnitt der Cytochrom-c-Oxidase als Vorbild;<sup>[22]</sup>  
 (b) nach Anregung durch Photonen mit geeigneter Wellenlänge ablaufender Elektronentransfer.

Die Wahl eines geeigneten Linker-Systems ist bei der Darstellung von Elektronentransfersystemen von entscheidender Bedeutung. Dazu werden außergewöhnliche Liganden benötigt, die in der Lage sind aufgrund ihres molekularen Aufbaus zwei differenzierte Metall-Zentren miteinander zu verbinden. In dieser Arbeit wurden daher innovative Phenanthrolin-Guanidin-Hybridmaterialien (**Abb. 2-1, (b)**) aufgrund der herausragenden biomimetischen Eigenschaften der Donorfunktionen entwickelt, die zwei voneinander getrennte Stickstoff-Donorgruppen aufweisen. Zunächst soll die Synthese und Charakterisierung dieser Hybride vorgestellt werden.

Im weiteren Verlauf ist es essentiell, die Koordinationseigenschaften der Linker genau zu kennen, bevor der Aufbau der Elektronentransfersysteme erfolgen kann. Dazu wurden Umsetzungen mit verschiedenen Übergangsmetall-Salzen durchgeführt. Basierend auf den daraus resultierenden Ergebnissen werden anschließend die Elektronentransfersysteme mit einer Elektronenquelle (Ru) und einer Elektronensenke (Cu) als erste Schritte für ein Ersatzschaltbild des Elektronentransfers von Cytochrom c auf das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum aufgebaut (**Abb. 2-1**) und stellen damit ein ultimatives Ziel auf dem Weg zum Modell dar.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich somit wie folgt zusammenfassen:

- Synthese und Charakterisierung der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride
- Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der Linker
- Aufbau der Elektronentransfersysteme sowie erste Analysen zum Elektronentransfer

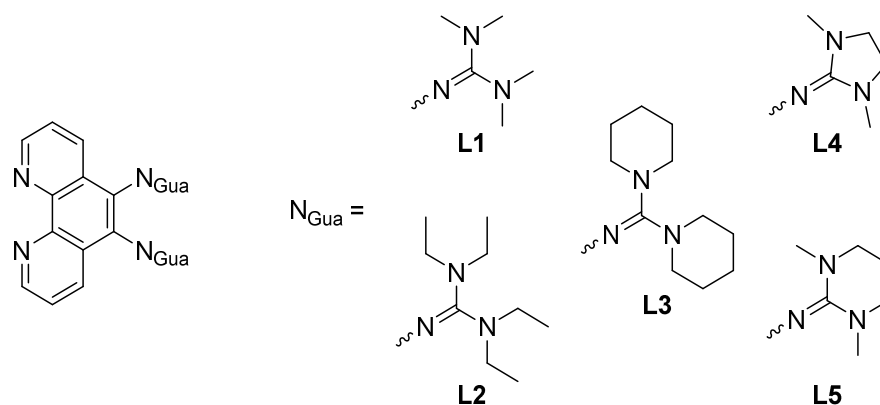
Um wertvolle Informationen über die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen zu erhalten, werden spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Zusätzlich sind - sofern möglich - Einkristalle darzustellen, um die absolute Molekülstruktur einwandfrei bestimmen und bestätigen zu können.

### 3 Phenanthrolin-Guanidin-Hybride

#### 3.1 Neuartige Linkersysteme

Um zwei Metallzentren miteinander verknüpfen zu können, werden Ligandensysteme benötigt, die zwei räumlich voneinander getrennte Koordinationsmöglichkeiten bieten. Diese janusköpfigen Linker sollen in der Lage sein, zunächst eine selektive Koordination an eines dieser Metallzentren zu ermöglichen. Erst danach darf die Bindung an die zweite Koordinationsstelle erfolgen, damit die gewünschten Elektronentransfersysteme gezielt in mehrstufigen Synthesen aufgebaut werden können.

Zu diesem Zweck wurden die innovativen Phenanthrolin-Guanidin-Hybride (**Abb. 3-1**) entwickelt, welche zwei getrennte Stickstoff-Donor-Stellen aufweisen. Sie stellen eine neue Klasse der Guanidin-Hybride dar, die einen Phenanthrolin- und einen Guanidin-Teil besitzen. Durch die Phenanthrolin-Einheit wird die Koordination an zunächst ein Metallzentrum aufgrund der hohen Affinität dieser Einheit - durch die hohe thermodynamische Stabilität des resultierenden Komplexes - zur Komplexierung eines Metallatoms hervorragend ermöglicht. Anschließend kann die Bindung auf der Guanidin-Seite durch ebenfalls gute Komplexierungseigenschaften erfolgen. Zusätzlich erfüllen diese Gruppen außerordentlich die geforderte Biomimetik infolge ihrer Ähnlichkeit zu natürlich vorkommenden Stickstoff-Donor-Systemen.



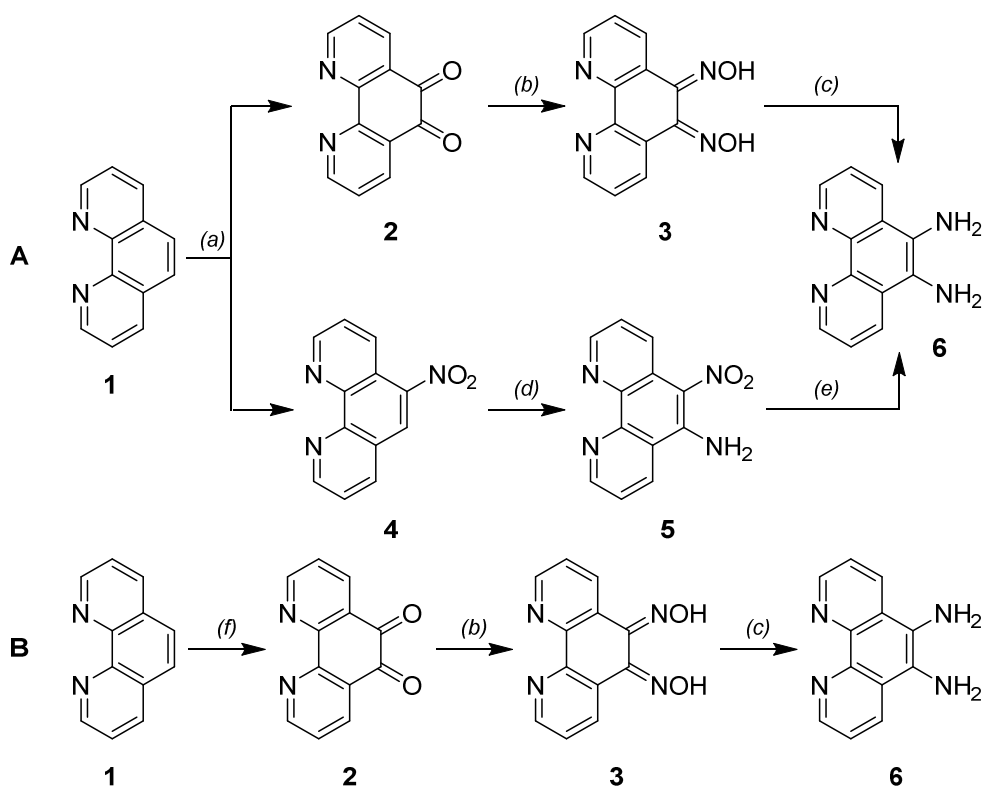
**Abb. 3-1:** Überblick über die synthetisierten Phenanthrolin-Guanidin-Hybride.

Es wurden verschiedene Guanidine synthetisiert (**Abb. 3-1**), welche sich hinsichtlich ihrer aliphatischen Reste des Amin-Stickstoffes der Guanidin-Einheiten in zwei Gruppen unterscheiden lassen. Die Vertreter des offenen Typs bilden PhenTMG (**L1**; Phenanthrolin-Tetramethylguanidin), PhenTEG (**L2**; Phenanthrolin-Tetraethylguanidin) und PhenDPG (**L3**; Phenanthrolin-Dipentylguanidin). PhenDMEG (**L4**; Phenanthrolin-Ethylendimethylgani-

din) und PhenDMPG (**L5**; Phenanthrolin-Dimethylpropylguanidin) stellen aufgrund der Verknüpfung der Amin-Stickstoffe einer Guanidin-Einheit durch eine Ethylen- (**L4**) bzw. Propylen-Brücke (**L5**) die Guanidine des geschlossenen Typs dar. **L1** und **L4** wurden bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC<sup>[127]</sup> synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.

### 3.2 Synthetische Aspekte

Die Darstellung der zuvor vorgestellten Phenanthrolin-Bis-Guanidine erfolgt nach der von EILINGSFELD *et al.*<sup>[75]</sup> und KANTLEHNER *et al.*<sup>[76]</sup> etablierten Methode. Diese Synthesestrategie hat sich durch ihre variablen Anwendungsmöglichkeiten mit den verschiedensten Edukten und die guten Ausbeuten mit hohen Reinheiten besonders bewährt.<sup>[52, 78]</sup> Dazu wird ein Aminderivat in einer Kondensationsreaktion mit einem Chlorformamidiniumchlorid (VILSMEIER-Salz) umgesetzt.

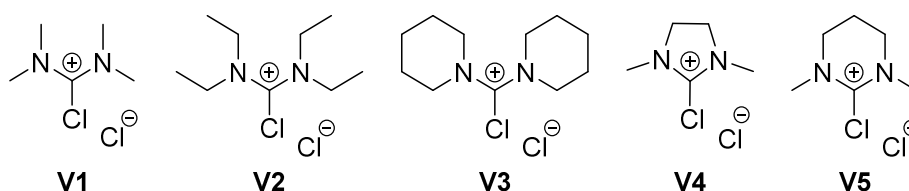


**Abb. 3-2:** Unterschiedliche Wege zur Synthese des PhenDiamins **6**.

(a) rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 %  $\text{SO}_3$ ),  $\text{HNO}_3$  (72 %);<sup>[128]</sup> (b)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{EtOH}$ ;<sup>[129]</sup> (c)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 10 % Pd/C,  $\text{EtOH}$ ;<sup>[129]</sup> (d)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ;<sup>[130]</sup> (e)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 10 % Pd/C,  $\text{EtOH}$ ;<sup>[130]</sup> (f)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %),  $\text{HNO}_3$  (65 %),  $\text{KBr}$ .<sup>[131]</sup>

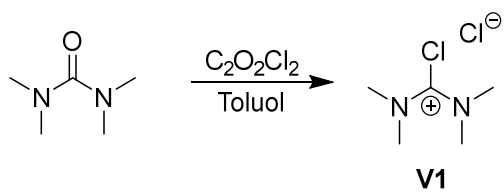
1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin (**6**, PhenDiamin) stellt als Aminderivat das wesentliche Edukt zur Synthese der Guanidin-Hybride dar. Die Synthese kann nach verschiedenen literaturbekannten Wegen<sup>[128-131]</sup> (**Abb. 3-2**) über mehrere Stufen aus 1,10-Phenanthrolin **1**

erfolgen. Route A führt über fünf Schritte mit einer Gesamtausbeute von ca. 30 % zum gewünschten Produkt. Im ersten Reaktionsschritt wird dabei **1** in Oleum (20 % SO<sub>3</sub>) und Salpetersäure (72 %) zu zwei weiterzuverwendenden Produkten (1,10-Phenanthrolin-5,6-Dion **2** und 5-Nitro-1,10-Phenanthrolin **4**) oxidiert bzw. nitriert.<sup>[128]</sup> Das erhaltene Dion **2** wird in absolutiertem Ethanol mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Bariumcarbonat zu 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dioxim **3** umgesetzt.<sup>[129]</sup> Anschließend erfolgt die Reduktion zum Diamin **6** mittels Hydrazin-Monohydrat und 10 % Palladium auf Aktivkohle als Katalysator in wasserfreiem Ethanol.<sup>[129]</sup> Aus der nitrierten Verbindung **4** kann ebenfalls, zunächst über eine Aminierung (NH<sub>2</sub>OH · HCl, KOH, abs. Ethanol) zum 5-Amino-6-Nitro-1,10-Phenanthrolin **5** gefolgt von einer anschließenden Reduktion (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, 10 % Pd/C, abs. Ethanol) der Nitro-Gruppe, **6** erhalten werden.<sup>[130]</sup> In Route B kann das zweite Produkt des ersten Reaktionsschrittes aus Route A (5-Nitro-1,10-Phenanthrolin **4**) durch den Einsatz von Kaliumbromid in einem Gemisch aus Schwefelsäure (96 %) und Salpetersäure (65 %) vermieden werden.<sup>[131]</sup> Somit reduziert sich der Aufwand auf drei Reaktionsschritte, was zu einer Gesamtausbeute über alle Schritte von 70 bis 80 % führt. Damit ist Route B aufgrund der höheren Ausbeute und des geringeren Aufwandes der bevorzugte Weg zur Synthese von **6**.

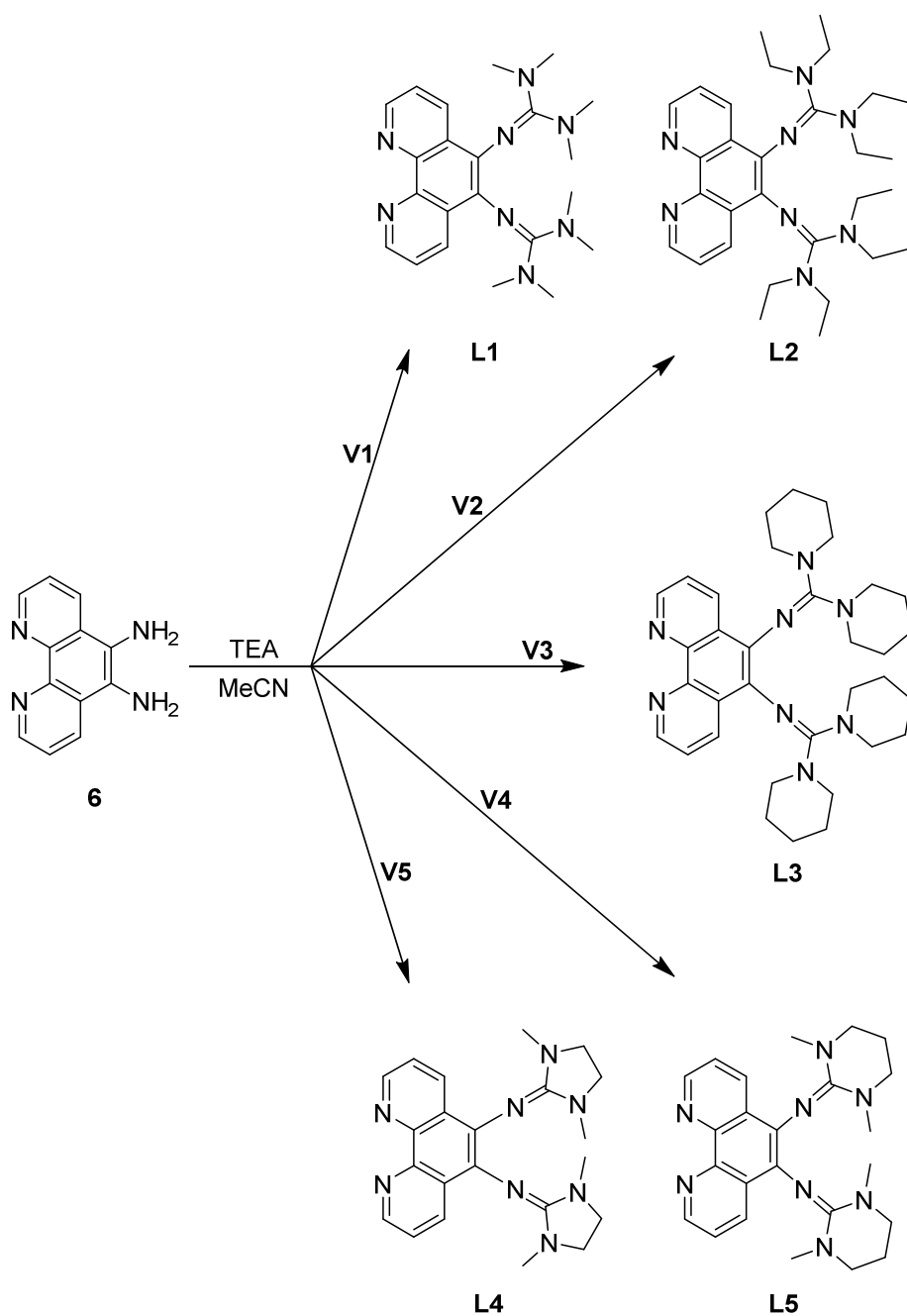


**Abb. 3-3:** Übersicht der verwendeten VILSMEIER-Salze.

Es wurden verschiedene Chlorformamidiniumchloride ausgewählt (**Abb. 3-3**), um Guanidine mit unterschiedlichem sterischem Anspruch oder Einschränkungen in der Drehbarkeit der Alkylsubstituenten durch verknüpfte Amin-Stickstoffe zu ermöglichen. Damit können Guanidine mit unterschiedlichen Donoreigenschaften des koordinierenden Imin-Stickstoffes erhalten werden. Die gewählten VILSMEIER-Salze sind N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid **V1**, N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid **V2**, N,N,N',N'-Dipentylchlorformamidiniumchlorid **V3**, N,N'-Ethylen-N,N'-Dimethylchlorformamidiniumchlorid **V4** und N,N'-Dimethyl-N,N'-Propylchlorformamidiniumchlorid **V5**. Sie lassen sich nach einer modifizierten Synthesemethode von HIMMEL *et al.*<sup>[77]</sup> aus dem jeweiligen Harnstoff und Oxalylchlorid in trockenem Toluol herstellen (**Abb. 3-4**). Die Anwendung von wasserfreien Bedingungen ist für die Synthese und Verwendung der VILSMEIER-Salze essentiell, da diese mit Wasser zu HCl und zum jeweiligen Harnstoff zurück reagieren. Diese Reaktion erfolgt bereits bei kleinsten Spuren von Wasser, z.B. in Form von Luftfeuchtigkeit, so dass eine Lagerung unter Schutzgasbedingungen in einer Glove-Box erforderlich ist.



**Abb. 3-4:** Synthese der VILSMEIER-Salze am Beispiel von **V1**.



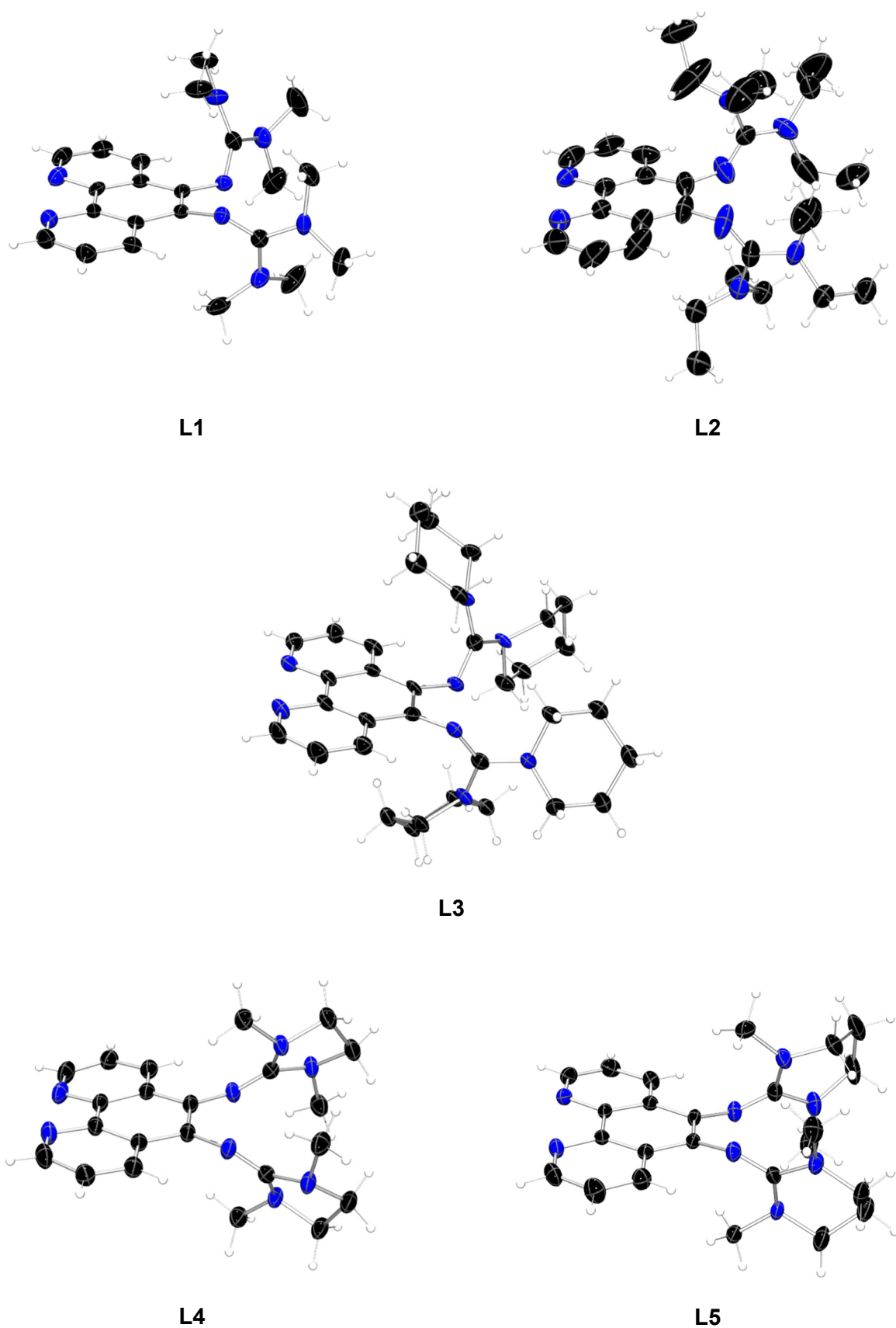
**Abb. 3-5:** Zusammenfassung der synthetisierten Linkersysteme.

Eine Kondensationsreaktion des PhenDiamins **6** und des jeweiligen VILSMEIER-Salzes führt zu den gewünschten Phenanthrolin-Guanidin-Hybriden (**Abb. 3-5**). Dazu wird das in abs. Acetonitril gelöste Chlorformamidiniumchlorid zu einer eisgekühlten Suspension aus **6** und Triethylamin (TEA) in abs. Acetonitril getropft, welche anschließend für sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt wird. Die Hilfsbase Triethylamin wird im äquimolaren Verhältnis zu den enthaltenen Aminfunktionen eingesetzt, um das entstehende HCl abzufangen und so das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben. Das dabei erhaltene Triethylamin-Hydrochlorid wird durch die Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung nach Abkühlen des Reaktionsgemisches zurück in die freie Base überführt, wobei die verwendete Menge an NaOH äquimolar zum eingesetzten Triethylamin gewählt wird. Dann werden Lösungsmittel und Triethylamin unter Vakuum entfernt und das entsprechende Bisguanidin-Hydrochlorid bleibt zurück. Es wird eine 50 %-ige Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben, um das Guanidin zu deprotonieren. Anschließend erfolgt die Extraktion des freien Guanidins mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel (**L1**: Diethylether, **L2**: Hexan, **L3/L4/L5**: Dichlormethan). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren konnten die Phenanthrolin-Guanidin-Hybride als gelbe bis orangefarbene Feststoffe mit Ausbeuten von 70 bis 90 % erhalten werden.

### 3.3 Kristallstrukturen

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **L1**, **L3** und **L5** konnten durch langsames Abdampfen von Acetonitril, bzw. für **L2** von Dichlormethan, aus einer nahezu gesättigten Lösung nach ein bis zwei Wochen erhalten werden. **L4** konnte durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung innerhalb weniger Tage kristallisiert werden. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen sind in **Abb. 3-6** abgebildet. Ein Vergleich von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln erfolgt in **Tab. 3-1**.

**L1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die minimale Unterschiede in den Bindungslängen und -winkel aufweisen. In **Abb. 3-6** ist daher nur eines dieser Moleküle abgebildet, zum Vergleich in **Tab. 3-1** wurden jedoch die Daten beider Moleküle zur Berechnung der Mittelwerte herangezogen. **L2** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , **L3** triklin in der Raumgruppe  $P1$  und **L4** und **L5** monoklin in den Raumgruppen  $C2/c$  bzw.  $Cc$  mit jeweils einem Molekül pro asymmetrischer Einheit. Die Molekülstrukturen der einzelnen Linkersysteme zeigen eine vergleichbare Anordnung ohne signifikante Unterschiede. Dabei liegt jeweils eine planare Phenanthrolin-Ebene vor, aus der durch die verschiedenen sterischen Ansprüche der Guanidin-Substituenten diese unterschiedlichen stark gewinkelt herausstehen.



**Abb. 3-6:** Molekülstrukturen der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride im Festkörper  
(Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



**Tab. 3-1:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel und berechnete  $\rho$ -Werte der Linkersysteme.

	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
Bindungslängen [Å]					
$N_{\text{Imin}}-C_{\text{Phen}}$	1.405(2)	1.404(8)	1.412(5)	1.398(2)	1.393(4)
$N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$	1.295(2)	1.281(8)	1.307(6)	1.284(2)	1.300(4)
$C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$	1.376(2)	1.373(8)	1.382(6)	1.383(3)	1.373(4)
Bindungswinkel [°]					
$C_{\text{Phen}}-N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$	121.3(2)	121.1(5)	119.7(4)	126.3(2)	127.3(3)
$N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$	126.7(2)	125.9(5)	125.8(4)	132.5(2)	126.9(3)
	119.1(2)	118.3(6)	119.2(4)	120.0(2)	117.4(3)
$N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$	114.2(2)	115.7(6)	115.1(4)	107.5(2)	115.8(3)
$\rho$	0.94	0.93	0.95	0.93	0.95

Auffallend bei der Betrachtung der Bindungslängen (**Tab. 3-1**) der einzelnen Liganden ist, dass die gesamte Guanidin-Einheit der Guanidine des geschlossenen Typs **L4** und **L5** durch kürzere  $N_{\text{Imin}}-C_{\text{Phen}}$ -Bindungen näher an dem Phenanthrolin-Teil liegt. Die  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung ist aufgrund von insgesamt kürzeren Bindungslängen zwischen 1.281(8) und 1.307(6) Å im Vergleich zu den  $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen im Bereich von 1.373(8) und 1.383(3) Å komplett lokalisiert. Das Guanidin-Zentrum  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}-(N_{\text{Amin}})_2$  zeigt für alle Liganden eine planare Geometrie mit einer verzerrten trigonalen Anordnung infolge der lokalisierten Doppelbindung. In diesem trigonalen Aufbau ist der  $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkel (Mittelwert für **L1**, **L2**, **L3** und **L5**: 115.2(6)°) kleiner verglichen mit den  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkeln (Mittelwert für **L1**, **L2**, **L3** und **L5**: 122.4(6)°). **L4** zeigt einen noch wesentlich kleineren  $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkel von 107.5(2)° durch die Ethylen-Brücke zwischen den beiden Amin-Stickstoff-Atomen. Die Torsionswinkel zwischen dem Guanidin-Zentrum  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}-(N_{\text{Amin}})_2$  und der  $(C)_2-N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}$ -Ebene liegen für **L1** in einem Bereich von 28.5 und 34.2°, was einem Mittelwert von 30.7° entspricht, für **L2** zwischen 13.7 und 50.1° (Mittelwert: 31.8°), für **L3** zwischen 31.5 und 38.6° (Mittelwert: 34.0°), für **L4** zwischen 13.2 und 13.7° (Mittelwert: 13.5°) und für **L5** zwischen 6.3 und 21.2° (Mittelwert: 12.2°). Auch hierbei werden die kleineren Winkel zwischen diesen Ebenen der Guanidine des geschlossenen Typs **L4** und **L5**

durch die jeweilige Verbrückung der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome hervorgerufen. Die  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Guanidin-Zentren sind zur planaren Phenanthrolin-Ebene im Mittel um einen Winkel von  $72.7^\circ$  für **L1** (individuelle Werte zwischen  $69.3$  und  $75.9^\circ$ ),  $82.2^\circ$  für **L2** (zwischen  $80.9$  und  $83.5^\circ$ ),  $77.8^\circ$  für **L3** (zwischen  $76.8$  und  $78.8^\circ$ ),  $51.2^\circ$  für **L4** und  $67.2^\circ$  für **L5** (zwischen  $65.4$  und  $68.9^\circ$ ) verdreht. Der kleinere Winkel der Verdrillung dieser beiden Gruppen bei **L4** und **L5** hängt ebenfalls mit einer kleineren Zahl an möglichen Freiheitsgraden zur Anordnung der Atome durch die Verbrückung der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome zusammen, welches auch anhand der Werte der  $C_{\text{Phen}}-N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ -Winkel ersichtlich ist (**Tab. 3-1**). Diese Winkel weisen für die genannten Guanidine des geschlossenen Typs größere Werte auf, was einem von der Phenanthrolin-Ebene weniger stark abgewinkelten Guanidin-Teil entspricht. Untereinander bilden die Guanidin-Zentren der einzelnen Linker Winkel von  $65.0^\circ$  (**L1**),  $82.2^\circ$  (**L2**),  $56.4^\circ$  (**L3**),  $42.0^\circ$  (**L4**) und  $23.2^\circ$  (**L5**) zueinander.

Zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb einer Guanidin-Funktion wird ein struktureller Parameter verwendet, der definiert ist als Verhältnis der Länge der  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung  $a$  und der Summe der beiden Längen der  $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen  $b$  und  $c$ :  $\rho = 2a/(b+c)$ .<sup>[64a]</sup> Die Anwendung dieser Formel führt für die vorgestellten Guanidine im Durchschnitt zu  $\rho$ -Werten von  $0.94$  für **L1**,  $0.93$  für **L2**,  $0.95$  für **L3**,  $0.93$  für **L4** und  $0.95$  für **L5** (**Tab. 3-1**). Diese Werte können jeweils fast vollständig lokalisierten Doppelbindungen mit einem kleinen Anteil an Delokalisierung (vollständige Delokalisierung  $\rho = 1$ ) aufgrund des direkt angebondenen aromatischen Systems, welches sich an der Delokalisierung im Guanidin-System beteiligen kann, zugeordnet werden.<sup>[64a, 64d]</sup>

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Strukturdaten der Guanidin-Einheit der dargestellten Ligandensysteme mit Literaturangaben verglichen werden. Da Guanidine mit Tetraethyl- (**L2**), Dipentyl- (**L3**) und Dimethyl-Propyl-Substituenten (**L5**) bisher wenig diskutiert wurden, beschränkt sich dieser Vergleich auf die TMG- und DMEG-Spezies (**L1** und **L4**). Die Bindungslängen und -winkel der Vergleichssysteme<sup>[132]</sup> stimmen mit **L1** und **L4** nahezu überein. YAMAGUCHI *et al.*<sup>[132a]</sup> beschrieben eine Bis-( $N,N,N',N'$ -Tetramethylguanidin)-Phenyl-Verbindung mit einer lokalisierten  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung (Bindungslänge:  $1.295(2)$  Å (**L1**:  $1.295(2)$  Å); -winkel:  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$   $118.9(2)$  und  $126.8(2)^\circ$  (**L1**:  $119.1(2)$  und  $126.7(2)^\circ$ ),  $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$   $114.2(2)^\circ$  (**L1**:  $114.2(2)^\circ$ ); gemittelte Werte). Bis-Guanidine mit einem Biphenyl- bzw. Binaphthyl-Rückgrat wurden von HIMMEL *et al.*<sup>[132b]</sup> vorgestellt (Bindungslänge  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ : Biphenyl: TMG:  $1.292(2)$ , DMEG:  $1.287(2)$ ; Binaphthyl: TMG:  $1.299(3)$ , DMEG:  $1.286(2)$  Å (**L1** (TMG):  $1.295(2)$ , **L4** (DMEG):  $1.284(2)$  Å); Bindungswinkel ( $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ ): Biphenyl: TMG:  $114.1(1)$ , DMEG:  $108.2(2)$ ; Binaphthyl: TMG:  $114.6(2)$ , DMEG:  $108.4(2)^\circ$  ((**L1**:  $114.2(2)$ , **L4**:  $107.5(2)^\circ$ ); gemittelte Werte).

### 3.4 NMR-Spektroskopie

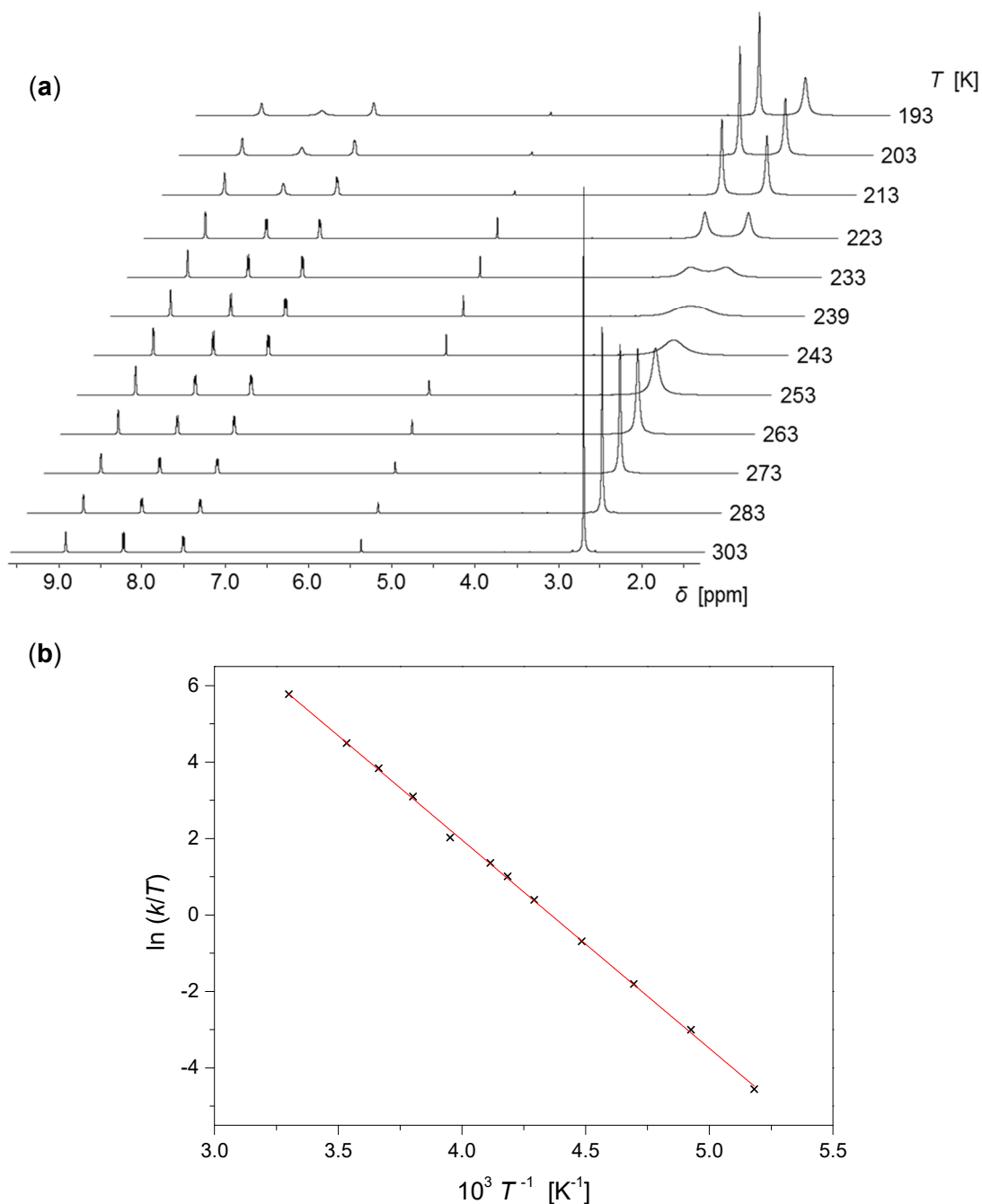
Die Phenanthrolin-Bis-Guanidine wurden durch NMR-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln umfassend charakterisiert. In **Tab. 3-2** sind die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale exemplarisch in deuteriertem Dichlormethan dargestellt. Dabei liegen die  $\delta$ -Werte der einzelnen Verschiebungen jeweils nahezu im gleichen Bereich mit kleinen Unterschieden zwischen dem offenen Typ (**L1**, **L2** und **L3**) und dem geschlossenen Typ (**L4** und **L5**). Das Guanidin-Kohlenstoff-Atom zeigt die größte Differenz zwischen den beiden Typen (Mittelwerte für **L1**, **L2** und **L3**: 159.8 ppm; **L4** und **L5**: 153.1 ppm), welches erneut durch die Verbrückung der beiden Amin-Stickstoffe hervorgerufen wird.

**Tab. 3-2:** Verschiebungen der NMR-Signale  $\delta$  der Linkersysteme bei 303 K in  $CD_2Cl_2$  in ppm.

	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
<sup>1</sup> H-NMR					
N <sub>Amin</sub> C <sub>2</sub> -Gruppe (C = CH <sub>3</sub> bzw. CH <sub>2</sub> )	2.69	3.16	3.11	2.64 3.30	2.74 3.22
Phenanthrolin- Protonen	7.49	7.49	7.51	7.53	7.45
	8.21	8.23	8.20	8.53	8.49
	8.90	8.90	8.91	8.90	8.89
<sup>13</sup> C-NMR					
N <sub>Amin</sub> C <sub>2</sub> -Gruppe (C = CH <sub>3</sub> bzw. CH <sub>2</sub> )	39.0	41.4	48.8	33.8 48.3	38.8 49.1
Guanidin- Kohlenstoff	160.0	159.4	159.9	153.8	152.3
CH von Phenanthrolin	121.8	121.6	121.8	121.9	122.1
	131.2	131.4	131.3	132.3	132.3
	146.1	146.0	146.1	146.2	146.3
Quartäre Kohlenstoff- Atome von Phenanthrolin	127.1	127.0	127.1	127.7	127.8
	133.1	133.7	133.7	130.2	131.2
	143.4	143.5	143.4	143.3	143.4

Bei 303 K zeigen die Methyl-Gruppen der Dimethylamino-Spezies (-NMe<sub>2</sub>) der Guanidin-Einheit von **L1** nur ein Signal ( $\delta = 2.69$  ppm). Durch Abkühlen kann dieses Singulett in zwei Signale mit gleicher Intensität aufgespalten werden (**Abb. 3-7, (a)**). Dieses Verhalten stellt eine typische Eigenschaft von Guanidinen dar (vgl. Kap 1.7.2), wobei die Aufspaltung der

Peaks der Substituenten am  $N_{\text{Amin}}$ -Atom aufgrund der Minimierung der Geschwindigkeit der *syn-anti*-Isomerisierung hervorgerufen wird. Diese Isomerisierung kann durch eine Rotation um die  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung oder eine Inversion am Imin-Stickstoff ermöglicht werden.<sup>[63]</sup> Eine Inversion wird hier vernachlässigt, da diese in diesen Systemen aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist.<sup>[64d]</sup> Eine Rotation um die  $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Einfachbindung kann ebenfalls erfolgen, die jedoch auch bei sehr tiefen Temperaturen auf der NMR-Zeitskala zu schnell ist.<sup>[52]</sup>



**Abb. 3-7:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **L1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a) und daraus resultierender EYRING-Plot der kinetischen Daten (b).

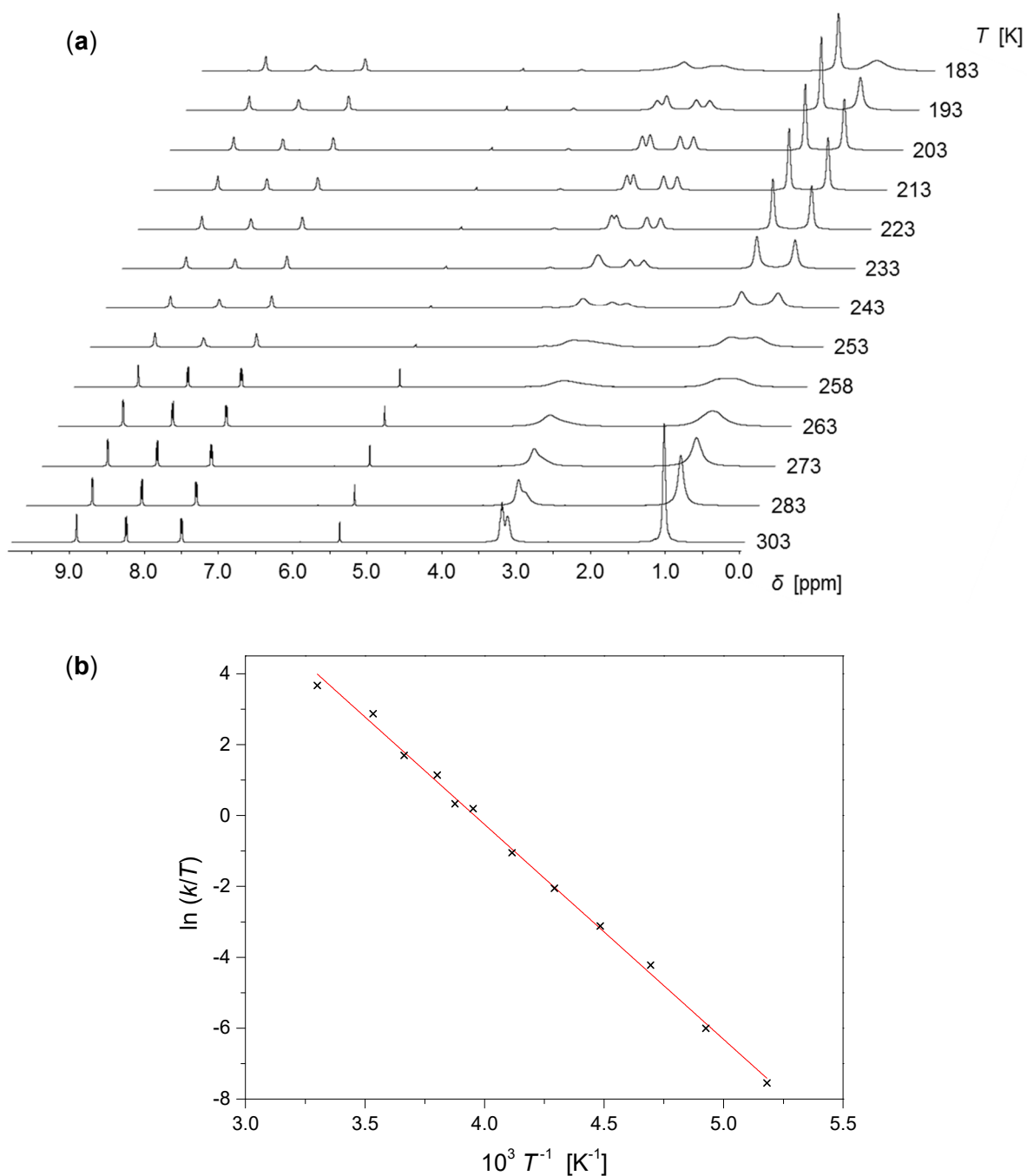
Mittels Line-Shape-Analyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können die kinetischen Daten zur Moleküldynamik bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden (vgl. Kap 8.2). Über den EYRING-Plot<sup>[63]</sup> der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten (**Abb. 3-7, (b)**) wird die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  für **L1** erhalten. Für diese Aktivierungsbarriere der *syn-anti*-Isomerisierung ergibt sich bei einer Koaleszenz-Temperatur von  $T_c = 239$  K eine Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 45.3 \pm 0.3$  kJ mol $^{-1}$ .

Dieser Wert liegt im Bereich von aromatischen Tetramethyl-Guanidinen, die aus der Literatur bekannt sind (49.0 (Bis-TMG-Naphthalin),<sup>[64d]</sup> 50.7 (TMG-Phenyl),<sup>[63]</sup> 53.7 kJ mol $^{-1}$  (Bis-TMG-Diphenylenamin)<sup>[52]</sup>). Durch die Konjugation mit dem aromatischen System wird die  $\text{N}_{\text{Imin}}=\text{C}_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung geschwächt, so dass geringere Aktivierungsenergien im Vergleich zu aliphatischen Guanidinen (78.6 (1,3-Bis-TMG-Propan)<sup>[52]</sup>, 76.2 kJ mol $^{-1}$  (TMG-Ethyl)<sup>[63]</sup>) resultieren.<sup>[52]</sup> Im weiteren Verlauf deutet sich bei einer Temperatur von 193 K die eingeschränkte Rotation einer  $\text{C}_{\text{Imin}}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Einfachbindung durch ein breiter werdendes Signal bereits an. Dies kann jedoch nicht weiter untersucht werden, da dazu eine wesentlich tiefere Temperatur nötig wäre, die apparaturbedingt und lösungsmittelabhängig nur schwer erreicht werden kann.

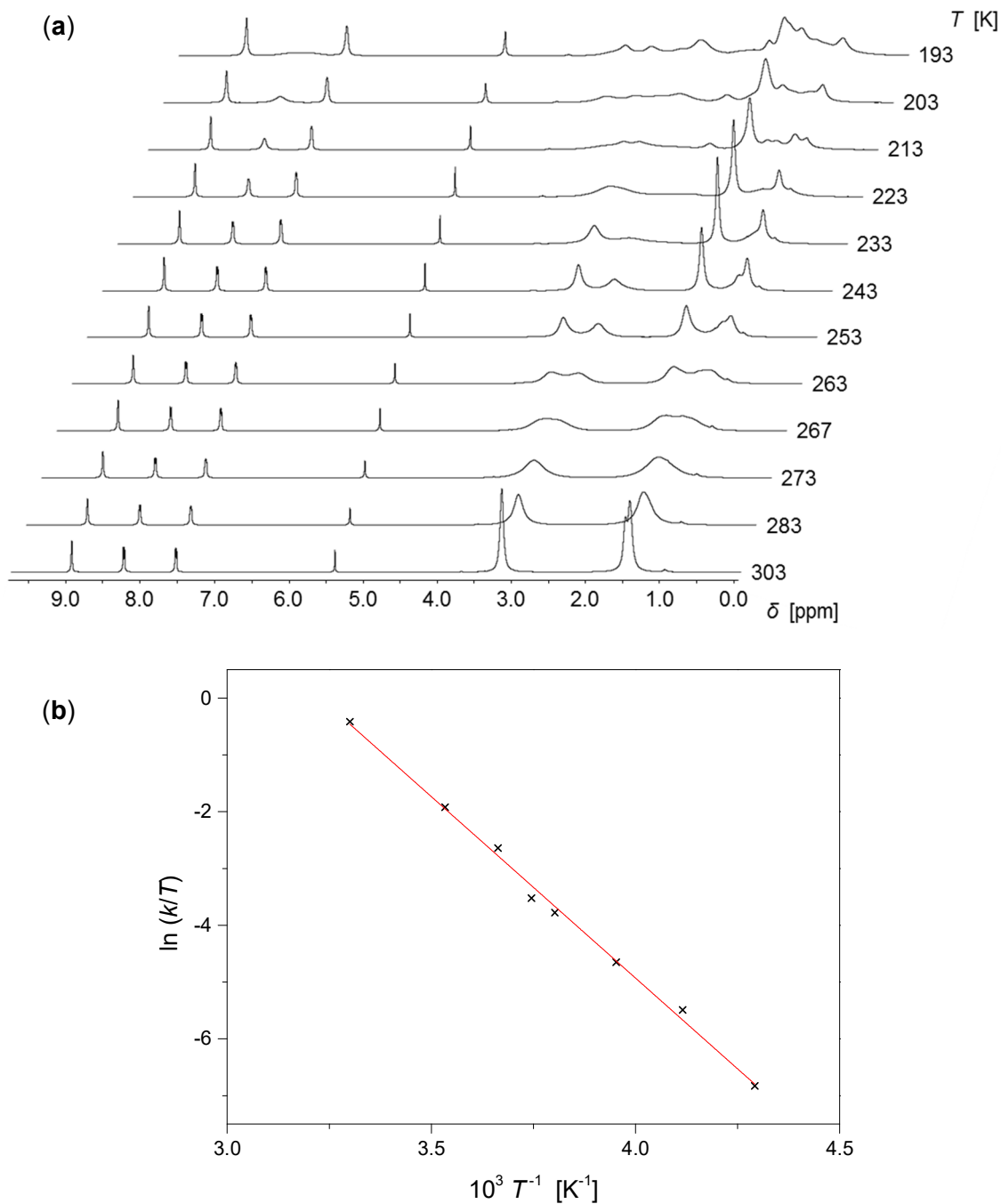
Dieses Koaleszenz-Verhalten kann auch für die anderen Linkersysteme untersucht werden. Dabei zeigt sich für den PhenTEG-Liganden **L2** ebenfalls eine Signalaufspaltung der Methyl-Gruppe ( $\delta$  ca. 1.0 ppm bei 303 K, **Abb. 3-8, (a)**) bei einer Temperatur von  $T_c = 258$  K. Der zugehörige EYRING-Plot (**Abb. 3-8, (b)**) liefert eine freie Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 50.4 \pm 0.9$  kJ mol $^{-1}$ . Bei einer Temperatur von 183 K deutet sich die eingeschränkte Rotation einer Methyl-Gruppe durch ein breiter werdendes Signal im Vergleich zu **L1** bereits deutlicher an. Die Koaleszenz der Methylen-Gruppen ( $\delta$  ungefähr 3.2 ppm bei 303 K) kann jedoch nicht beobachtet werden, da diese oberhalb der Siedetemperatur von Dichlormethan liegt (zwei getrennte Signale bei 303 K). Im weiteren Verlauf bilden die beiden Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen aufgrund zunehmender Einschränkungen der Rotationen und der leichten Verschiebung der Signale durch die Temperaturänderung zunächst ein breites Signal (263 K), das sich anschließend für jede Methylen-Gruppe in jeweils ein Signal aufspaltet (203 K). Ein genauer Koaleszenz-Punkt kann in diesem Fall nicht bestimmt werden, weil sich zunächst sehr breite Signale zeigen (253 K) und dann daraus ein Signal- bzw. Methylen-Gruppen-Verhältnis von 2:1:1 entsteht (243 K).

Für **L3** resultiert ein stark strukturabhängiges Verhalten (**Abb. 3-9, (a)**), da alle Methylen-Gruppen miteinander verknüpft sind. Der Koaleszenz-Punkt der  $\text{N-CH}_2$ -Gruppe ( $\delta$  bei 303 K etwa 3.1 ppm) liegt bei einer Temperatur von  $T_c = 267$  K. Aus dem EYRING-Plot der kinetischen Daten der Line-Shape-Analyse (**Abb. 3-9, (b)**) lässt sich eine freie Aktivierungsenergie

gie von  $\Delta G^\ddagger = 53.1 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermitteln. Die Einschränkungen der Rotationen der anderen Methylen-Gruppen können nicht genau untersucht werden, da diese ein gemeinsames Signal bei 303 K bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.4 \text{ ppm}$  bilden. Sie zeigen jedoch ebenfalls ein starkes Koaleszenz-Verhalten am Koaleszenz-Punkt der N-CH<sub>2</sub>-Gruppe (267 K) aufgrund der Verknüpfung der Methylen-Gruppen. Durch fortlaufendes Abkühlen erfolgt eine weitere Aufspaltung der Signale bis schließlich bei 193 K zehn unterschiedliche Signale für jeweils zwei äquivalente CH<sub>2</sub>-Gruppen zu erkennen sind.

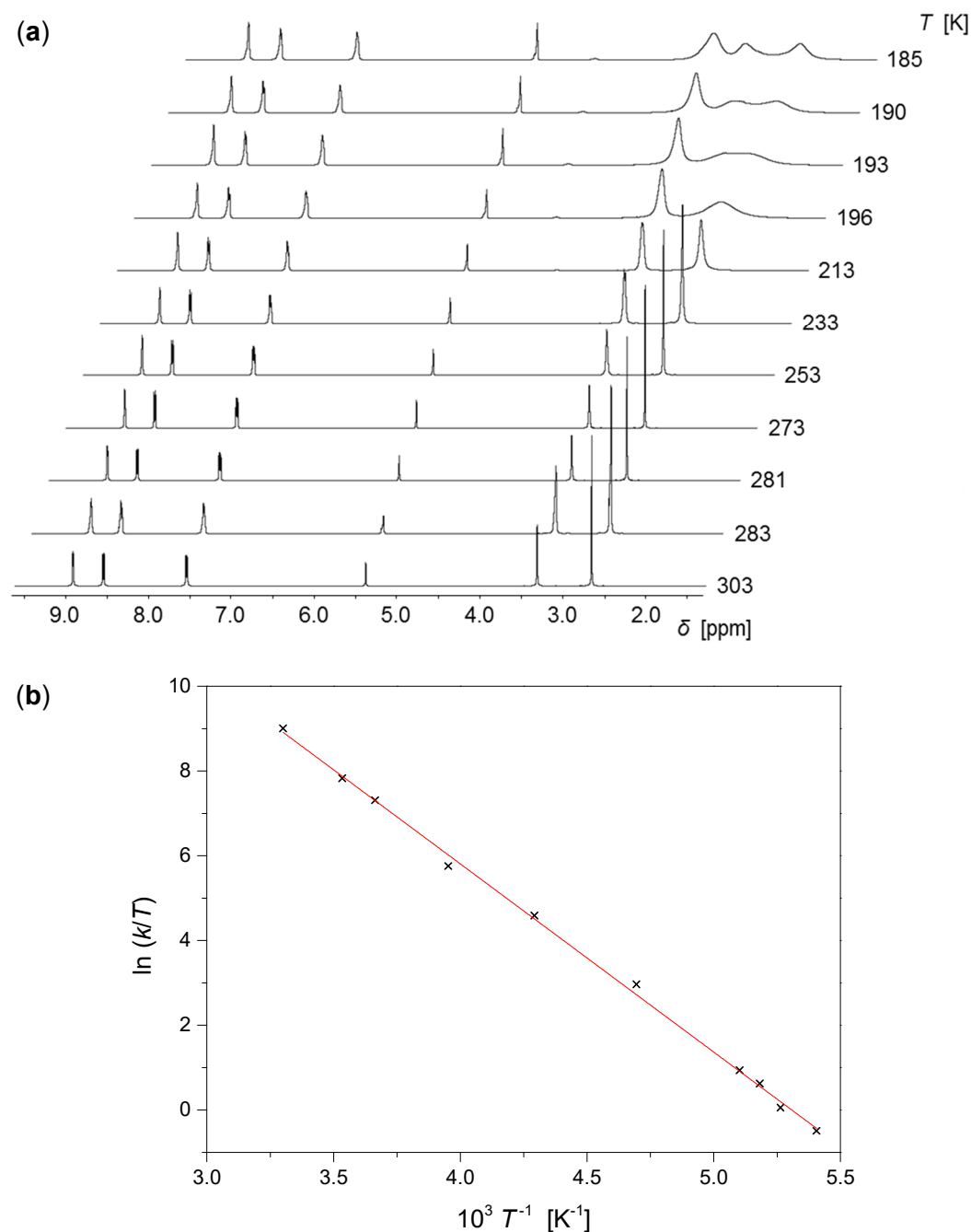


**Abb. 3-8:** Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **L2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a) und daraus resultierender EYRING-Plot der kinetischen Daten (b).



**Abb. 3-9:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **L3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a) und daraus resultierender EYRING-Plot der kinetischen Daten (b).

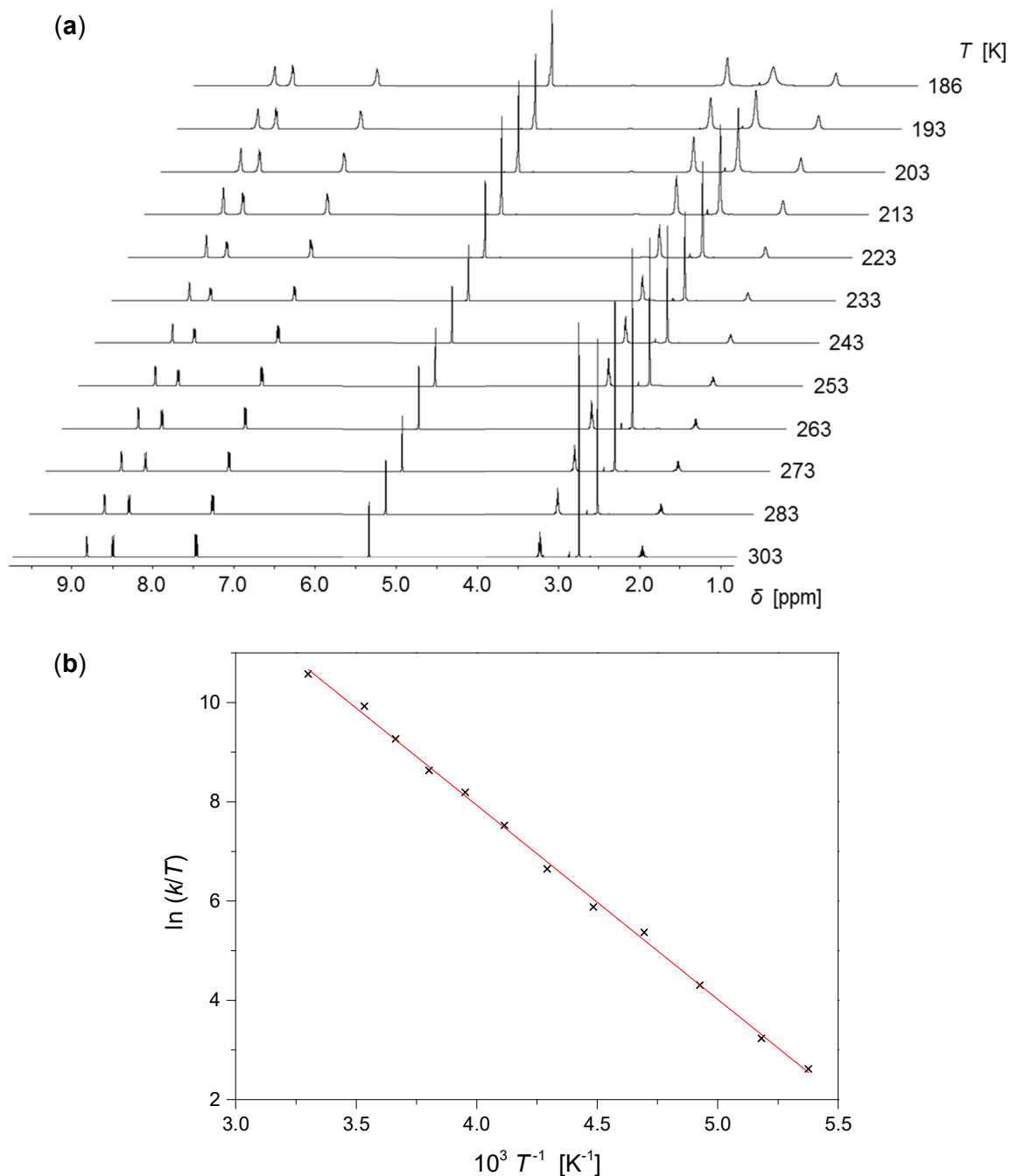
Die Methyl-Gruppe des Liganden **L4** ( $\delta$  ca. 2.6 ppm bei 303 K; **Abb. 3-10**, (a)) weist eine Koaleszenz-Temperatur von  $T_C = 193$  K auf. Daraus ergibt sich über den EYRING-Plot (**Abb. 3-10**, (b)) eine freie Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 36.9 \pm 0.5$  kJ mol $^{-1}$ . Für die Methylen-Gruppen der Ethylen-Brücke ( $\delta$  bei 303 K etwa 3.3 ppm) kann keine Aufspaltung des Signals innerhalb des NMR-Spektrums bei Abkühlen bis zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels beobachtet werden.



**Abb. 3-10:** Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **L4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a) und daraus resultierender EYRING-Plot der kinetischen Daten (b).

Der Koaleszenz-Punkt von **L5** kann nicht bestimmt werden, da er unterhalb des Gefrierpunkts von Dichlormethan liegt. Durch fortlaufendes Abkühlen der NMR-Probe erfolgt keine Signal-Aufspaltung in den resultierenden NMR-Spektren. Es ist dabei lediglich eine Verbreiterung der Signale zu erkennen (**Abb. 3-11, (a)**). Über die aus dem EYRING-Plot (**Abb. 3-11, (b)**) erhaltene freien Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 32.5 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die *syn-anti*-Isomerisierung kann die Koaleszenz-Temperatur abgeschätzt werden. Diese muss demnach zwischen 163 und 183 K liegen.





**Abb. 3-11:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **L5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a) und daraus resultierender EYRING-Plot der kinetischen Daten (b).

In **Tab. 3-3** werden die Koaleszenz-Temperaturen und die freien Aktivierungsenergien der Linkersysteme miteinander verglichen. Für die Guanidine des offenen Typs (**L1**, **L2** und **L3**) sind die Aktivierungsenergien und damit auch die Koaleszenz-Temperaturen höher als für den geschlossenen Typ (**L4** und **L5**), da im offenen Typ die *syn-anti*-Isomerisierung vermutlich durch die eingeschränkte Mesomerie der Guanidin-Funktionen aufgrund der Abstoßung und daraus folgenden Anordnung der peralkylierten  $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Funktionen behindert wird. Dieses Verhalten nimmt mit einem komplexeren peralkylierten System zu ( $\Delta G$ :

**L1 < L2 < L3**). Im Fall der Guanidine vom geschlossenen Typ ist die Aktivierungsenergie kleiner als Folge der geringeren Mesomerie-Einschränkungen aufgrund der verbrückten  $N_{\text{Amin}}$ -Funktionen. Die höhere Aktivierungsenergie von **L4** im Vergleich zu **L5** wird durch die größere Ringspannung des fünf-gliedrigen Rings durch die Ethylen-Brücke zwischen den  $N_{\text{Amin}}$ -Funktionen in **L4** hervorgerufen (vgl. **Tab. 3-1**,  $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Winkel: 107.5(2) (**L4**) bzw. 115.8(3)° (**L5**)), welche ebenfalls für eine geringe Einschränkung der Mesomerie der Guanidin-Funktionen sorgt und damit zu einer höheren Energiebarriere führt.

**Tab. 3-3:** Zusammenfassung der Koaleszenz-Temperaturen  $T_c$  und freien Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger$ .

	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
$T_c$ [K]	239	258	267	193	163-183*
$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	45.3 ± 0.3	50.4 ± 0.9	53.1 ± 1.4	36.9 ± 0.5	32.5 ± 0.4

\*geschätzt, da Messung eingeschränkt durch Gefrierpunkt des Lösungsmittels

Das beobachtete Koaleszenz-Verhalten der Linkersysteme weist eine Abhängigkeit vom für die NMR-Proben eingesetzten Lösungsmittel auf. Zur genauen Untersuchung wurde die freie Aktivierungsenergie von **L1** in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt (**Tab. 3-4**, zugehörige EYRING-Plots im Anhang). Dabei wurde **L1** gewählt, da dieser Ligand in nahezu allen für Tieftemperaturmessungen geeigneten organischen Lösungsmitteln löslich ist und er als einfachster Vertreter der vorgestellten Systeme nur chemisch äquivalente Methyl-Gruppen aufweist und damit die Auswertung vereinfacht. Dadurch können keinen Überlagerungen der Signale verschiedener Gruppen die Messung beeinträchtigen. Wie in **Tab. 3-4** zu sehen, zeigt **L1** in  $CDCl_3$  die höchste Aktivierungsenergie. Danach folgen die Aktivierungsenergien von **L1** in  $CD_2Cl_2$  und deuteriertem THF. In deuteriertem Acetonitril ist die Aktivierungsenergie von **L1** unter den verwendeten Lösungsmitteln am kleinsten.

**Tab. 3-4:** Koaleszenz-Temperaturen  $T_c$  und freie Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger$  von **L1** in verschiedenen Lösungsmitteln.

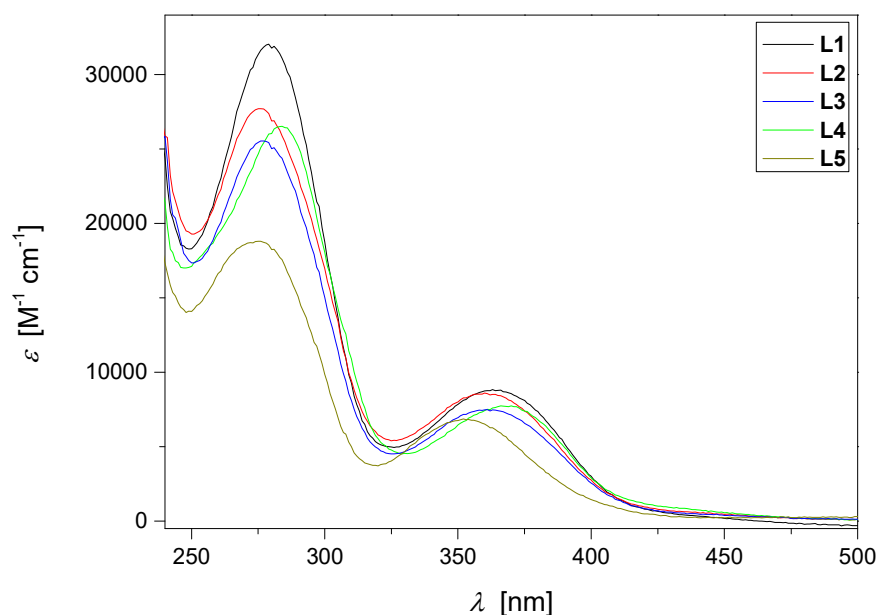
	$CD_2Cl_2$	$CDCl_3$	MeCN	THF
$T_c$ [K]	239	247	231	237
$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	45.3 ± 0.3	47.4 ± 0.9	43.5 ± 0.9	44.9 ± 0.4

Die Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien von **L1** in verschiedenen Lösungsmitteln sind jedoch sehr klein und liegen im Fehlerbereich der einzelnen Bestimmungen. Daher ist der Einfluss des Lösungsmittels als nicht gravierend anzusehen und kann im Rahmen der hier untersuchten Verbindungen **L1** bis **L5** vernachlässigt werden. Das Verhalten des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur, wie beispielsweise dessen Viskosität, und andere Lösungsvorgänge sorgen für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Lösungsmittel.

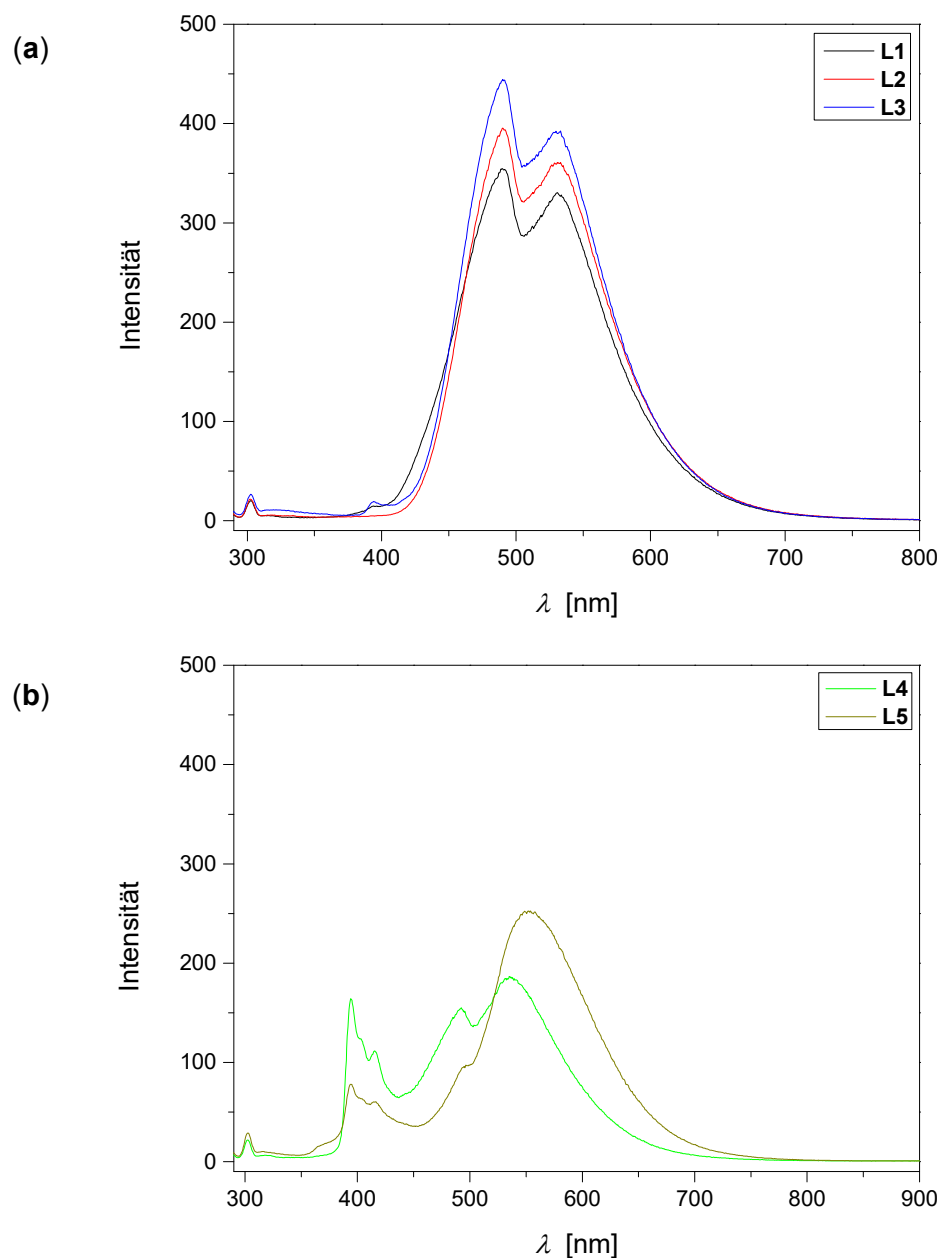
### 3.5 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden bei Raumtemperatur von Lösungen der Liganden in Dichlormethan mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  aufgenommen. Sie zeigen dabei ein sehr ähnliches Verhalten untereinander mit Absorptionsmaxima bei ca. 360 und 280 nm (**Abb. 3-12**), welche  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können.

Zusätzlich wurden die Emissionseigenschaften der Hybride untersucht. Dazu wurden ebenfalls Lösungen in Dichlormethan mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  eingesetzt. Zur Messung erfolgte zunächst eine Anregung bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 277 \text{ nm}$  und anschließend wurde das Fluoreszenz-Spektrum aufgenommen. Die Guanidine des offenen Typs **L1**, **L2** und **L3** zeigen ein sehr ähnliches Verhalten zueinander mit zwei Emissionsmaxima bei ca. 490 und 530 nm (**Abb. 3-13, (a)**). Für den geschlossenen Typ **L4** und **L5** wurden ebenfalls Fluoreszenz-Spektren erhalten, die untereinander ähnlich sind (**Abb. 3-13, (b)**). Diese unterscheiden sich jedoch stark von denen des offenen Typs und zeigen mehr Emissionsmaxima bei ca. 390, 400, 415, 490 und 540 nm.



**Abb. 3-12:** UV/Vis-Spektren der Linkersysteme.



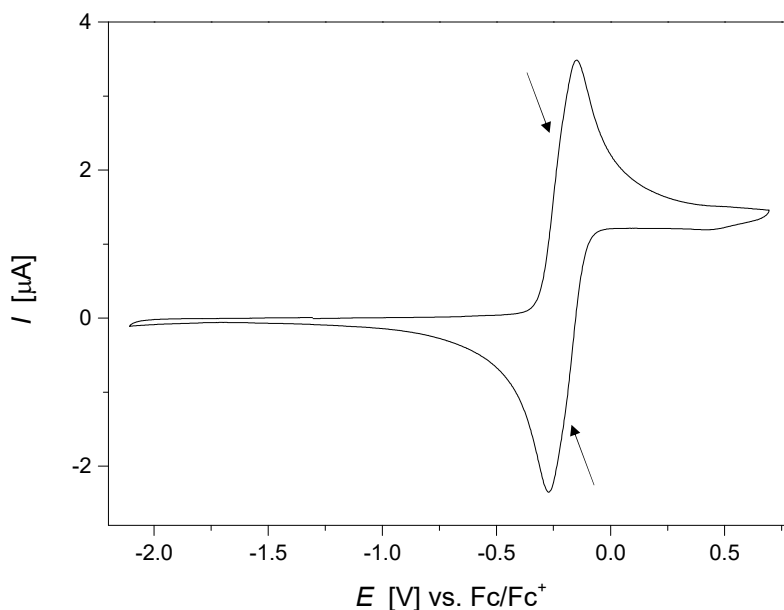
**Abb. 3-13:** Fluoreszenz-Spektren der Guanidine in Dichlormethan (Anregung bei 277 nm):  
(a) offener Typ, (b) geschlossener Typ.

### 3.6 Redox-Verhalten

Elektrochemische Untersuchungen der Hybride **L1** bis **L5** wurden bei Raumtemperatur in Lösung mit einer Konzentration von 0.001 M durchgeführt, wobei Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; 0.1 M) als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard eingesetzt wurden.

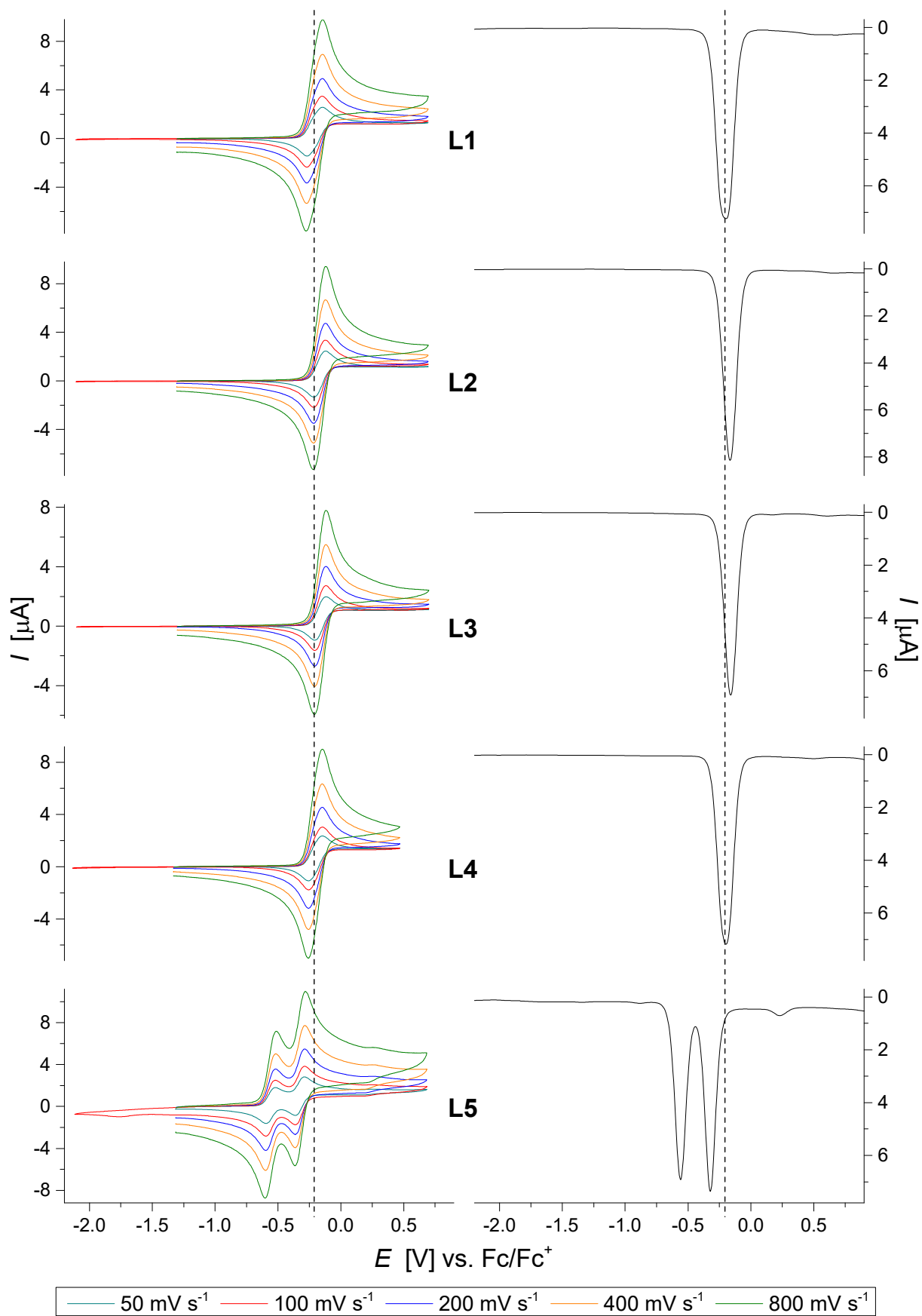
Zunächst wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Dabei resultiert für **L1** ein auf den ersten Blick reversibles Redox-Verhalten mit einem Signal minimal unterhalb des Ferrocen-

Standards (**Abb. 3-14**). Bei genauerer Betrachtung fallen die sehr leichten Beulen im Anstieg des Oxidations- bzw. Reduktions-Peaks auf. Dieser bei einem reversiblen Vorgang ungewöhnliche Kurvenverlauf deutet auf einen Zwei-Elektronen-Prozess hin. Sollte dies nicht der Fall sein, liegt ein quasi-reversibles Verhalten vor. Der Redox-Prozess erfolgt bei  $E_{1/2} = -0.21$  V mit einem Abstand zwischen Oxidations- und Reduktionspeak von  $\Delta E = 122$  mV. Durch diesen etwas großen Wert für den Abstand zwischen dem Oxidations- und Reduktions-Peak wird noch einmal deutlich, dass ein reversibler Ein-Elektronen-Prozess hier nicht vorliegen kann.

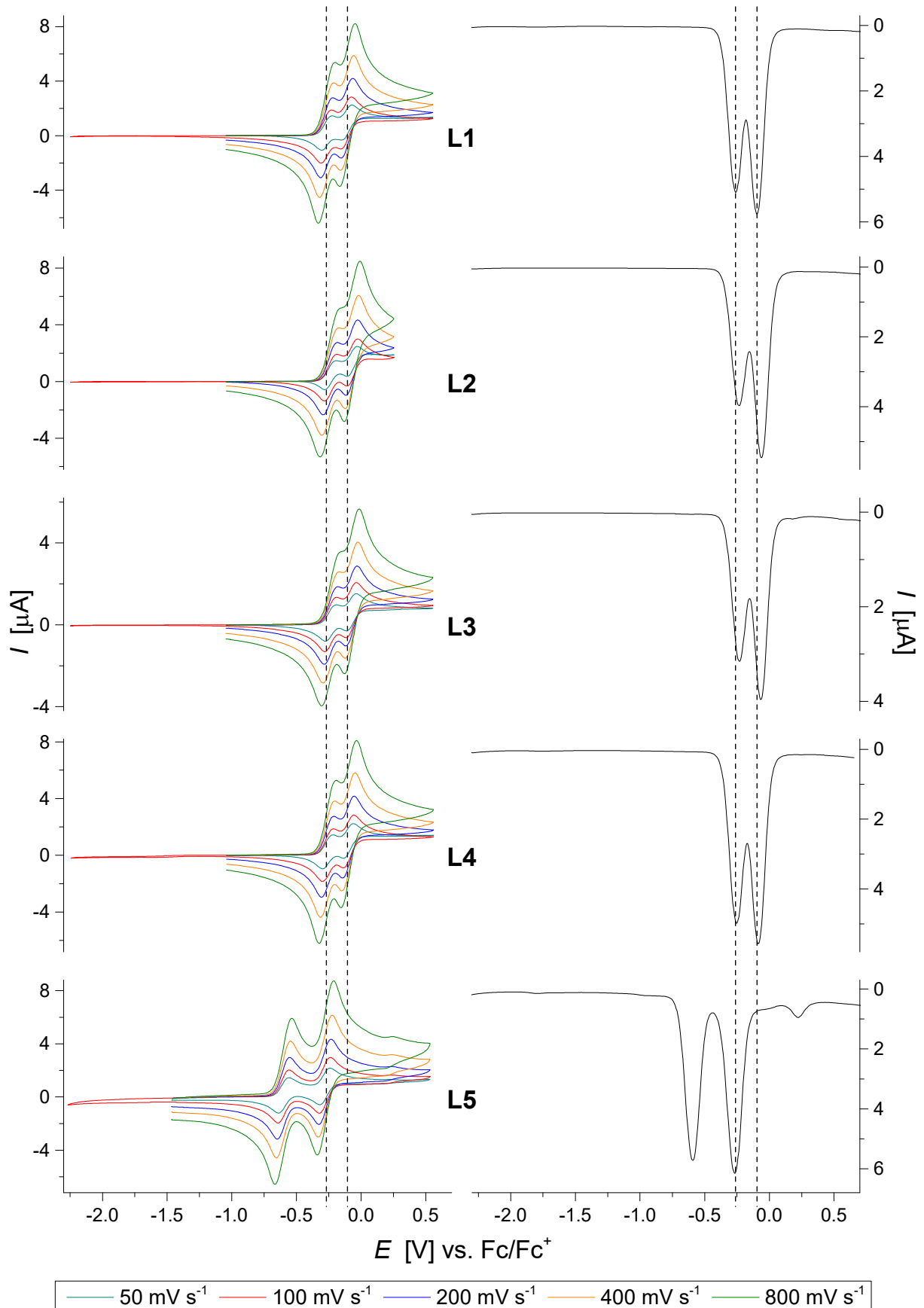


**Abb. 3-14:** Cyclovoltammogramm von **L1** in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>).

Zur weiteren Untersuchung des ungewöhnlichen Verhaltens wurden von dem PhenTMG-Liganden **L1** in Acetonitril mehrere Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten  $v_s$  und ein Square-Wave-Voltammogramm aufgenommen. Für die anderen Linker **L2** bis **L5** wurden diese Messungen ebenfalls durchgeführt. Bei der Analyse der gegenübergestellten Voltammogramme (**Abb. 3-15**) ist sofort zu erkennen, dass die Liganden **L1** bis **L4** ein sehr ähnliches Verhalten zueinander zeigen. Lediglich für **L5** sind zwei sehr nah beieinander ablaufende reversible Redox-Prozesse zu beobachten. Der Abstand zwischen den beiden hintereinander ablaufenden Vorgängen beträgt 233 mV. In **Tab. 3-5** sind die einzelnen Werte für  $E_{1/2}$  und  $\Delta E$  zusammengefasst aufgelistet. Damit wird für **L5** der reversible Zwei-Elektronen-Prozess bestätigt. Um den Nachweis für diesen Vorgang bei den anderen Hybriden **L1** bis **L4** zu erbringen, wird die gesamte Studie in einem anderen Lösungsmittel wiederholt. Dazu wird Dichlormethan gewählt, da es im Gegensatz zu Acetonitril wesentlich geringere abschirmende Solvatationseigenschaften besitzt. Die dabei erhaltenen Voltammogramme sind in **Abb. 3-16** dargestellt.



**Abb. 3-15:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in Acetonitril bei 25 °C.



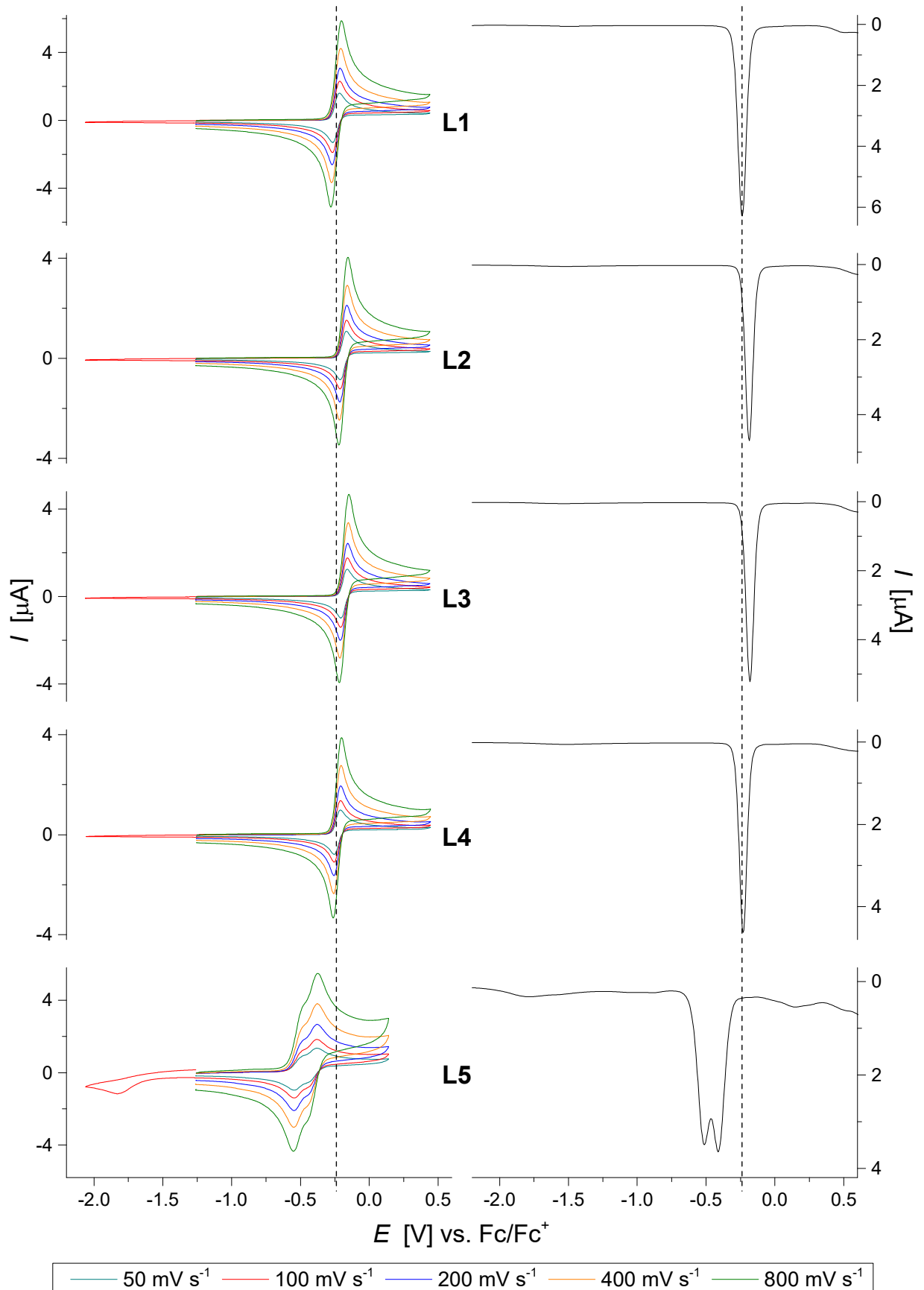
**Abb. 3-16:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in Dichlormethan bei 25 °C.

Die Messung der Voltammogramme der Hybride **L1** bis **L5** in Dichlormethan zeigt deutlich (**Abb. 3-16**), dass insgesamt für alle Liganden ein e-e-Mechanismus vorliegt. Die zwei sehr nah beieinander ablaufenden reversiblen Redox-Prozesse werden in Dichlormethan bei der Aufnahme eines Voltammogramms voneinander differenziert abgebildet. Dabei liegen bei den jeweiligen Liganden unterschiedliche Abstände zwischen dem ersten und zweiten reversiblen Prozess vor (**L1**: 153 mV, **L2**: 167 mV, **L3**: 158 mV, **L4**: 160 mV, **L5**: 319 mV). Die Differenz zwischen den beiden Vorgängen für **L5** ist in Dichlormethan wesentlich größer als in Acetonitril (233 mV). Diese Lösungsmittelabhängigkeit sollte durch weitere Messungen in DMSO (**Abb. 3-17**) und THF (**Abb. 3-18**) detaillierter charakterisiert werden. In **Tab. 3-5** werden die einzelnen Werte der verschiedenen Lösungsmittel zusammengefasst.

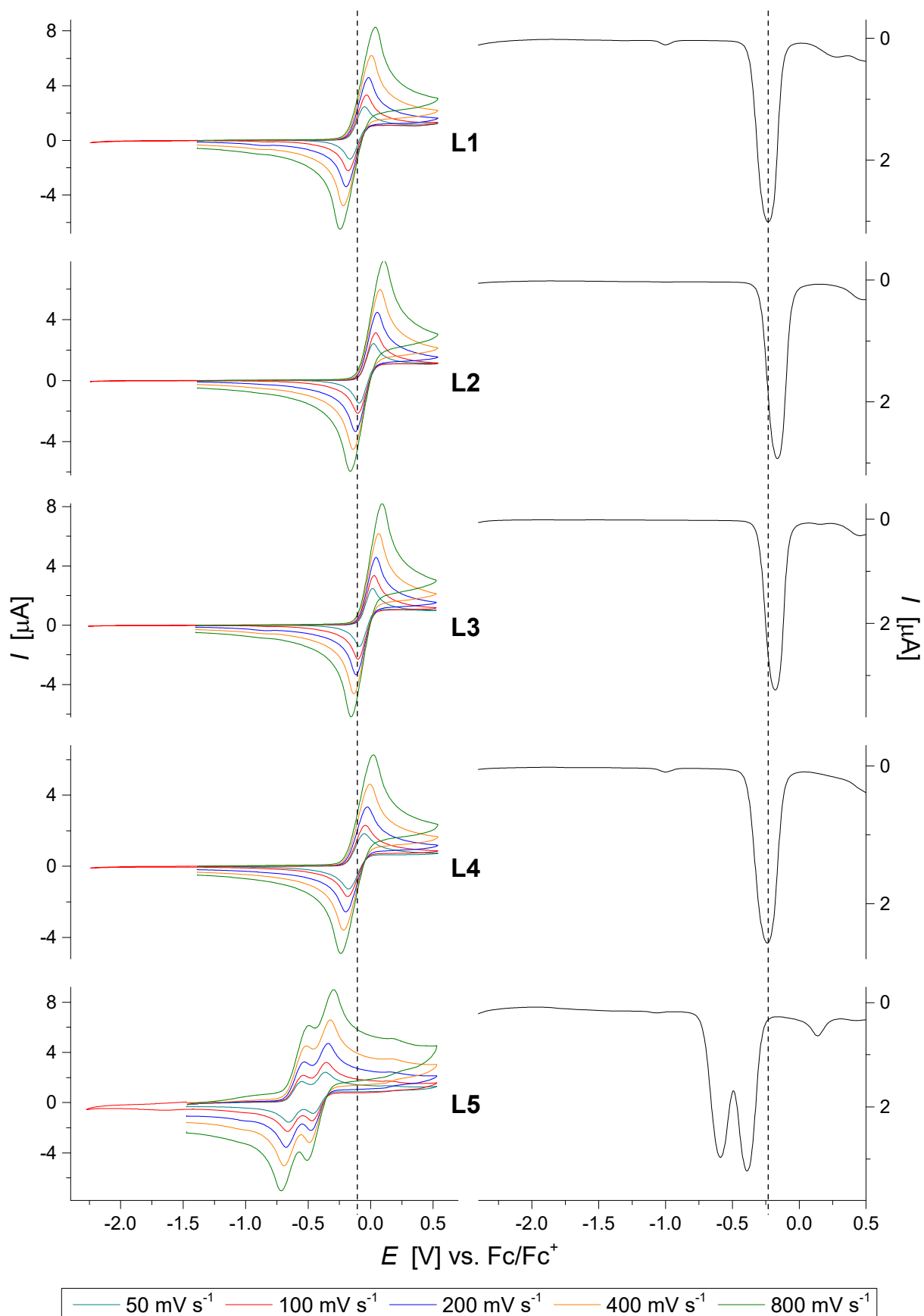
**Tab. 3-5:** Redox-Prozesse der Phenanthrolin-Guanidin-Hybridmaterialien in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel		MeCN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	THF	
Cyclovoltammetrie ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ )	<b>L1</b>	$E_{1/2}$ [V]	-0.21	-0.27/-0.12	-0.24	-0.25
		$\Delta E$ [mV]	122	81/82	54	137
	<b>L2</b>	$E_{1/2}$ [V]	-0.17	-0.24/-0.07	-0.19	-0.18
		$\Delta E$ [mV]	93	98/81	47	134
	<b>L3</b>	$E_{1/2}$ [V]	-0.16	-0.24/-0.08	-0.18	-0.19
		$\Delta E$ [mV]	88	91/81	49	121
	<b>L4</b>	$E_{1/2}$ [V]	-0.20	-0.26/-0.10	-0.23	-0.26
		$\Delta E$ [mV]	110	84/83	46	132
	<b>L5</b>	$E_{1/2}$ [V]	-0.56/-0.33	-0.60/-0.28	-0.52/-0.41	-0.60/-0.41
		$\Delta E$ [mV]	76/74	87/86	61/64	127/116
Square-Wave (50 Hz)	<b>L1</b>	$E_{SW}$ [V]	-0.20	-0.26/-0.10	-0.24	-0.23
	<b>L2</b>	$E_{SW}$ [V]	-0.17	-0.23/-0.06	-0.19	-0.16
	<b>L3</b>	$E_{SW}$ [V]	-0.16	-0.23/-0.07	-0.18	-0.17
	<b>L4</b>	$E_{SW}$ [V]	-0.20	-0.25/-0.09	-0.23	-0.24
	<b>L5</b>	$E_{SW}$ [V]	-0.56/-0.32	-0.59/-0.27	-0.51/-0.41	-0.59/-0.39





**Abb. 3-17:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in DMSO bei 25 °C.



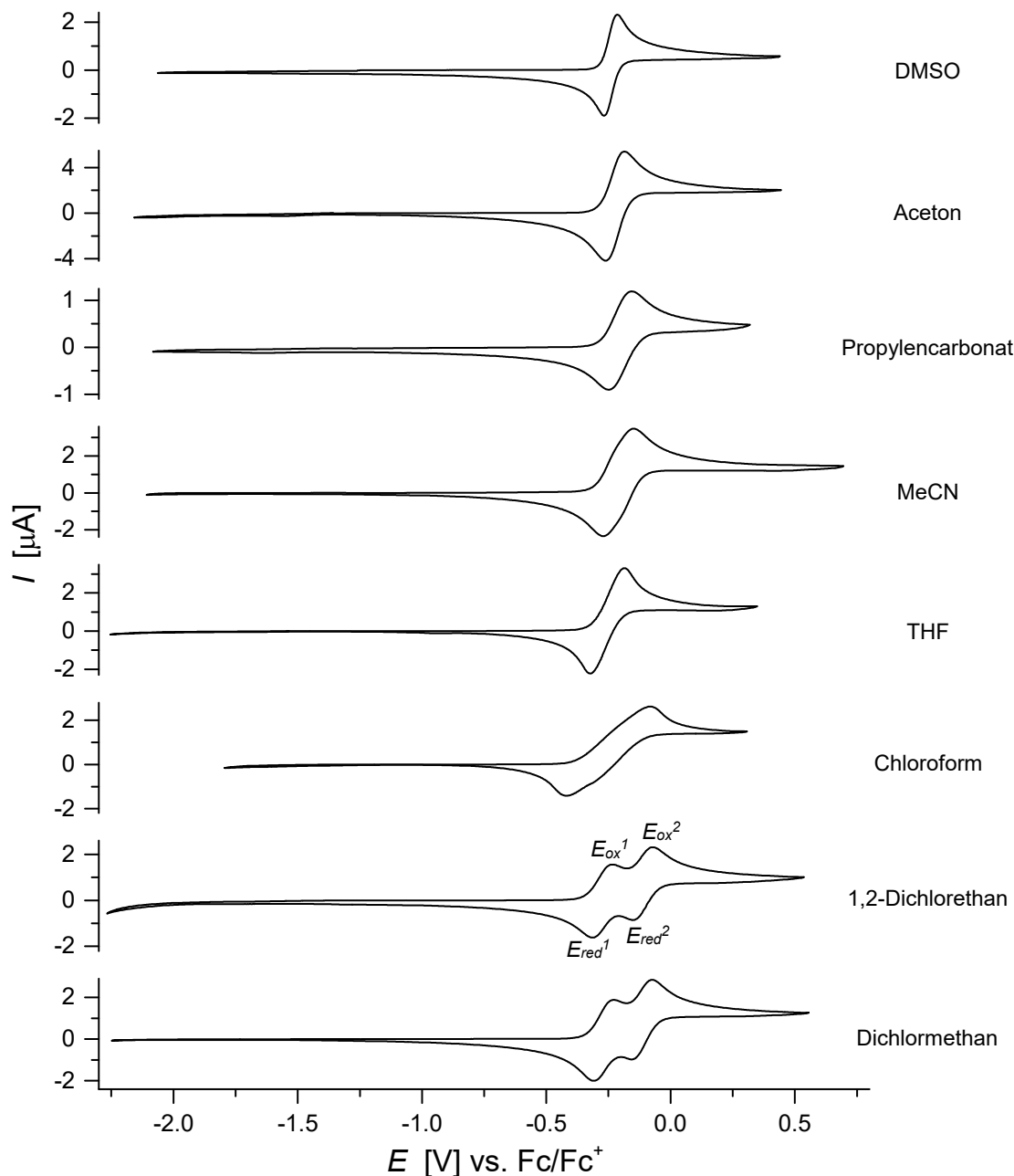
**Abb. 3-18:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in THF bei 25 °C.

Während die Linkersysteme **L1** bis **L5** im Cyclovoltammogramm in Dichlormethan zwei differenzierte Ein-Elektronen-Prozesse zeigen (**Abb. 3-16**), ist dies in Acetonitril nur für **L5** der Fall (**Abb. 3-15**). Der Abstand zwischen den beiden reversiblen Redox-Vorgängen für **L5** in Dichlormethan ist im Vergleich zu Acetonitril größer. Übertragen auf die anderen Liganden, bedeutet dies, dass die Differenzen zwischen den beiden Prozessen für **L1** bis **L4** in Acetonitril für eine Auflösung in einzelne Signale zu klein sind. Dies gilt auch für die Cyclovoltammogramme in DMSO (**Abb. 3-17**) und in THF (**Abb. 3-18**). Dabei wird die Differenzierung der beiden Prozesse jeweils nur für **L5** mit Abständen von 104 mV in DMSO und 188 mV in THF erhalten. In DMSO liegt der geringste Abstand vor, wobei in **L1** bis **L4** der Zwei-Elektronen-Prozess anhand der Cyclovoltammogramme nicht im Ansatz zu erahnen ist. Der Kurvenverlauf dieser Voltammogramme deutet auf einen Ein-Elektronen-Prozess hin, welcher hier aber aufgrund der bisherigen Ergebnisse nicht vorliegen kann. Die Messungen in THF zeigen ein sehr ähnliches Ergebnis im Vergleich zu den Cyclovoltammogrammen in Acetonitril mit etwas größeren  $\Delta E$ -Werten. Somit liegt ein stark vom Lösungsmittel abhängiges Verhalten vor, wodurch eine Differenzierung der zwei nacheinander ablaufenden reversiblen Redox-Vorgänge nur teilweise erfolgen kann.

Zur genaueren Analyse des Abstands zwischen den beiden Redox-Vorgängen müssen zunächst Lösungsmittel bekannt sein, in denen diese Differenzierung auftritt. Dazu wurden weitere voltametrische Messungen des PhenTMG-Liganden **L1** in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 3-6** und **Abb. 3-19** dargestellt.

**Tab. 3-6:** Redox-Prozesse von **L1** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Lösungsmittel	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]
DMSO	-0.24	54
Aceton	-0.22	74
Propylencarbonat	-0.20	93
MeCN	-0.21	122
THF	-0.25	137
Chloroform	-0.25	339
1,2-Dichlorethan	-0.27/-0.11	81/81
Dichlormethan	-0.27/-0.12	81/82



**Abb. 3-19:** Cyclovoltammogramme von L1 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

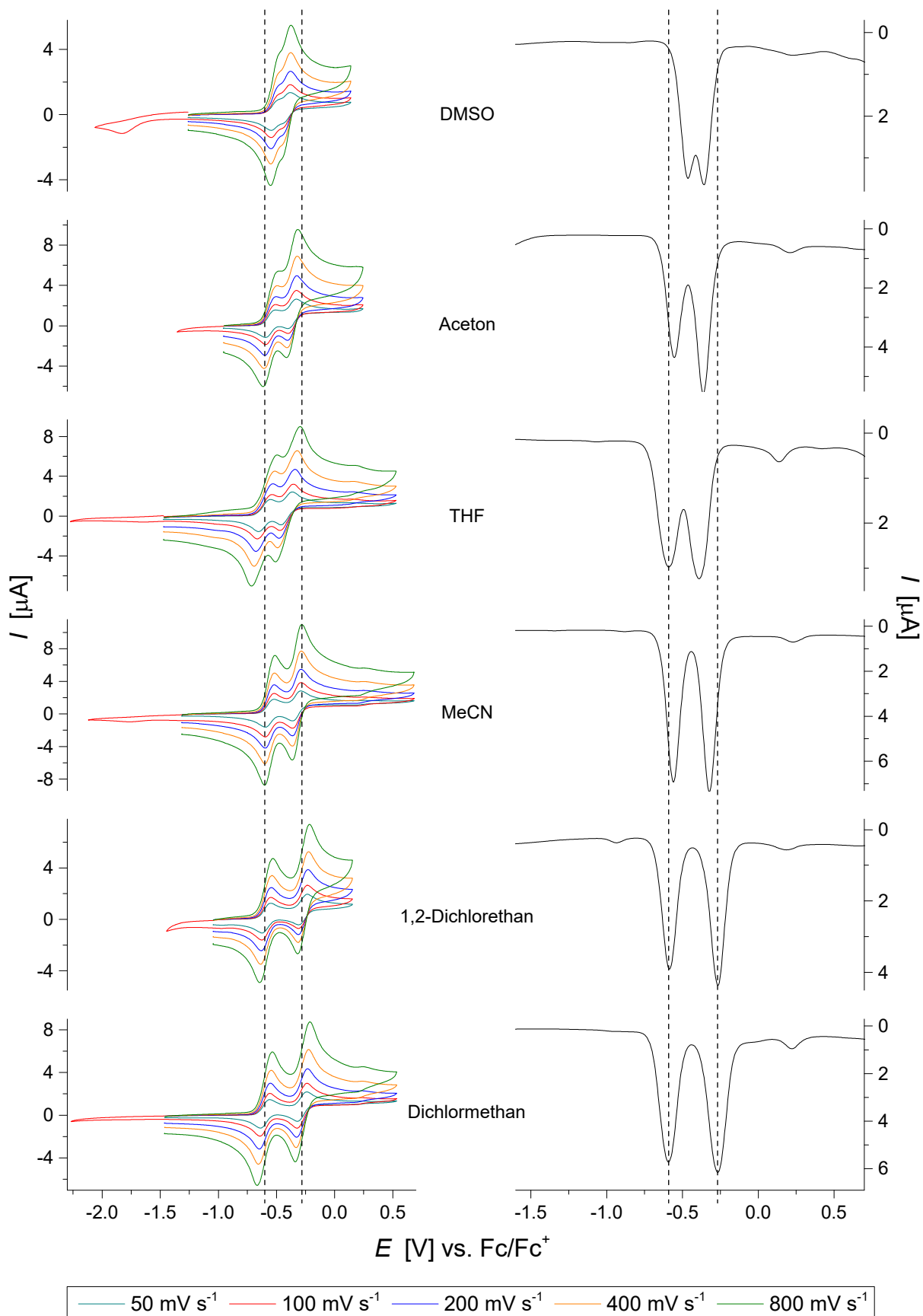
Die Differenzierung der beiden Redox-Vorgänge ( $E_{\text{ox}}^1/E_{\text{red}}^1$  ( $E_{\text{redox}}^1$ ) und  $E_{\text{ox}}^2/E_{\text{red}}^2$  ( $E_{\text{redox}}^2$ )) des Liganden L1 tritt lediglich in den chlorierten Lösungsmitteln 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan auf (**Abb. 3-19**). In DMSO, Aceton, Propylencarbonat, Acetonitril, THF und Chloroform ist die Aufspaltung in zwei Prozesse nicht zu beobachten, wobei der  $\Delta E$ -Wert abhängig vom Lösungsmittel innerhalb dieser Reihe zunimmt. Der  $\Delta E$ -Wert zwischen der Oxidation und der Reduktion zeigt in diesen Fällen genau genommen die Differenz zwischen dem Maximum der Oxidation  $E_{\text{ox}}^2$  und dem Maximum der Reduktion  $E_{\text{red}}^1$  aufgrund der Überlagerung der beiden Prozesse. Wird der  $\Delta E$ -Wert groß genug, wie bei 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan, erfolgt eine Aufspaltung in zwei voneinander getrennte reversible Sig-

nale im Cyclovoltammogramm. Über die Differenz zwischen den beiden Vorgängen sind nur wenige Aussagen möglich, da eine Trennung in zwei Signale in **L1** nur in den beiden chlorierten Lösungsmitteln 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan unter den gewählten Bedingungen auftritt. Im Vergleich der Lösungsmittel untereinander ist zusätzlich eine minimale Verschiebung der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  zwischen -0.19 (Mittelwert der Halbstufenpotentiale von 1,2-Dichlorethan) und -0.25 V zu erkennen (**Tab. 3-6**).

Um die Lösungsmittelabhängigkeit der Differenz zwischen den beiden reversiblen Prozessen dennoch zu quantifizieren, wird der PhenDMPG-Ligand **L5** näher untersucht. Dieser Linker zeigt die Aufspaltung in zwei Signale in DMSO, THF und Acetonitril sowie in Dichlormethan. Zusätzlich wurden weitere Messungen in Aceton und 1,2-Dichlorethan durchgeführt, wobei ebenfalls eine Aufspaltung in zwei Signale erfolgt (**Abb. 3-20**). In **Tab. 3-7** sind die zugehörigen Daten dargestellt. Die Daten der Square-Wave-Voltammetrie stimmen, wie bereits an den Werten der Hybrid-Liganden in **Tab. 3-5** zu erkennen, mit der Cyclovoltammetrie annähernd überein. Zur Quantifizierung der Lösungsmittelabhängigkeit wird der Abstand der Halbstufenpotentiale  $\Delta E_{1/2}$  der beiden reversiblen Redox-Prozesse nach der folgenden Gleichung bestimmt:  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2 \text{ redox}^2} - E_{1/2 \text{ redox}^1}$ . Für **L5** werden damit Werte für  $\Delta E_{1/2}$  zwischen 100 und 320 mV erhalten (**Tab. 3-7**). Während die Differenz für DMSO am geringsten ist, nimmt sie über Aceton, THF und Acetonitril bis 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan langsam zu. Dabei liegen für Aceton und THF bzw. 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan nahezu übereinstimmende Werte vor.

**Tab. 3-7:** Redox-Prozesse von **L5** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Lösungsmittel	$E_{\text{redox}^1}$		$E_{\text{redox}^2}$		$\Delta E_{1/2}$ [mV]
	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]	
DMSO	-0.52	61	-0.41	64	104
Aceton	-0.55	83	-0.36	71	187
THF	-0.60	127	-0.41	116	188
MeCN	-0.56	76	-0.33	74	233
1,2-Dichlorethan	-0.59	78	-0.27	77	315
Dichlormethan	-0.60	87	-0.28	86	319



**Abb. 3-20:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) von L5 in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei 25 °C.

Die Abhängigkeit der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  beruht auf den Solvatationseigenschaften der Lösungsmittel. Durch stärker koordinierende Lösungsmittel, wie beispielsweise DMSO, wird der Zwei-Elektronen-Prozess derart begünstigt, dass beide Oxidations- bzw. Reduktionsvorgänge unmittelbar nacheinander ablaufen können, wodurch der Abstand im Cyclovoltammogramm minimiert wird. In den weniger stark koordinierenden Lösungsmitteln Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan laufen beide Prozesse mit einer kleinen zeitlichen Verzögerung ab, so dass eine Aufspaltung in zwei Signale erfolgt. Daher kann in den Cyclovoltammogrammen in diesen Lösungsmitteln für alle Phenanthrolin-Guanidin-Hybride **L1** bis **L5** eine Differenzierung beobachtet werden. Somit ist in stärker koordinierenden Lösungsmitteln in den meisten Fällen lediglich ein Signal vorhanden. Aufgrund der besonderen elektronischen Struktur des sechsgliedrigen Ringes von **L5** ist die Differenzierung in zwei Signale in allen verwendeten Lösungsmitteln zu erkennen.

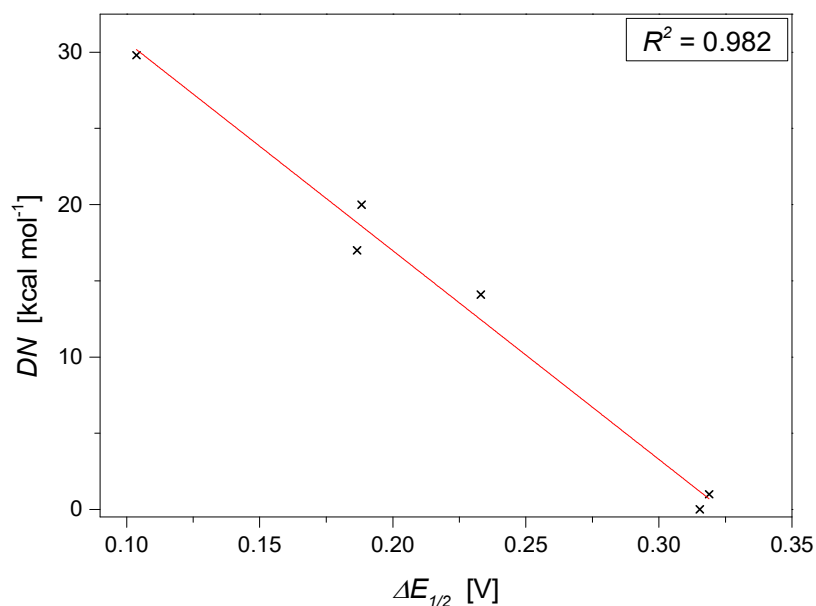
Zur Beschreibung der koordinierenden Eigenschaften eines Lösungsmittels wurde von GUTMANN<sup>[133]</sup> eine Donor-Nummer ( $DN$ ) eingeführt, welche die Lewis-Base-Eigenschaften eines Lösungsmittels zum Ausdruck bringt. Dabei werden Elektronenpaare des Lösungsmittels bei der Solvatation dem gelösten Stoff zur Verfügung gestellt, wodurch eine höhere Elektronendichte am Solvat vorliegt und eine Stabilisierung erreicht wird. Dieser Donor-Charakter eines Lösungsmittels entspricht einer Enthalpie ( $DN = -\Delta H_{\text{Donor}}$ ), die aus der Messung der freiwerdenden Energie ( $\Delta H_{\text{Addukt}}$ ) bei der Ausbildung eines Addukts zwischen dem jeweiligen Lösungsmittel und  $\text{SbCl}_5$ , einer sehr starken Lewis-Säure (Akzeptor), in dem in diesem Zusammenhang inerten Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan resultiert. Korrigiert wird diese Enthalpie mit der Mischungsenergie ( $\Delta H_{\text{Mix}}$ ), welche zwangsläufig bei einer Vermischung eines Lösungsmittels mit 1,2-Dichlorethan vorliegt. Somit ergibt sich für  $DN$  die Beziehung  $DN = -\Delta H_{\text{Donor}} = \Delta H_{\text{Addukt}} - \Delta H_{\text{Mix}}$  mit der Einheit  $\text{kcal mol}^{-1}$ . 1,2-Dichlorethan weist aufgrund seines inerten Charakters bezüglich der donierenden Wirkung bei der Solvatation einen Wert von  $DN = 0 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf. Ein stärker donierendes Lösungsmittel führt zu einer exothermeren Reaktion bei der Addukt-Bildung und zeichnet sich daher durch eine höhere Donor-Nummer aus.<sup>[133]</sup>

In **Tab. 3-8** werden die Differenzen  $\Delta E_{1/2}$  des Liganden **L5** den Donor-Nummern  $DN$  der jeweiligen Lösungsmittel gegenübergestellt. Dabei ist bei einer höheren Donor-Nummer ein geringerer Abstand zwischen den beiden Redox-Prozessen  $\Delta E_{1/2}$  vorhanden. Dies quantifiziert die bisherige Vermutung, dass durch stärker koordinierende Lösungsmittel der Zwei-Elektronen-Prozess begünstigt wird. Dabei liegt eindeutig ein linearer Zusammenhang zwischen der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  und der Donor-Nummer  $DN$  vor (**Abb. 3-21**), wobei mit steigendem Abstand zwischen den beiden Redox-Vorgängen der Donor-Charakter des Lösungsmittels abnimmt. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression bestätigt die Linearität mit

einem Wert von  $R^2 = 0.982$  für die Cyclovoltammetrie und  $R^2 = 0.969$  für die Daten der Square-Wave-Voltammetrie (Lineare Regression im Anhang). Es ist jedoch eine geringe Abweichung der Daten vom linearen Verhalten zu erkennen, die sich vor allem durch die sehr nah beieinanderliegenden Messpunkte der Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan bzw. Aceton und THF zeigt. Diese leichte Ungenauigkeit ist auf das Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  zurückzuführen, welches im Vergleich zu den Liganden in einer hundertfachen Konzentration vorliegt und somit einen Einfluss auf das Redox-Verhalten der Linker ausübt.

**Tab. 3-8:** Abstand der beiden Redox-Prozesse  $\Delta E_{1/2}$  von **L5** und Donor-Nummer  $DN$  der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\Delta E_{1/2}$ [mV]	$DN^{[133a, 133c]}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
DMSO	104	29.8
Aceton	187	17.0
THF	188	20.0
MeCN	233	14.1
1,2-Dichlorethan	315	0.0
Dichlormethan	319	1.0



**Abb. 3-21:** Lineare Zunahme der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  von **L5** aus den Daten der Cyclovoltammetrie mit sinkender Donor-Nummer  $DN$ .

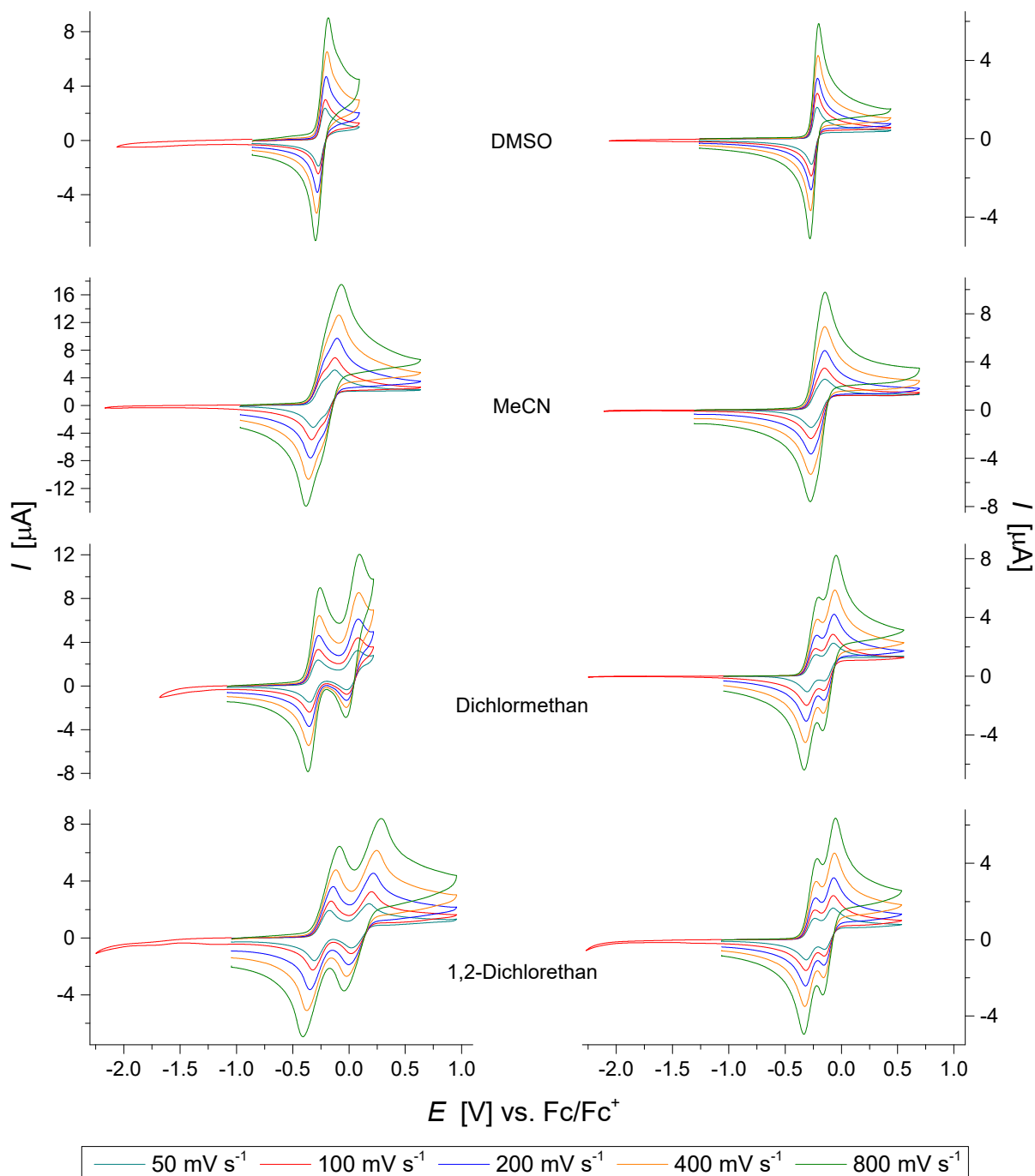


Das Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  besteht aus der schwachen Lewis-Säure  $\text{NBu}_4^+$  und dem schwachen Lewis-Base-Gegenion  $\text{PF}_6^-$ . Die koordinierenden Eigenschaften des Leitsalz-Gegenions sind daher ebenfalls bei der Untersuchung der Redox-Eigenschaften zu berücksichtigen. Analog zu den Lösungsmitteln ist es in der Lage als Elektronendonator zu fungieren und bei der Ausbildung eines Addukts die Elektronendichte am Linker-Molekül zu erhöhen, wodurch der reine Einfluss des Lösungsmittels gestört wird. Dies führt zu den beobachteten leichten Abweichungen vom linearen Verhalten bei der Zunahme der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  von **L5** bei sinkender Donor-Nummer  $DN$  (**Abb. 3-21**). Somit kann das Gegenion des Leitsalzes aufgrund seiner koordinierenden Eigenschaften auch dafür sorgen, dass in der Voltammetrie die Auflösung in zwei Signale nicht erfolgt. Dies könnte insbesondere in den Lösungsmitteln DMSO, Acetonitril und THF der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride **L1** bis **L4** der Fall sein.

Um den Einfluss des Leitsalz-Gegenions ausschließen zu können, wird ein Gegenion benötigt, das keine donierenden Eigenschaften aufweist. Dazu wird das vollständig fluoridierte Tetraphenylborat-Anion  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  gewählt, womit das Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  entsprechend der Literatur<sup>[134]</sup> synthetisiert wurde (vgl. Kap. 8.2). Mit diesem Leitsalz wurden weitere voltammetrische Messungen an dem PhenTMG-Liganden **L1** durchgeführt, woraus eine bessere Auflösung der beiden Redox-Prozesse und damit eine größere Differenz resultiert (**Abb. 3-22**). Der Abstand der beiden Redox-Prozesse  $\Delta E_{1/2}$  in den chlorierten Lösungsmitteln Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan ist im Vergleich zu den Werten des Leitsalzes  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  etwas mehr als doppelt so groß (**Tab. 3-9**). In Acetonitril sind im Gegensatz zu der Messung mit  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  jetzt ebenfalls zwei Signale vorhanden. Auch in DMSO ist der nicht vorhandene Einfluss eines koordinierenden Leitsalz-Gegenions bereits deutlich zu erkennen. Nahezu analoge Werte werden in der Square-Wave-Voltammetrie erhalten.

**Tab. 3-9:** Vergleich der Redox-Prozesse von **L1** zwischen den beiden Leitsalzen  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  in verschiedenen Lösungsmitteln (25 °C,  $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

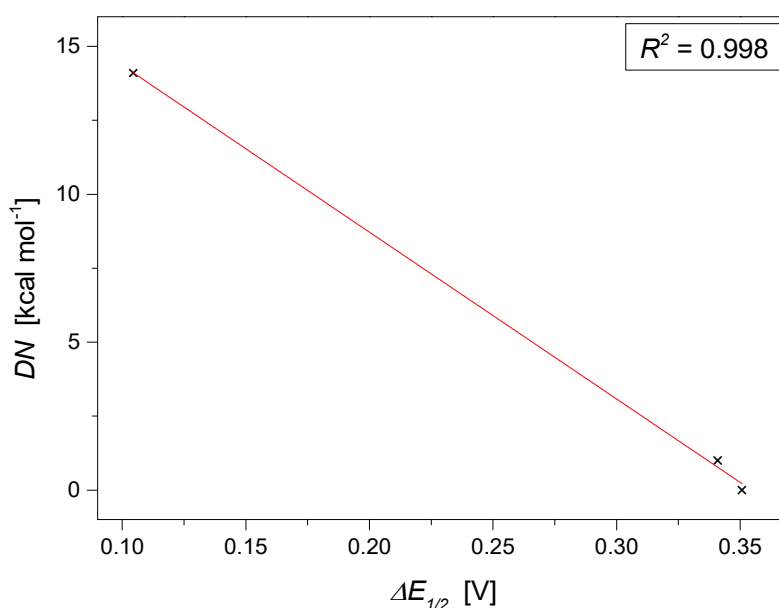
Lösungsmittel	$E_{\text{redox}}^1/E_{\text{redox}}^2$ [NBu <sub>4</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]		$\Delta E_{1/2}$ [mV] [NBu <sub>4</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	$\Delta E_{1/2}$ [mV] [NBu <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	$DN^{[133a, 133c]}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]			
DMSO	-0.24	65	---	---	29.8
MeCN	-0.28/-0.17	105/99	104	---	14.1
Dichlormethan	-0.31/0.03	79/100	341	153	1.0
1,2-Dichlorethan	-0.24/0.11	206/222	351	161	0.0



**Abb. 3-22:** Cyclovoltammogramme von **L1** mit den Leitsalzen  $[NBu_4][B(C_6F_5)_4]$  (links) und  $[NBu_4][PF_6]$  (rechts) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

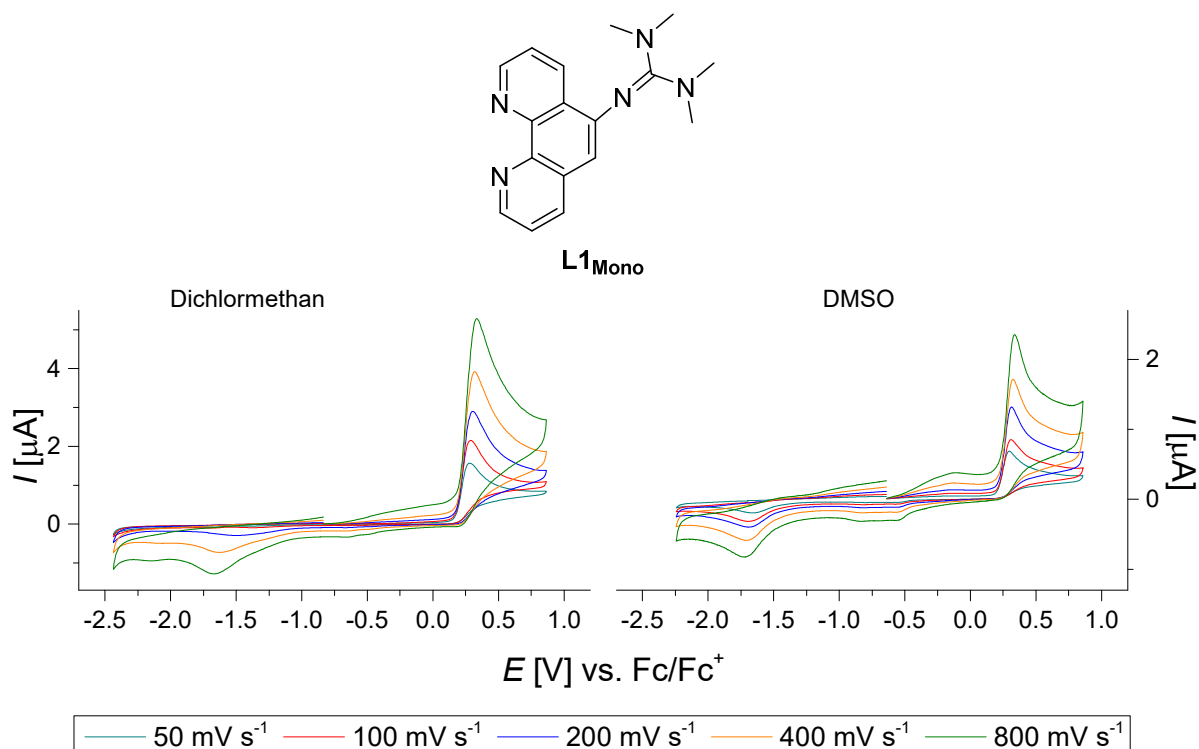
Der lineare Zusammenhang zwischen dem Abstand der beiden Redox-Prozesse  $\Delta E_{1/2}$  und der Donor-Nummer  $DN$  der Lösungsmittel lässt sich ebenfalls für die Messungen mit dem Leitsalz  $[NBu_4][B(C_6F_5)_4]$  nachweisen (**Abb. 3-23**). Ohne die Einflüsse des koordinierenden Leitsalz-Gegenions wird ein höheres Bestimmtheitsmaß der linearen Regression mit Werten von  $R^2 = 0.998$  für die Cyclovoltammetrie und  $R^2 = 0.996$  für die Daten der Square-Wave-Voltammetrie (Lineare Regression im Anhang) erhalten. Für stärker koordinierende

Lösungsmittel als Acetonitril, wie beispielsweise DMSO, wird trotz nicht koordinierendem Leitsalz-Gegenion keine Aufspaltung in zwei Signale erhalten. In diesen Fällen ist die donierende Wirkung des Lösungsmittels zu stark. Somit ergeben sich für die lineare Regression der Daten des  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Leitsalzes nur drei Datenpunkte, wodurch die Interpretation der Linearität etwas erschwert wird. Zusammen mit den Ergebnissen des PhenDMPG-Liganden **L5** ist das lineare Verhalten jedoch gesichert und der Einfluss des Leitsalzes erwiesen. Somit konnte eindeutig eine lineare Abhängigkeit für den Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Redox-Prozessen von der koordinierenden Wirkung der Lösungsmittel nachgewiesen werden.



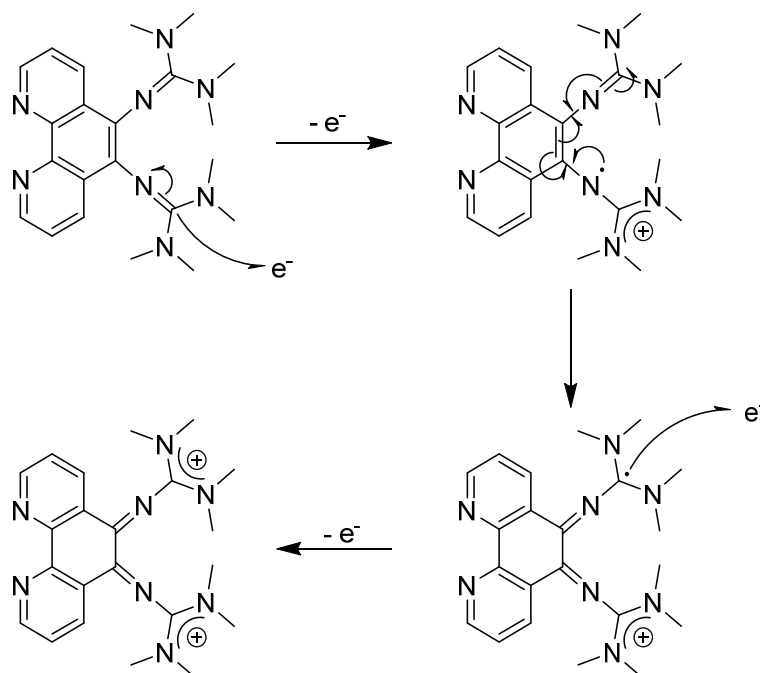
**Abb. 3-23:** Lineare Zunahme der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  von **L1** mit dem Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  aus den Daten der Cyclovoltammetrie mit sinkender Donor-Nummer DN.

Die bisherigen Ergebnisse legen die unmittelbare Abhängigkeit der beiden Redox-Vorgänge nahe. Sie werden durch eine Erhöhung der Elektronendichte durch stärker donierende Lösungsmittel begünstigt, wodurch der zeitliche Abstand der beiden Prozesse verringert wird. Testmessungen der elektronischen Eigenschaften von reinem Phenanthrolin ergaben, dass das Phenanthrolin-Grundgerüst nicht für das reversible Verhalten der Liganden verantwortlich sein kann. Um dennoch nachweisen zu können, worauf der Zwei-Elektronen-Prozess beruht, wurde das Phenanthrolin-Monoguanidin-Hybrid PhenMonoTMG (**L1<sub>Mono</sub>**) synthetisiert und cyclovoltammetrisch vermessen (**Abb. 3-24**). Dabei ist nur ein irreversibler Übergang bei 0.29 V in Dichlormethan und 0.31 V in DMSO ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) zu beobachten. Somit ist definitiv die zweite Guanidin-Funktion in direkter Nachbarschaft für einen reversiblen Prozess erforderlich und beide Guanidin-Gruppen nehmen aktiv an den ablaufenden Redox-Vorgängen teil.



**Abb. 3-24:** Cyclovoltammogramme von **L1<sub>Mono</sub>** (oben) in Dichlormethan (links) und DMSO (rechts) bei 25 °C mit  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  als Leitsalz und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Die Informationen aus den elektrochemischen Untersuchungen des PhenMonoTMG ermöglichen die Aufstellung eines hypothetischen Reaktionsmechanismus, welcher bei der Zwei-Elektronen-Oxidation der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride abläuft (**Abb. 3-25**). Im



**Abb. 3-25:** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Zwei-Elektronen-Oxidation von PhenTMG.

ersten Schritt wird zunächst ein Elektron aus einer Guanidin-Gruppe entfernt, wodurch ein Radikal-Kation an dieser Guanidin-Funktion gebildet wird. Durch Kombination des Radikals mit der Doppelbindung des aromatischen Systems verlagern sich die Doppelbindungen, so dass ein Radikal an der anderen Guanidin-Einheit erhalten wird. Im zweiten Oxidations-schritt wird dann dieses Elektron ebenfalls entfernt, woraus das zweifach positiv geladene Hybrid resultiert. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel und läuft bei der Zwei-Elektronen-Reduktion in entgegengesetzter Richtung ab. Versuche den zweifach oxidierten Liganden auf chemischem Wege mit den Oxidationsmitteln Iod ( $I_2$ ), Nitrosyltetrafluoroborat ( $NOBF_4$ ) und Ferroceniumhexafluorophosphat ( $FcPF_6$ ) zu erhalten sind bisher ausnahmslos gescheitert. Dabei konnten jedoch in den Fällen von  $I_2$  und  $FcPF_6$  die Reduktionsprodukte dieser Oxidationsmittel ( $I_3^-$  und  $Fc$ ) eindeutig identifiziert werden. Dies war bei  $NOBF_4$  nicht möglich, da das reduzierte Stickstoffmonoxid die Reaktionslösung im gasförmigen Zustand verlässt. Daher ist davon auszugehen, dass die Oxidation der Liganden abläuft und anschließend weitere Reaktionen erfolgen, deren Produkte nicht eindeutig zu identifizieren sind.

Ein ähnliches elektrochemisches Verhalten von benachbarten Guanidin-Funktionen mit aromatischem Grundgerüst wurde bereits von HIMMEL *et al.*<sup>[135]</sup> beschrieben, wobei jedoch von Lösungsmittel-Effekten ausgegangen wird, die auf der Stabilisierung der geladenen Spezies durch polare Lösungsmittel mit einer hohen Dielektrizitätskonstante beruhen. Im Gegensatz dazu ist die hier angeführte Interpretation über die donierenden Einflüsse der Lösungsmittel quantifizierbar und somit zufriedenstellender. Diese lineare Abhängigkeit und die Bedeutung der gewählten Lösungsmittel und Leitsalze wurde bereits von GEIGER *et al.*<sup>[136]</sup> für mehrere organometallische Verbindungen, die ein analoges Verhalten zeigen, wie beispielsweise Bis(fulvalen)-dinickel(0), nachgewiesen und genau untersucht. Hier wurde erstmalig auch für Guanidin-Verbindungen der lineare Zusammenhang zwischen dem Abstand von zwei aufeinanderfolgenden Redox-Prozessen in der Voltammetrie und der koordinierenden Wirkung der Lösungsmittel beschrieben. Dabei sind ebenfalls die donierenden Eigenschaften des Leitsalzes zu berücksichtigen. Ein großer Abstand zwischen den beiden Redox-Vorgängen kann nur erreicht werden, wenn das eingesetzte Medium aus einer Kombination aus nicht koordinierendem Leitsalz-Gegenion und einem Lösungsmittel mit möglichst geringen donierenden Effekten besteht. Die Donor-Eigenschaften des Lösungsmittels überwiegen den Einfluss des Leitsalzes, wodurch eine Trennung in zwei Signale in der Voltammetrie nicht in einem stark donierenden Lösungsmittel mit einem nicht koordinierenden Leitsalz erreicht werden kann. Durch die besondere Struktur des Phen-DMPG-Liganden **L5** wurde die genaue Untersuchung erst möglich, indem das Radikal durch den sechsgliedrigen Ring kurzzeitig stabilisiert wird. Dadurch laufen die Elektronenbewegungen in-

nerhalb des Liganden minimal langsamer ab und können in der Voltammetrie durch zwei voneinander getrennte Signale beobachtet werden. Unabhängig von den Resten der Guanidin-Funktion zeigen alle dargestellten Phenanthrolin-Guanidin-Hybride mit zwei Guanidin-Gruppen dieses reversible Redox-Verhalten. Die Linker-Moleküle sind somit zu reversiblen Elektronentransport-Prozessen in der Lage.

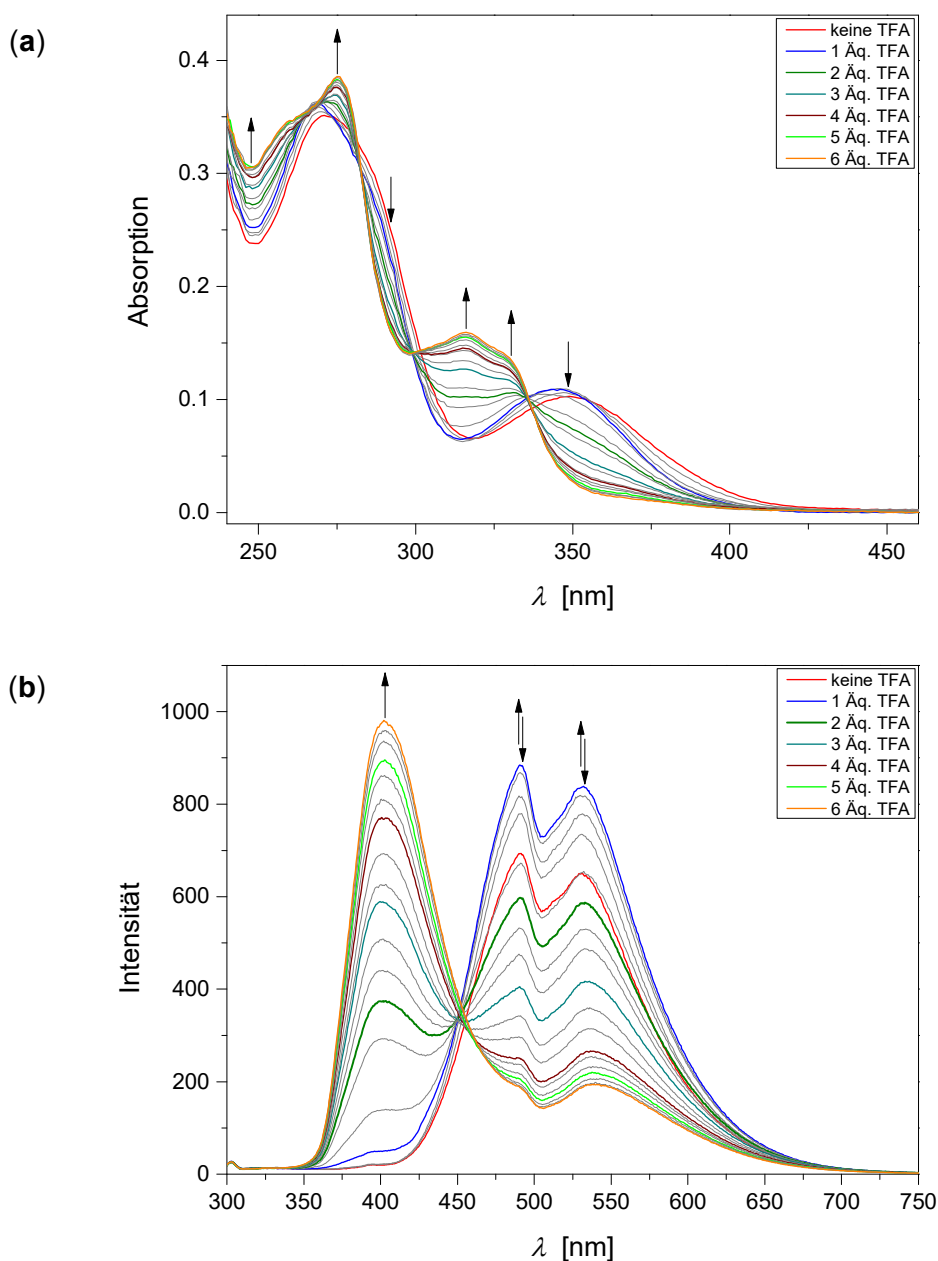
### 3.7 Untersuchungen zur Protonierung von L1

#### 3.7.1 Fluoreszenz-Quenching durch Zugabe von Säure

Als besondere optische Eigenschaft zeigen die Hybride ein stark ausgeprägtes Emissionsverhalten (vgl. Kap. 3.5). Zur genaueren Charakterisierung der Ursache dieser Fluoreszenz wurde der PhenTMG-Ligand **L1**, der bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 277$  nm zwei Emissionsmaxima bei ca. 490 und 530 nm aufweist, weiteren Untersuchungen unterzogen. In der Literatur wurde das Auftreten einer starken Fluoreszenz bereits auf das freie Elektronenpaar am Imin-Stickstoff-Atom  $N_{Imin}$  zurückgeführt.<sup>[137]</sup> Um zu überprüfen, ob die Emission der vorliegenden Phenanthrolin-Guanidin-Hybride ebenfalls darauf beruht, muss das freie Elektronenpaar des  $N_{Imin}$ -Atoms entfernt werden. Dies kann über eine Komplexierungsreaktion erfolgen, in der das freie Elektronenpaar als Donor für den Aufbau einer Bindung zu einem Metall-Ion fungiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Protonierung der Guanidin-Funktion, die bekanntermaßen primär am Imin-Stickstoff durch das freie Elektronenpaar erfolgt.<sup>[64d]</sup> In beiden Fällen wird das freie Elektronenpaar für den Aufbau einer Bindung benötigt und kann daher nicht länger an der Absorption bzw. Emission des Hybriden beteiligt sein. Da eine Protonierung der beiden Guanidin-Funktionen stufenweise erfolgen kann und chemisch leichter zu realisieren ist, wurde dieses Verfahren zur genaueren Charakterisierung der Fluoreszenz-Eigenschaften gewählt.

Um das Quenching der Fluoreszenz zu erreichen, wurde der PhenTMG-Ligand **L1** mit Trifluoressigsäure protoniert. Dazu wurde eine Lösung von **L1** in Dichlormethan mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> eingesetzt und schrittweise mit definierten Mengen einer verdünnten Lösung von Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan versetzt. Es wurde jeweils ein Drittel eines Äquivalents an Trifluoressigsäure zugegeben. Nach jeder Säure-Zugabe wurde ein Absorptions- und ein Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 277$  nm aufgenommen. Dabei erfolgt zunächst eine Verstärkung der Fluoreszenz-Intensität, die bei der Zugabe von einem Äquivalent (Äq.) Säure ein Maximum erreicht (**Abb. 3-26, (b)**). Anschließend ist ein Quenching des bestehenden Fluoreszenz-Signals zu be-

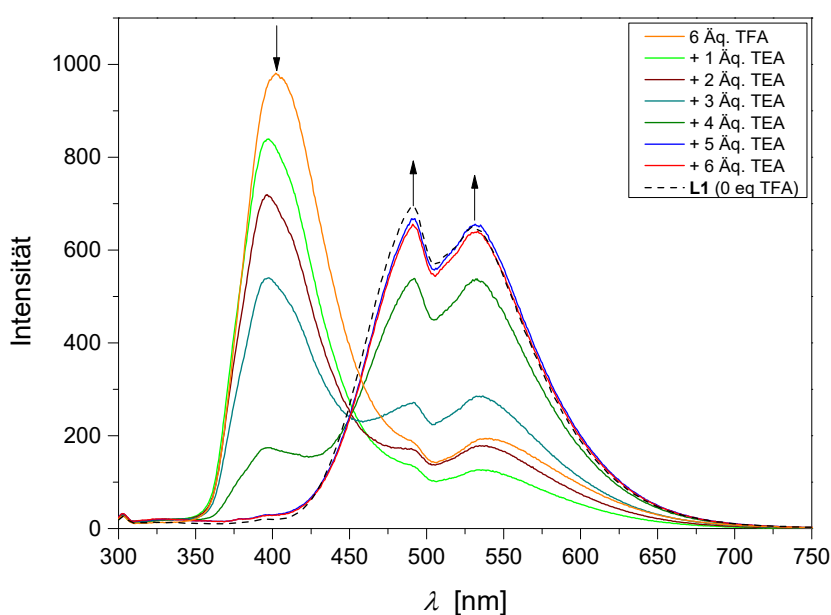
obachten, wobei die Abnahme der Intensität sehr deutlich ist. Die Intensität nimmt nach der Zugabe von vier Äquivalenten Säure bei weiterer Zugabe wesentlich weniger ab und nähert sich einem nahezu konstanten Wert. Interessanterweise entsteht bei 403 nm ein neues Emissions-Signal, dessen Intensität bei fortlaufender Säure-Zugabe zunimmt. Ein verändertes Verhalten durch die Protonierung ist ebenfalls in den zugehörigen UV/Vis-Spektren (**Abb. 3-26, (a)**) zu erkennen. Die Bande bei etwa 360 nm von **L1** wird durch die Zugabe bis zu einem Äquivalent Säure zunächst minimal zu einer kleineren Wellenlänge verschoben und verschwindet danach im weiteren Verlauf vollständig. Bei 330 und 316 nm entstehen zwei neue Banden, deren Extinktionskoeffizient ab fünf Äquivalenten TFA nicht mehr



**Abb. 3-26:** UV/Vis- (a) und Emissionsspektren (b) der spektroskopischen Titration von **L1** mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei 25 °C.

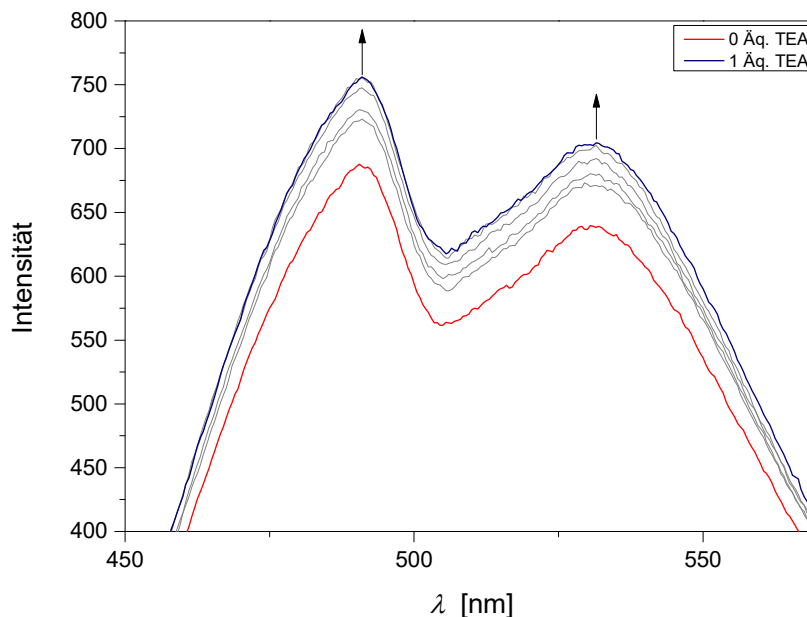
signifikant zunimmt. Die Intensität der Schulter im unprotonierten Liganden **L1** bei ungefähr 290 nm wird durch die kontinuierliche Zugabe von Säure reduziert. Das ausgeprägte Signal bei ca. 280 nm wird leicht rotverschoben und etwas intensiver. Es sind mehrere verschiedene isosbestische Punkte zwischen den einzelnen Stufen zu erkennen. Bei bis zu einem Äquivalent Trifluoressigsäure liegen drei isosbestische Punkte bei 354, 317 und 274 nm vor. Von einem bis zu drei Äquivalenten sind isosbestische Punkte bei 335, 299 und 282 nm vorhanden. Ab drei Äquivalenten Säure lassen sich die Punkte bei 337, 300 und 283 nm finden. Diese verschiedenen isosbestischen Punkte bei den einzelnen Stufen der Säure-Zugabe deuten auf jeweils zwei verschiedene Spezies in den unterschiedlichen Abschnitten hin. Dabei könnte in jeder Stufe eine Protonierung einer Donor-Funktion erfolgen, wobei die beiden vorliegenden Spezies in jedem Schritt die entsprechende Base und konjugierte Säure repräsentieren. Eine analoge Interpretation wurde bereits von HIMMEL *et al.*<sup>[137]</sup> aufgestellt.

Das vor der Zugabe von Säure vorliegende Spektrum des reinen Liganden **L1** kann zurück erhalten werden, indem die Reaktionslösung bestehend aus **L1** und TFA in Dichlormethan schrittweise mit definierten Mengen einer verdünnten Lösung von Triethylamin (TEA) in Dichlormethan versetzt wird. In **Abb. 3-27** sind für die Rücktitration beispielhaft die Emissionsspektren abgebildet, die zeigen, dass alle Veränderungen durch die vorherige Säure-Zugabe vollständig reversibel sind. Diese Reversibilität gilt ebenfalls für die zugehörigen UV/Vis-Spektren. Die Abweichungen zu den Ausgangsspektren entstehen durch Konzentrationsunterschiede, welche auf eine Verdünnung bei der Lösungszugabe von TFA und TEA zurückzuführen sind.



**Abb. 3-27:** Fluoreszenz-Spektren der spektroskopischen Rücktitration der Mischung von **L1** und Trifluoressigsäure (6 Äquivalente) mit Triethylamin in Dichlormethan bei 25 °C.





**Abb. 3-28:** Fluoreszenz-Spektren der spektroskopischen Titration von **L1** mit TEA in Dichlormethan bei 25 °C.

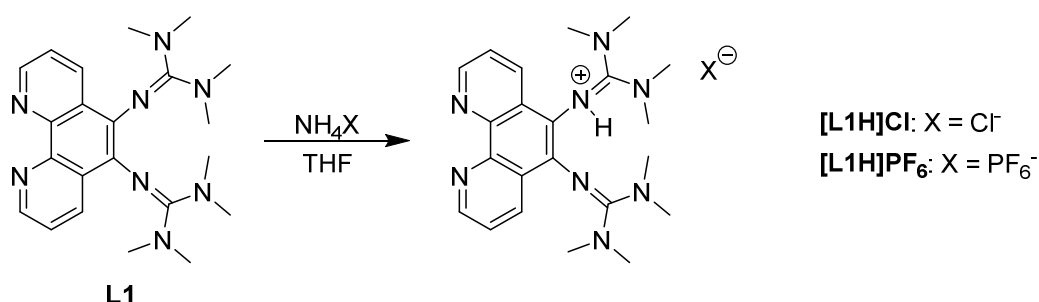
Wird die Lösung von **L1** zuerst mit der verdünnten Lösung von TEA in Dichlormethan versetzt, nimmt die Intensität der Fluoreszenz-Signale bei etwa 490 und 530 nm anfangs leicht bis zur Zugabe von einem Äquivalent Triethylamin zu (**Abb. 3-28**). Anschließend wird die Emission bei weiterer Zugabe von Triethylamin sehr langsam schwächer, erreicht aber auch bei bis zu fünf Äquivalenten TEA nicht die Ausgangsintensität. Die UV/Vis-Spektren zeigen ein dazu analoges Verhalten. In beiden Fällen ist die Zu- bzw. Abnahme der Intensität im Vergleich zu den Spektren der Säure-Zugabe wesentlich geringer. Der leichte Intensitätsanstieg bis zur Zugabe von einem Äquivalent Triethylamin lässt sich durch die natürliche Basizität der Guanidin-Funktion erklären, durch die einige wenige  $N_{\text{imin}}$ -Stickstoff-Atome in Lösung protoniert vorliegen. Infolge der TEA-Zugabe werden diese Gruppen deprotoniert. Ab etwa einem Äquivalent der Base werden die Verdünnungseffekte durch die fortlaufende Zugabe der Lösung größer, so dass die Intensität langsam wieder abnimmt. Dieser Einfluss der Verdünnung ist bereits an den einzelnen Zugabe-Schritten (0.2 Äq.) der Base zu erkennen, wobei die Abstände der einzelnen Spektren kleiner werden.

Der minimale Deprotonierungseffekt durch Zugabe von Triethylamin ist nicht vergleichbar mit der verstärkten Emissionsintensität bei vollständiger Protonierung einer Donor-Funktion, die bei Zugabe von einem Äquivalent Trifluoressigsäure erreicht wird. Aus welchem Grund das Fluoreszenz-Signal in diesem Fall wesentlich intensiver wird, ist mit den bisherigen Informationen nicht zu erklären. Durch weitere Säure-Zugabe werden schrittweise die anderen Donor-Funktionen protoniert, wodurch ein neues Fluoreszenz-Signal entsteht und die beiden anderen deutlich reduziert werden. Somit begünstigt ein höherer Protonierungsgrad eine intensivere Emission, welche eine höhere Energie aufweist. Da die tetradentaten

Liganden vier Donor-Funktionen besitzen, die protoniert werden können, kann mit den bisherigen Untersuchungen keine genaue Aussage darüber getroffen werden, in welcher Reihenfolge die Protonierung erfolgt. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Protonierung der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride vollkommen reversibel abläuft.

### 3.7.2 Synthetische Protonierung von L1

Zur genaueren Charakterisierung der Protonierungsreihenfolge und der einzelnen protonierten Spezies von **L1** wurden die verschiedenen Stufen der Protonierung synthetisch dargestellt. Dabei konnte lediglich die einfach und zweifach protonierte Variante erhalten werden. Die höheren Protonierungsgrade sind daher vermutlich nur in verdünnter Lösung zugänglich. Die primäre Protonierung der Guanidin-Funktionen liegt nahe, da sie wesentlich stärkere basische Eigenschaften im Vergleich zu den N-Donorfunktionen des Phenanthrolins aufweisen.

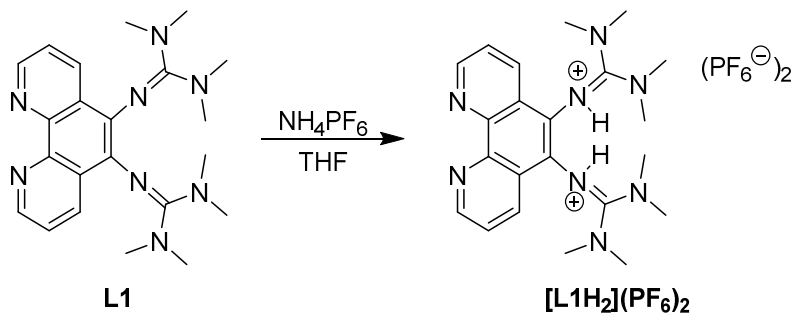


**Abb. 3-29:** Synthese der einfach protonierten Varianten  $[L1H]Cl$  und  $[L1H]PF_6$ .

Die einfach protonierte Spezies von **L1** wurde durch Umsetzung des Liganden mit einem Äquivalent eines Ammoniumsalzes in THF erhalten. Dazu wurden die Salze Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ) und Ammoniumhexafluorophosphat ( $NH_4PF_6$ ) eingesetzt (**Abb. 3-29**). Im Fall von  $NH_4Cl$  wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Bei  $NH_4PF_6$  ist die Reaktion bereits nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur abgeschlossen, da zu diesem Zeitpunkt schon ein nahezu vollständiger Umsatz (91 %) erreicht ist. Der ausgefallene Feststoff wurde jeweils abfiltriert und mit THF und Diethylether gewaschen. Dabei resultiert der einfach am Guanidin protonierte Ligand **L1** als gelber Feststoff mit dem jeweiligen Gegenion des eingesetzten Ammoniumsalzes ( $[L1H]Cl$  und  $[L1H]PF_6$ ).

Zwei Äquivalente Ammoniumhexafluorophosphat führen nach der gleichen Synthesestrategie zu dem zweifach protonierten Hybrid-Liganden  $[L1H_2](PF_6)_2$  (**Abb. 3-30**), der nach sieben Stunden Rühren unter Rückfluss, Abfiltrieren und Waschen mit THF und Diethylether als farbloser Feststoff vorliegt. Auch bei Umsetzungen mit einem Überschuss an Am-

moniumchlorid konnte die zweifach protonierte Verbindung mit zwei Chlorid-Gegenionen (analog zu **[L1H]Cl**) nicht erhalten werden. Die Reaktion mit Ammoniumchlorid scheint eine Besonderheit aufzuweisen, die eine zweifache Protonierung verhindert. In allen durchgeführten Protonierungsreaktionen entsteht Ammoniak als Nebenprodukt, der das Reaktionsgemisch im gasförmigen Zustand verlassen kann.

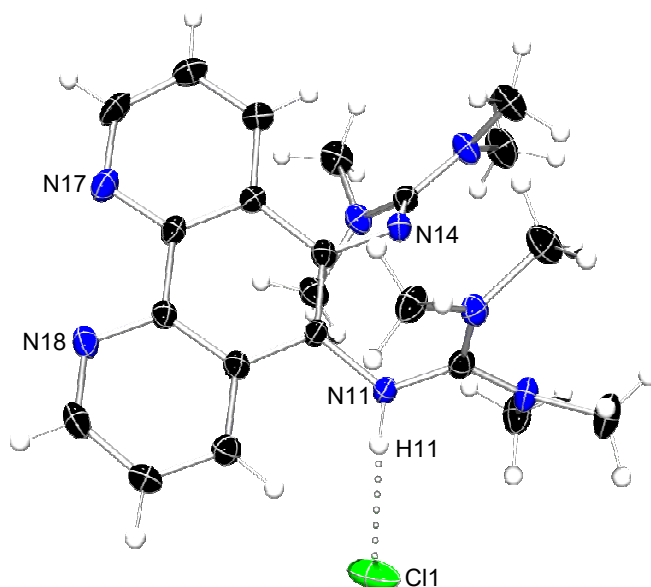


**Abb. 3-30:** Synthese der zweifach protonierten Variante **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **[L1H]Cl** konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung erhalten werden. Die Verbindungen mit Hexafluorophosphat-Gegenion wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **[L1H]PF<sub>6</sub>** bzw. **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** in Acetonitril kristallisiert.

**[L1H]Cl** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur bestätigt eindeutig die primäre Protonierung einer Guanidin-Funktion am  $N_{\text{Imin}}$ -Atom (N11) und zeigt, dass das Chlorid-Gegenion (Cl1) in Wechselwirkung mit dem Proton (H11) steht (**Abb. 3-31**). In der asymmetrischen Einheit liegen zwei voneinander unabhängige Moleküle mit minimalen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln vor. Daher ist in **Abb. 3-31** nur eines dieser Moleküle abgebildet, zum Vergleich der Strukturparameter (**Tab. 3-10**) wurden jedoch die Daten beider Moleküle zur Berechnung der Mittelwerte herangezogen. Insgesamt wird eine vergleichbare Anordnung ohne größere Unterschiede wie im unprotonierten Linkersystem **L1** erhalten. Dabei ist die Phenanthrolin-Ebene vollständig planar. Die Bindungslängen der beiden Guanidin-Funktionen werden durch die Protonierung einer dieser Gruppen am Imin-Stickstoff (N11) leicht beeinflusst, wobei die  $N_{\text{Imin}}=C_{\text{Imin}}$ -Bindungen etwas länger und die  $N_{\text{Imin}}-C_{\text{Phen}}$ - und  $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungen der nicht protonierten Guanidin-Funktion (N14) minimal kürzer sind. Im Fall der protonierten Guanidin-Funktion sind die  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{Imin}}$ - und  $N_{\text{IminH}}-C_{\text{Phen}}$ -Bindungen länger im Vergleich zu den nicht protonierten Imin-Stickstoff-Atomen. Der Abstand zwischen den  $C_{\text{IminH}}$ - und  $N_{\text{Amin}}$ -Atomen wird durch die Protonierung wesentlich verkürzt. Somit sorgt die Protonierung für eine Streckung der eigentlichen Doppelbindung und eine kürzere Bindung zu den  $N_{\text{Amin}}$ -Atomen, wodurch die Doppelbindung innerhalb der Guanidin-Einheit

vollständig delokalisiert wird. Der strukturelle Parameter  $\rho$ , welcher diese Delokalisierung beschreibt, nimmt dabei einen Wert von  $\rho = 1.00$  an. Die Besonderheit dieser protonierten Variante ist das Chlorid-Gegenion (Cl1), dessen Abstand durch die Wasserstoffbrückenbindung zu dem Proton (H11) durchschnittlich 2.158 Å beträgt. Dabei liegen die Atome N11, H11 und Cl1 nahezu auf einer Achse mit einem Winkel von  $167.49^\circ$  im Mittel (N11-H1-Cl1).



**Abb. 3-31:** Molekülstruktur von **[L1H]Cl** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Zentrum zeigt in der protonierten Guanidin-Einheit eine planare Geometrie mit einer im Gegensatz zu den unprotonierten Funktionen von **[L1H]Cl** bzw. **L1** nicht verzerrten trigonalen Anordnung mit Winkeln zwischen  $121.2$  und  $118.8^\circ$  (**Tab. 3-10**). Dies lässt sich ebenfalls auf die Delokalisierung der Doppelbindung innerhalb der Guanidin-Funktion zurückführen. Die Winkel der nicht protonierten Guanidin-Gruppe werden infolge der Protonierung der anderen Einheit unwesentlich beeinflusst. Der Torsionswinkel zwischen dem Guanidin-Zentrum  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$  und der  $(C)_2-N_{\text{Amin}}-C_{\text{IminH}}$ -Ebene beträgt durchschnittlich  $31.1^\circ$  und weicht damit nur minimal vom Wert der unprotonierten Guanidin-Einheiten ab ( $30.7^\circ$ ). Zur planaren Phenanthrolin-Ebene ist das  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Zentrum um einen Winkel von  $76.5^\circ$  verdreht (**L1**:  $72.7^\circ$ ). Der Winkel zwischen protoniertem und unprotoniertem Guanidin-Zentrum wird im Vergleich zu **L1** ( $65.0^\circ$ ) etwas kleiner ( $60.9^\circ$ ). Somit erfolgt aufgrund der Protonierung eine Verzerrung der Geometrie, die in erster Linie die protonierte Guanidin-Einheit betrifft, und eine vollständige Delokalisierung der Doppelbindung innerhalb der Guanidin-Funktion.

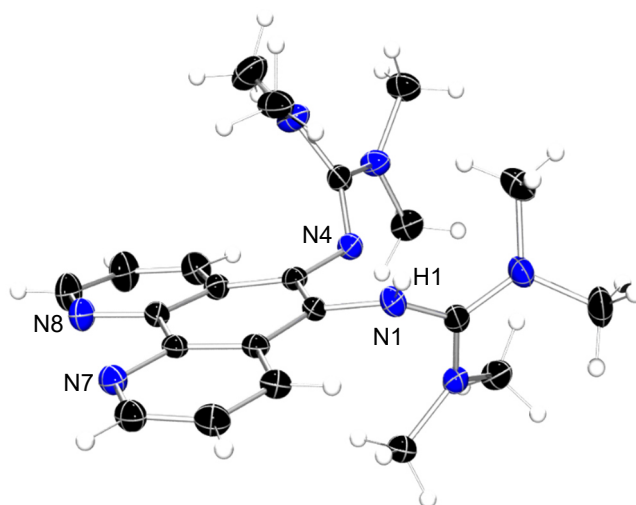
Die Molekülstruktur von **[L1H]PF<sub>6</sub>** bestätigt ebenfalls eindeutig die primäre Protonierung einer Guanidin-Funktion, wobei die Kristallisation orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle erfolgt. In diesem Fall besteht keine Wechsel-

**Tab. 3-10:** Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel und berechnete  $\rho$ -Werte der protonierten Linkersysteme [L1H]Cl, [L1H]PF<sub>6</sub> und [L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich zu L1.

	[L1H]Cl	[L1H]PF <sub>6</sub>	[L1H <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	L1
Bindungslängen [Å]				
N <sub>Imin</sub> -C <sub>Phen</sub>	1.392(2)	1.392(2)	---	1.405(2)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub>	1.308(2)	1.311(2)	---	1.295(2)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.365(2)	1.364(2)	---	1.376(2)
N <sub>IminH</sub> -C <sub>Phen</sub>	1.422(2)	1.413(2)	1.417(5)	---
N <sub>IminH</sub> =C <sub>Imin</sub>	1.342(2)	1.354(2)	1.352(6)	---
C <sub>IminH</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.336(3)	1.331(2)	1.329(6)	---
Bindungswinkel [°]				
C <sub>Phen</sub> -N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub>	121.14(16)	120.32(16)	---	121.3(2)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub>	125.80(18)	124.89(17)	---	126.7(2)
	118.66(17)	119.69(17)	---	119.1(2)
N <sub>Amin</sub> -C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub>	115.52(18)	115.42(17)	---	114.2(2)
C <sub>Phen</sub> -N <sub>IminH</sub> =C <sub>IminH</sub>	122.96(17)	124.74(17)	126.6(4)	---
N <sub>IminH</sub> =C <sub>IminH</sub> -N <sub>Amin</sub>	121.16(17)	121.07(18)	121.8(4)	---
	118.86(18)	118.03(18)	116.8(5)	---
N <sub>Amin</sub> -C <sub>IminH</sub> -N <sub>Amin</sub>	119.89(17)	120.85(18)	121.5(5)	---
$\rho$	0.96	0.96	---	0.94
$\rho_{IminH}$	1.00	1.02	1.02	---

wirkung zwischen dem Gegenion und dem Wasserstoff-Atom (H1) der Protonierungsreaktion. Daher ist in **Abb. 3-32** lediglich die Struktur des Kations [L1H]<sup>+</sup> von [L1H]PF<sub>6</sub> dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 3-10** zusammengefasst. Für den am N<sub>Imin</sub>-Atom N1 protonierten Linker mit Hexafluorophosphat-Gegenion resultiert eine große Ähnlichkeit mit der analog protonierten Variante mit Chlorid-Gegenion. Die Bindungslängen

der unprotonierten Guanidin-Einheit mit dem Imin-Stickstoff N4 stimmen innerhalb der Fehlertoleranz vollkommen mit den erhaltenen Werten von **[L1H]Cl** überein. Eine kleine Abweichung der Bindungslängen der protonierten Guanidin-Funktion von **[L1H]PF<sub>6</sub>** zu **[L1H]Cl** lässt erneut den Einfluss der Wechselwirkungen des Chlorid-Ions mit dem Wasserstoff-Atom in **[L1H]Cl** erkennen. Insgesamt liegen die gleichen Veränderungen der Bindungslängen durch die Protonierung wie in **[L1H]Cl** im Vergleich zu **L1** vor. Somit ist in **[L1H]PF<sub>6</sub>** die Doppelbindung der protonierten Guanidin-Einheit ebenfalls vollständig delokalisiert, wobei der strukturelle Parameter  $\rho$  einen Wert von  $\rho = 1.02$  aufweist.

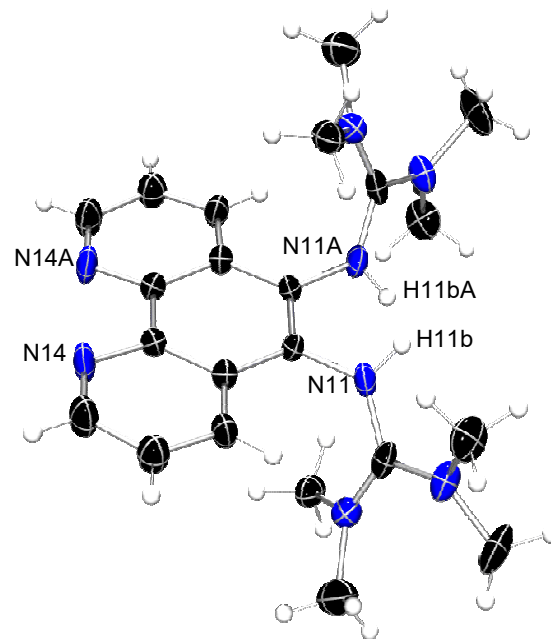


**Abb. 3-32:** Molekülstruktur von **[L1H]PF<sub>6</sub>** im Festkörper (ohne Gegenion, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Eine Betrachtung der Bindungswinkel (**Tab. 3-10**) bestätigt die Analogie von **[L1H]PF<sub>6</sub>** zu **[L1H]Cl**. Die Delokalisierung der Doppelbindung innerhalb der protonierten Guanidin-Funktion bewirkt gleichermaßen eine planare, nicht verzerrte trigonale Anordnung der zentralen  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Einheit. Zwischen dem Guanidin-Zentrum  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$  und der  $(C)_2-N_{\text{Amin}}-C_{\text{IminH}}$ -Ebene liegt ein Torsionswinkel von  $30.1^\circ$  im Mittel vor und das  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Zentrum ist zur planaren Phenanthrolin-Ebene um einen Winkel von  $70.6^\circ$  verdreht. Der Winkel zwischen protoniertem und unprotoniertem Guanidin-Zentrum beträgt  $66.9^\circ$ . Im Gegensatz zu **[L1H]Cl** werden die Torsionswinkel durch die Protonierung abgesehen vom Winkel zwischen den beiden Guanidin-Zentren, welcher im Vergleich zu **L1** größer ist, kleiner. Diese strukturelle Eigenschaft wird durch den fehlenden Einfluss der Wechselwirkungen des Gegenions mit dem Wasserstoff-Atom hervorgerufen.

Die zweifach protonierte Variante des Phenanthrolin-Guanidin-Hybriden **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pccn* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Acetonitril-Molekül und zwei voneinander unabhängige Moleküle von **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** mit minimalen Unterschieden in den Bindungslängen und -winkeln liegen in

der asymmetrischen Einheit vor. Zum Vergleich der Strukturparameter (**Tab. 3-10**) wurden daher die Daten beider Moleküle zur Berechnung der Mittelwerte herangezogen, in **Abb. 3-33** ist jedoch nur eines dieser Moleküle abgebildet. Anhand der Molekülstruktur ist zu erkennen, dass die zweite Protonierung des Hybriden an der zweiten Guanidin-Einheit erfolgt. Somit sind beide Imin-Stickstoff-Atome der Guanidin-Funktionen (N11 und N11A) protoniert und die Phenanthrolin-Stickstoff-Atome (N14 und N14A) liegen weiterhin in nicht protoniertem Zustand vor.

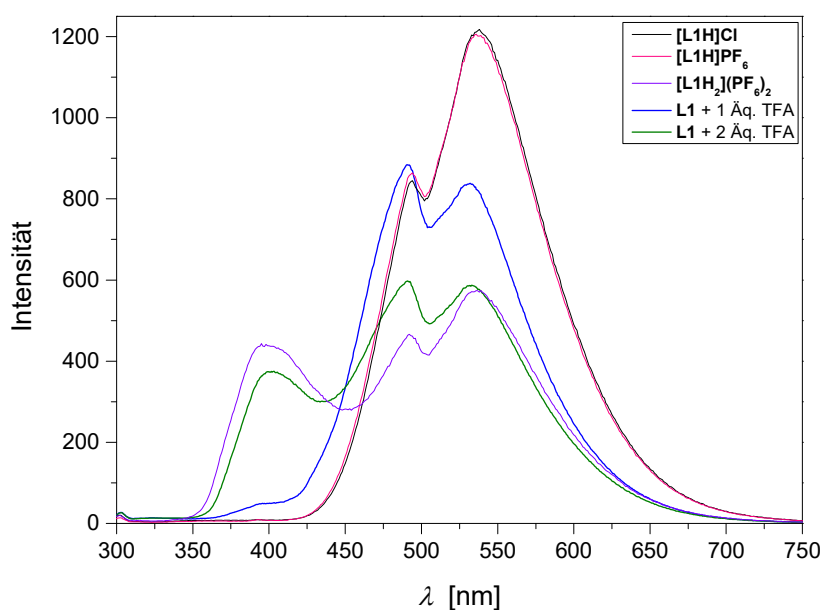


**Abb. 3-33:** Molekülstruktur von  $[L1H_2](PF_6)_2$  im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen der Guanidin-Einheiten von  $[L1H_2](PF_6)_2$  stimmen innerhalb der Fehlertoleranz mit den Daten der protonierten Guanidin-Funktion von  $[L1H]PF_6$  überein. Übereinstimmend mit den einfach protonierten Varianten liegen für den zweifach protonierten Liganden die gleichen Veränderungen der Bindungslängen durch die Protonierung vor. Somit sorgt die Protonierung in der zweifach protonierten Variante ebenfalls für eine Delokalisierung der Doppelbindung der Guanidin-Funktion ( $\rho = 1.02$ ). Insgesamt wird eine vergleichbare Anordnung zum nicht protonierten Hybrid **L1** und zu den einfach protonierten Varianten mit einer vollständig planaren Phenanthrolin-Ebene erhalten. Die Bindungswinkel der Guanidin-Gruppen zeigen geringe Abweichungen zu den Werten der einfach protonierten Varianten. Es liegt jedoch erneut eine nahezu nicht verzerrte trigonale Anordnung der zentralen  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Einheit aufgrund der Delokalisierung der Doppelbindung vor. Der Winkel zwischen dem Guanidin-Zentrum  $N_{\text{IminH}}=C_{\text{IminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$  und der  $(C)_2-N_{\text{Amin}}-C_{\text{IminH}}$ -Ebene stimmt mit  $30.9^\circ$  mit den bisherigen Werten der protonierten Guanidin-Funktionen überein. Die Ähnlichkeit der Anordnung zu der einfach protonierten Variante mit Hexa-

fluorophosphat-Gegenion ist auch anhand der Verdrillung des  $N_{\text{iminH}}=C_{\text{iminH}}-(N_{\text{Amin}})_2$ -Zentrums zur planaren Phenanthrolin-Ebene mit einem Winkel von  $70.3^\circ$  ersichtlich. Im Gegensatz zu den bisherigen Daten wird der Winkel zwischen den beiden Guanidin-Zentren durch die zweifache Protonierung auf  $89.2^\circ$  aufgeweitet.

Damit ist experimentell eindeutig nachgewiesen, dass der erste und der zweite Protonierungsschritt an den  $N_{\text{imin}}$ -Atomen der Guanidin-Einheiten erfolgt. Diese Bestätigung gilt jedoch nur für den Festkörper. In Lösung könnte ein davon abweichendes Verhalten vorliegen. Daher wurden von den protonierten Varianten ebenfalls optische Spektren in Lösung mit einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril aufgenommen. Dabei konnte Dichlormethan nicht eingesetzt werden, da die protonierten Liganden in Dichlormethan eine sehr schlechte Löslichkeit aufweisen. Verglichen mit den zugehörigen Protonierungsgraden der spektroskopischen Titration zeigen die synthetisch protonierten Liganden ein sehr ähnliches Emissionsverhalten bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Ex}} = 277 \text{ nm}$  (**Abb. 3-34**). Für die beiden einfach protonierten Hybride **[L1H]Cl** und **[L1H]PF<sub>6</sub>** liegen Fluoreszenz-Signale bei 494 und 538 nm bzw. 494 und 536 nm vor, die mit den Signalen der Protonierung von **L1** mit Trifluoressigsäure bei 490 und 530 nm nahezu übereinstimmen. Die leichte Verschiebung der Emissionen der synthetisch protonierten Verbindungen zu höheren Wellenlängen resultiert aus dem gewählten Lösungsmittel Acetonitril, welches aufgrund der besseren Löslichkeit eingesetzt wurde. Ebenso ist die Erhöhung der Intensität der zweiten Emissionsbande auf den Austausch des Lösungsmittels zurückzuführen. Acetonitril könnte infolge seiner stärkeren koordinierenden Eigenschaften im Gegensatz zu Dichlormethan



**Abb. 3-34:** Vergleich der Fluoreszenz-Spektren der protonierten Liganden (in MeCN) mit den zugehörigen Protonierungsstufen der spektroskopischen Titration (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 277 \text{ nm}$ ).



die Emission begünstigen. Ein Einfluss der Gegenionen ist hingegen auszuschließen, da die Fluoreszenz-Spektren von **[L1H]Cl** und **[L1H]PF<sub>6</sub>** vollständig übereinstimmen. Im Falle der zweifach protonierten Variante **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** wird durch das Emissionsmaximum bei 398 nm das bei der Protonierung von **L1** mit zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure neue Signal bei 403 nm ebenfalls exakt wiedergegeben. Es liegt ohnehin eine große Übereinstimmung zwischen diesen Fluoreszenz-Spektren vor. In den UV/Vis-Spektren der protonierten Varianten **[L1H]Cl**, **[L1H]PF<sub>6</sub>** und **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** ist ein analoges Verhalten zu beobachten, so dass die Protonierungspositionen im Festkörper sehr wahrscheinlich mit denen in Lösung übereinstimmen.

Zur weiteren Untersuchung der Protonierung in Lösung wurden temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen, da die protonierten Varianten bereits bei Raumtemperatur interessante Eigenschaften abbilden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **[L1H]Cl** zeigt bei 303 K entgegen den Erwartungen ein symmetrisches Molekül mit einem Signal für die Methyl-Gruppen bei 2.76 ppm, drei Signalen für die aromatischen Protonen bei 7.58, 8.33 und 8.92 ppm und einem Signal für die NH-Gruppe bei 11.14 ppm. Erwartungsgemäß müssten jedoch bei der Protonierung eines N<sub>imin</sub>-Atoms infolge des dadurch vorliegenden unsymmetrischen Moleküls zwei Methyl-Peaks und sechs Peaks aromatischer Protonen zu erkennen sein. Dass dies nicht der Fall ist, kann mit einer interessanten Eigenschaft erklärt werden. Neutrale organische Basen mit chelatisierenden Donorfunktionen, die aufgrund ihrer hohen Affinität als Protonen-Akzeptor fungieren können, werden als Protonenschwämme bezeichnet. SUNDERMEYER *et al.*<sup>[64d]</sup> wiesen dieses Verhalten bereits für Bis-Guanidine nach. Dabei wird infolge der strukturellen Orientierung der beiden Guanidin-Einheiten zwischen den beiden basischen Imin-Stickstoff-Atomen ein Proton aufgenommen. Durch die räumliche Nähe der beiden N-Donorfunktionen wird eine stabile intramolekulare [N···H···N]<sup>+</sup>-Wasserstoffbrückenbindung (IHB) aufgebaut. Der Nachweis einer IHB kann mittels der NMR-Spektroskopie erfolgen, wobei die Anzahl der Peaks bei einfacher Protonierung dennoch die Anwesenheit eines symmetrischen Moleküls zeigt. Für **[L1H]Cl** in Lösung kann daher im Gegensatz zum Festkörper von einer IHB ausgegangen werden (**Abb. 3-35**). Aufgrund des sehr schnell austauschenden Protons ist eine symmetrische [N···H···N]<sup>+</sup>-Brücke anhand einer hohen chemischen Verschiebung des Signals der NH-Gruppe, die üblicherweise zwischen 18 und 20 ppm liegt,<sup>[64d]</sup> zu erkennen. Zusätzlich ist der NH-Peak in diesem Fall sehr breit. Eine unsymmetrische [N-H···N]<sup>+</sup>-Brücke mit einem langsamer austauschenden Proton ist bei kleineren chemischen Verschiebungen zu beobachten. Das scharfe Signal von **[L1H]Cl** der NH-Gruppe bei 11.14 ppm deutet auf eine eher unsymmetrische IHB hin. In diesem Fall ist aber der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Chlorid-Gegenion und dem Proton zu berücksichtigen. Diese Wech-

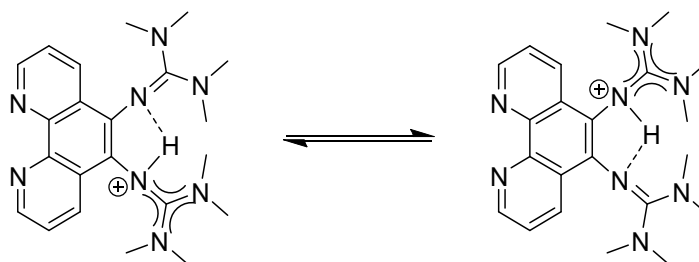


Abb. 3-35: IHB und Protonen-Austausch zwischen den  $N_{\text{imin}}$ -Atomen von PhenTMG.

selwirkungen sorgen für das scharfe Signal der NH-Gruppe mit der vorliegenden kleineren chemischen Verschiebung.<sup>[64d]</sup> Durch Abkühlen wird dieses Singulett noch wesentlich schärfer, da der Protonenaustausch zwischen den  $N_{\text{imin}}$ -Atomen durch die sinkende Temperatur immer langsamer wird und auf der NMR-Zeitskala komplett zum Erliegen kommt (**Abb. 3-36**). Aufgrund der Einschränkung des Protonenaustauschs erfolgt eine Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen, so dass ab einer Temperatur von 253 K sechs klar voneinander getrennte Peaks im aromatischen Bereich vorliegen. Die Aufspaltung dieser Signale ist infolge der Einschränkung des Protonenaustauschs eng mit dem NH-Peak verbunden. Dieser Zusammenhang gilt auch für die Signale der Methyl-Gruppen, die bereits bei 293 K in vier sehr breite Peaks aufgespalten werden. Bei fortlaufender Abkühlung treten weitere Signal-Aufspaltungen auf bis schließlich bei 228 K drei Peaks mit je drei Protonen, ein Peak mit neun Protonen und ein Peak mit sechs Protonen vorliegen. Das Signal mit neun Protonen stellt eine Überlagerung von zwei Signalen mit drei und sechs Protonen dar, so dass für die Methyl-Gruppen insgesamt vier Peaks mit jeweils drei Protonen und zwei

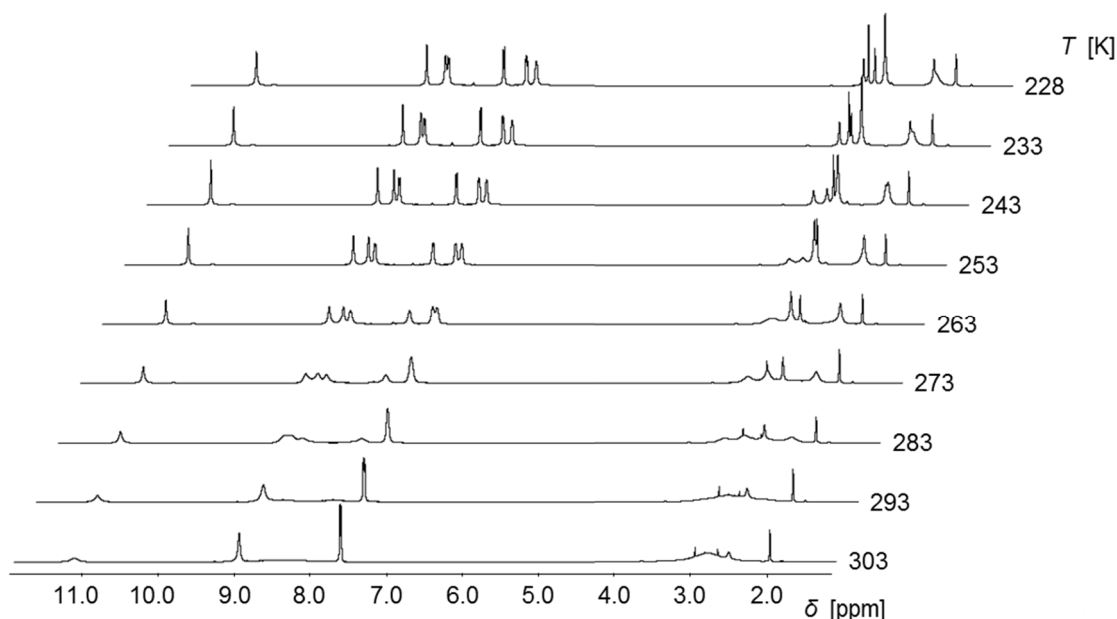
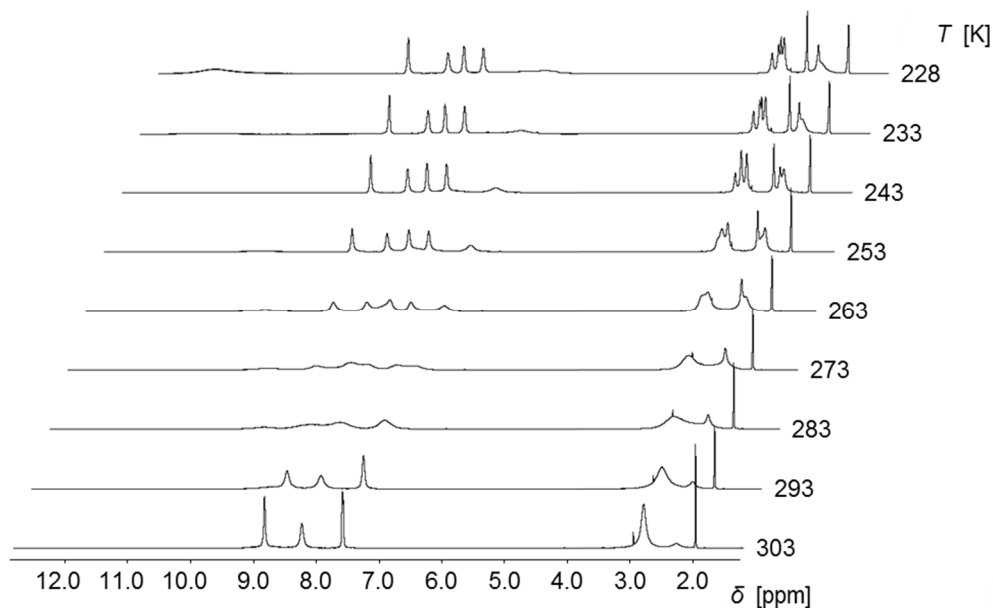


Abb. 3-36: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{L1H}]\text{Cl}$  in MeCN.

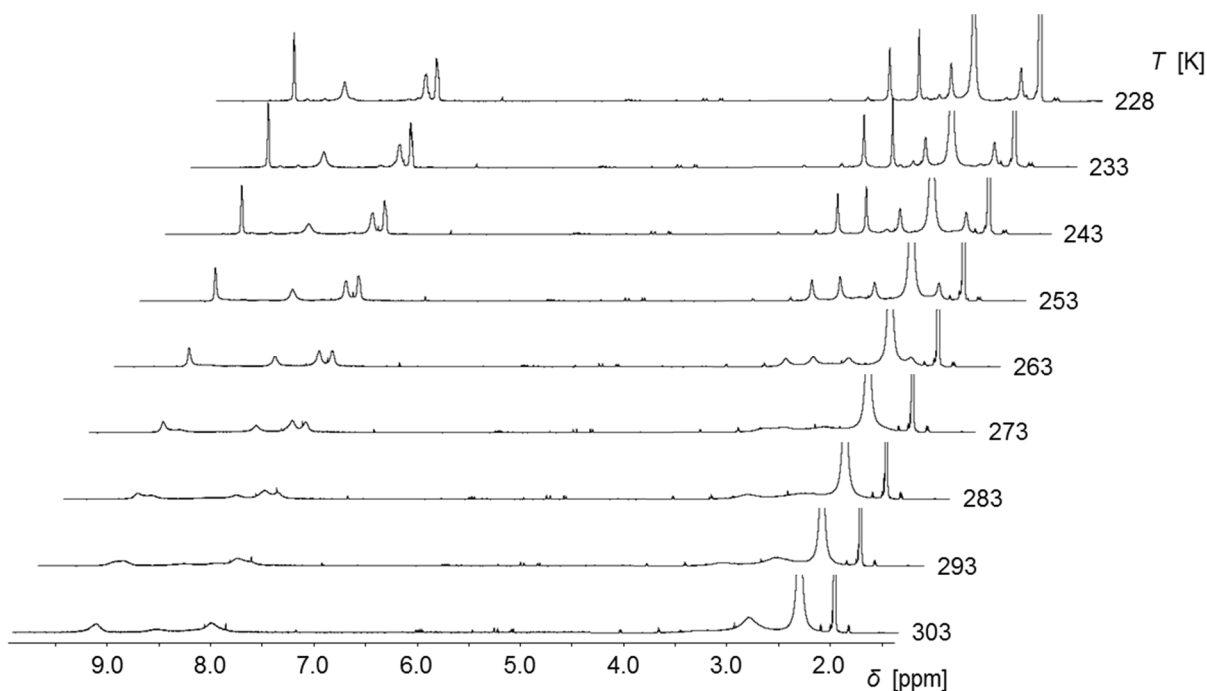
Peaks mit jeweils sechs Protonen vorhanden sind. Dieses Aufspaltungsmuster deutet auf zwei chemisch unterschiedliche Gruppen mit jeweils zwölf Protonen hin, welche durch die protonierte und die unprotonierte Guanidin-Einheit repräsentiert werden. Das Aufspaltungsmuster mit vier Peaks mit jeweils drei Protonen beschreibt vermutlich die vier Methyl-Gruppen der protonierten Guanidin-Funktion. Aufgrund der delokalisierten Doppelbindung innerhalb der Guanidin-Einheit durch die Protonierung ist eine Rotation um alle Bindungen des zentralen Kohlenstoff-Atoms zu den jeweiligen Stickstoff-Atomen möglich, wodurch bei tiefer Temperatur für jede Methyl-Gruppe ein separates Signal erhalten wird. Die nicht protonierte Guanidin-Einheit zeigt hingegen ein Aufspaltungsmuster mit zwei Peaks mit jeweils sechs Protonen infolge der weiterhin nicht delokalisierten Doppelbindung. Daher liegt hier die bei Guanidinen übliche *syn-anti*-Isomerisierung vor (vgl. Kap. 3.4). Da die einzelnen auftretenden Signale nicht genau den einzelnen Methyl-Gruppen zugeordnet werden können und mehrere Überlagerungen auftreten, ist es nicht eindeutig möglich Koaleszenz-Punkte zuzuordnen.

Für die ebenfalls einfach protonierte Variante **[L1H]PF<sub>6</sub>** resultiert ein sehr ähnliches Verhalten (**Abb. 3-37**) mit einem Signal für die Methyl-Gruppen bei 2.75 ppm und drei Signalen für die aromatischen Protonen bei 7.65, 8.16 und 8.99 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 303 K. Im Gegensatz zu **[L1H]Cl** ist kein Signal der NH-Gruppe zu beobachten, da bei **[L1H]PF<sub>6</sub>** keine Wasserstoffbrückenbindung zum Gegenion vorhanden ist. Daher erfolgt aufgrund des sehr schnell austauschenden Protons eine extreme Verbreiterung des Signals, das im Grundrauschen verschwindet. Somit ist **[L1H]PF<sub>6</sub>** in Lösung im Unterschied zum Festkörper ebenfalls symmetrisch mit einer stabilen [N $\cdots$ H $\cdots$ N]<sup>+</sup>-IHB aufgebaut. Das Signal der NH-Gruppe kann durch Abkühlen der NMR-Probe auf 228 K als breites Singulett bei etwa 12 ppm infolge der Einschränkungen des Protonenaustauschs der IHB durch die sinkende Temperatur sichtbar gemacht werden. Die Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen ist ab 273 K sehr deutlich sichtbar und ist auch hier eng mit der Einschränkung des Protonenaustauschs verbunden. Bei 228 K liegen schließlich vier scharfe und zwei breite Peaks im aromatischen Bereich vor. Eine Signal-Aufspaltung der Methyl-Gruppen in zwei breite Peaks ist bereits bei 283 K zu erkennen. Durch weitere Abkühlung bis 228 K werden insgesamt vier Peaks mit je drei Protonen und zwei Peaks mit je sechs Protonen erhalten, die aufgrund der fehlenden Wasserstoffbrückenbindung zum Gegenion im Vergleich zu **[L1H]Cl** verschoben sind. Dieses Aufspaltungsmuster wird ebenfalls durch die protonierte und die nicht protonierte Guanidin-Einheit hervorgerufen, wobei die vier Peaks mit jeweils drei Protonen erneut wahrscheinlich die vier Methyl-Gruppen der protonierten Guanidin-Funktion beschreiben. Die nicht protonierte Guanidin-Gruppe zeigt wiederum die bekannte *syn-anti*-Isomerisierung.



**Abb. 3-37:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{L1H}]\text{PF}_6$  in MeCN.

Das zweifach protonierte Ligandensystem  $[\text{L1H}_2](\text{PF}_6)_2$  verhält sich in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bei 303 K erwartungsgemäß als symmetrisches Molekül mit drei Peaks der aromatischen Protonen bei 8.00, 8.52 und 9.08 ppm und einem Peak der Methyl-Protonen bei 2.77 ppm. Unter dem Signal bei 8.00 ppm liegt zusätzlich zu zwei äquivalenten aromatischen Protonen das Signal der beiden NH-Gruppen, welches aufgrund der nicht vorhandenen IHB durch die zweifache Protonierung als scharfes Singulett bei einer relativ niedrigen



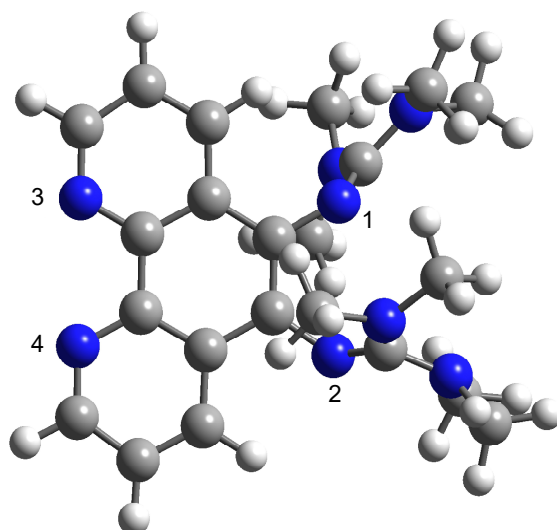
**Abb. 3-38:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{L1H}](\text{PF}_6)_2$  in MeCN (für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Signale von Wasser und MeCN bei ca. 2.2 bzw. 1.9 ppm in den Spektren gekürzt).

chemischen Verschiebung zu beobachten ist. Durch Abkühlen der NMR-Probe kann das Signal der NH-Gruppen vom Signal der aromatischen Protonen getrennt werden, so dass bereits ab einer Temperatur von 273 K zwei nahezu voneinander differenzierte Peaks vorliegen (**Abb. 3-38**). Schließlich sind bei 228 K im aromatischen Bereich vier scharfe Peaks zu erkennen, die teilweise den Beginn einer Aufspaltung anhand der Kopplung zu den benachbarten Protonen zeigen. Die Aufspaltung der Signale der Methyl-Gruppen in zwei sehr breite Peaks erfolgt bei 293 K, die durch weiteres Abkühlen ab 273 K in jeweils zwei Signale aufgespalten werden. Bei einer Temperatur von 228 K sind letztendlich vier scharfe Peaks mit jeweils drei Protonen vorhanden. Damit ist eindeutig bestätigt, dass dieses Aufspaltungsmuster der Methyl-Protonen durch protonierte Guanidin-Einheiten hervorgerufen wird. Infolge der Rotationen um alle Bindungen des zentralen Kohlenstoff-Atoms zu den jeweiligen Stickstoff-Atomen, welche aufgrund der delokalisierten Doppelbindungen der Guanidin-Einheiten durch die Protonierung ermöglicht werden, liegt für jede Methyl-Gruppe eine unterschiedliche chemische Umgebung vor. Diese leichten Unterschiede werden durch die Aufspaltung in vier separate Singulets in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wiedergegeben.

Durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren wird nochmals bestätigt, dass die ersten beiden Protonierungsstufen an den beiden Guanidin-Einheiten von **L1** erfolgen. Bei einfacher Protonierung liegt in Lösung eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den  $\text{N}_{\text{imin}}$ -Stickstoff-Atomen vor, welche im Festkörper nicht besteht. In der einfach und zweifach protonierten Variante wird durch die Protonierung die Doppelbindung der Guanidin-Funktion in Lösung und im Festkörper delokalisiert.

### 3.7.3 DFT-Rechnungen zum Protonierungsverhalten

Im Festkörper und in konzentrierter Lösung ist die primäre Protonierung der Guanidin-Einheiten der tetradentaten Liganden durch experimentelle Untersuchungen eindeutig nachgewiesen. Die Protonierung in verdünnter Lösung könnte jedoch davon abweichen. Zur vollständigen Bestätigung und genaueren Charakterisierung der Protonierungsreihenfolge wurden für **L1** und die einzelnen Protonierungsgrade TD-DFT-Berechnungen in Kooperation mit Herrn Martin Rohrmüller aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt (Theoretische Materialphysik, Universität Paderborn) durchgeführt. Dazu wurden die Startgeometrien - sofern vorhanden - aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen entnommen, die Strukturen geometrieoptimiert und die spektroskopischen Daten daraus berechnet (vgl. Kap. 8.2). Bei nicht vorliegender Molekülstruktur wurden die Wasserstoff-Atome an den jeweiligen Donorfunktionen addiert und ebenfalls geometrieoptimiert. Durchgehend wurde das Austausch-Korrelationsfunktional TPSSh und der Basissatz def2-TZVP verwendet. Es wurden jeweils die ersten 40 Singlet-Anregungen berechnet.



**Abb. 3-39:** Geometrieoptimierte Struktur von **L1** mit Nummerierung der Protonierungsmöglichkeiten (TPSSh und def2-TZVP).

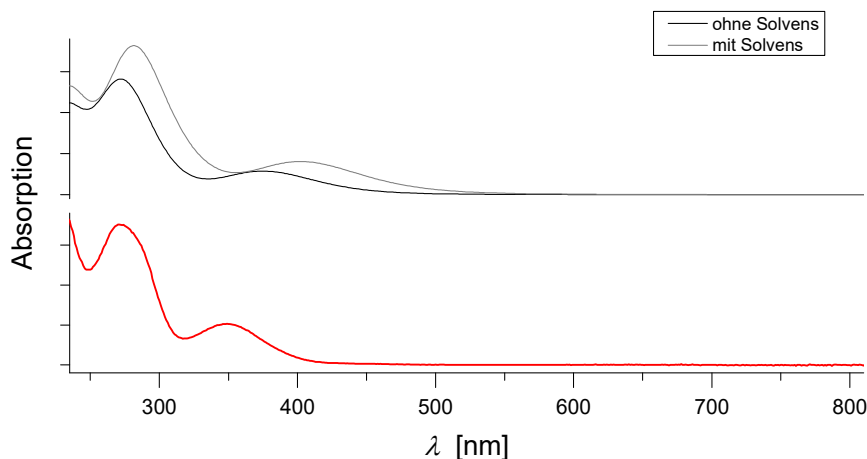
Zunächst wurden die einzelnen Protonierungsmöglichkeiten (**Abb. 3-39**) und daraus resultierende Kombinationen festgelegt. Dabei liegen beispielsweise für eine einfache Protonierung vier (1, 2, 3 und 4) und für eine zweifache Protonierung sechs Alternativen (1/2, 1/3, 1/4, 2/3, 2/4 und 3/4) vor. Für jede dieser Protonierungsmöglichkeiten wurde das Energieminimum auf der Potentialhyperfläche bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte wurden in der jeweiligen Protonierungskategorie auf die Möglichkeit mit der geringsten Energie normiert, so dass diese Protonierung einen Wert von  $\Delta E = 0.00$  eV aufweist (**Tab. 3-11**). Für jede Alternative wurde die Rechnung mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt. Bei den Rechnungen mit Lösungsmittel wurde Acetonitril als Solvens eingesetzt und daher das PCM (polarizable continuum model) für Acetonitril (Epsilon = 35.688) verwendet. Bei einfacher Protonierung ist ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels eine Addition eines Wasserstoff-Atoms auf der Phenanthrolin-Seite energetisch günstiger (Positionen 3 und 4). Im Gegensatz dazu ist die Protonierung an einer Guanidin-Einheit (Positionen 1 und 2) bevorzugt, wenn das Lösungsmittel in der Rechnung einbezogen wird. Die zweifache Protonierung erfolgt in beiden Fällen vorzugsweise an dem  $N_{\text{imin}}$ -Atom einer Guanidin-Gruppe und an einer Stickstoff-Donorfunktion des Phenanthrolins (1/3, 1/4, 2/3 und 2/4), wobei die direkt aufeinanderfolgende Protonierung der beiden Guanidin-Einheiten (1/2) bei Berücksichtigung des Lösungsmittels mit einem Wert von  $\Delta E = 0.11$  eV energetisch ebenfalls wahrscheinlich ist. Aufgrund von wesentlich höheren Energien bei zweifacher Protonierung der beiden Phenanthrolin-Stickstoffe (3/4) ist diese Protonierungsalternative auszuschließen. Bei der Protonierung von drei Donorfunktionen ist bei der Berechnung mit und ohne Lösungsmittel eine Protonierung der beiden Guanidin-Einheiten und eines Phenanthrolin-Stickstoff-Atoms (1/2/3 und 1/2/4) im Gegensatz zu einer Guanidin-Funktion und den N-

**Tab. 3-11:** Innerhalb der einzelnen Kategorien normierte Energien  $\Delta E$  der Protonierungsmöglichkeiten von **L1** mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP).

Positionen	ohne Lösungsmittel $\Delta E$ [eV]	mit Lösungsmittel $\Delta E$ [eV]
1	0.30	0.02
2	0.22	0.00
3	0.02	0.22
4	0.00	0.22
1/2	0.79	0.11
1/3	0.05	0.00
1/4	0.00	0.00
2/3	0.00	0.00
2/4	0.05	0.00
3/4	1.22	0.95
1/2/3	0.03	0.01
1/2/4	0.00	0.00
1/3/4	0.71	0.64
2/3/4	0.72	0.62
1/2/3/4	0.00	0.00

Donorfunktionen des Phenanthrolins (1/3/4 und 2/3/4) deutlich bevorzugt. Die Addition eines Wasserstoffatoms an den vier N-Donorfunktionen von **L1** (1/2/3/4) führt im Rahmen der DFT-Rechnungen ebenfalls zu einem stabilen Molekül. In allen Fällen liefert die Berücksichtigung des Lösungsmittels geringere Energien und damit die verlässlicheren Ergebnisse. Die primäre Protonierung der Guanidin-Einheiten wird dadurch nochmals bestätigt. Es wird bei zweifacher Protonierung aufgrund von übereinstimmenden Energien jedoch keine genaue Aussage darüber erhalten, ob gleichzeitig beide Guanidin-Funktionen oder eine Guanidin-Gruppe und ein Phenanthrolin-Stickstoff protoniert vorliegen.

Ein Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten UV/Vis-Daten soll die Zuverlässigkeit der Energieberechnungen bestätigen. Zusätzlich sollen damit die vorliegenden Spezies bei der Protonierungstitration bestimmt werden. Dazu wurde für jede Protonierungsmöglichkeit ein UV/Vis-Spektrum mit und ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels berechnet.



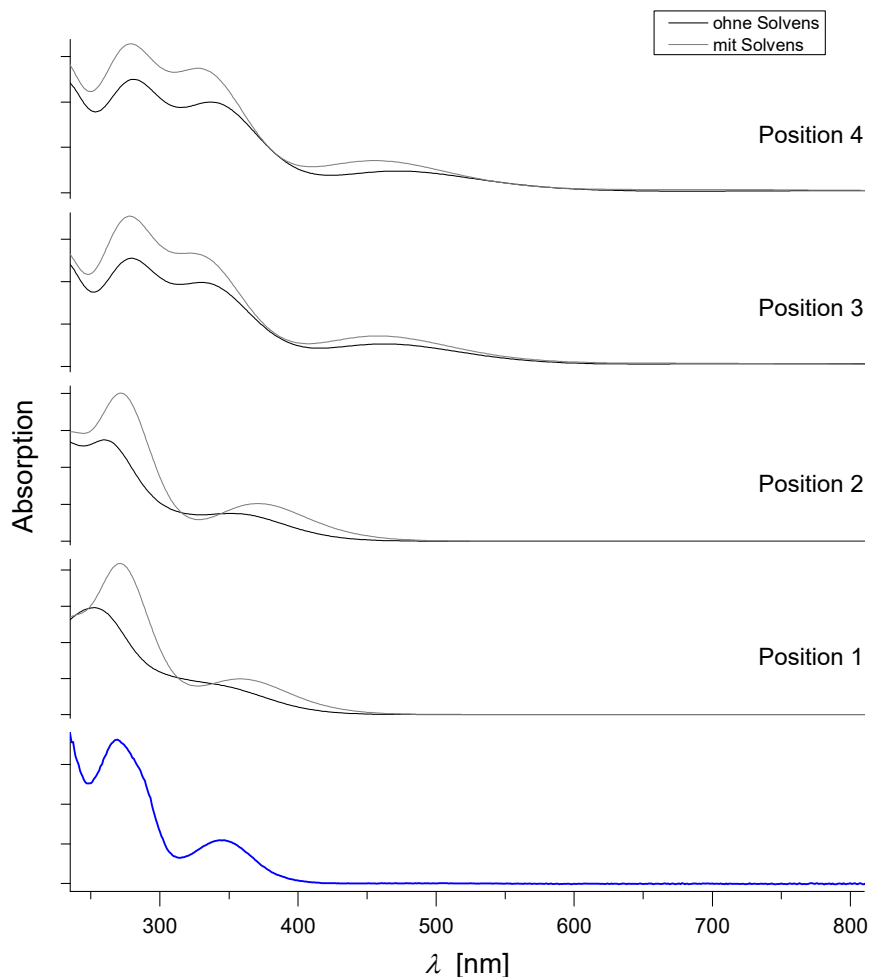
**Abb. 3-40:** Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von **L1** (unten) mit den berechneten Spektren mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP).

Im Fall des unprotonierten Liganden **L1** stimmt das berechnete UV/Vis-Spektrum ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels etwas besser mit den experimentellen Daten ( $\lambda_{max} = 271$  und  $349$  nm) überein, wobei die Absorptionsmaxima bei  $272$  und  $375$  nm liegen (**Abb. 3-40**). Wenn das Lösungsmittel in die Berechnung einbezogen wird, erfolgt eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima zu  $281$  und  $402$  nm.

Der Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums der spektroskopischen Titration von **L1** mit einem Äquivalent Trifluoressigsäure (vgl. Kap. 3.7.1) mit den berechneten Spektren der verschiedenen Protonierungsalternativen in den Positionen 1, 2, 3 und 4 zeigt deutlich (**Abb. 3-41**), dass die Positionen 1 bzw. 2 ( $N_{\text{min}}$  der Guanidin-Gruppen) bei der Addition von einem Wasserstoff-Atom primär protoniert werden. Die größte Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum ( $\lambda_{max} = 269$  und  $344$  nm) liefern die Berechnungen unter Berücksichtigung des Lösungsmittels (Position 1:  $271$  und  $358$  nm, Position 2:  $271$  und  $371$  nm). Die experimentellen Daten werden aber auch bei der Berechnung ohne Lösungsmittel mit den beiden Absorptionsmaxima bei  $252$  und  $344$  nm (Position 1) bzw.  $260$  und  $351$  nm (Position 2) gut wiedergegeben. Eine zuerst erfolgende Protonierung auf der Phenanthrolin-Seite in den Positionen 3 und 4 ist hingegen vollständig auszuschließen, da in den berechneten Spektren drei Absorptionsmaxima zu erkennen sind. Diese Maxima liegen unter Berücksichtigung des Lösungsmittels bei  $278$ ,  $329$  und  $458$  nm (Position 3) bzw.  $279$ ,



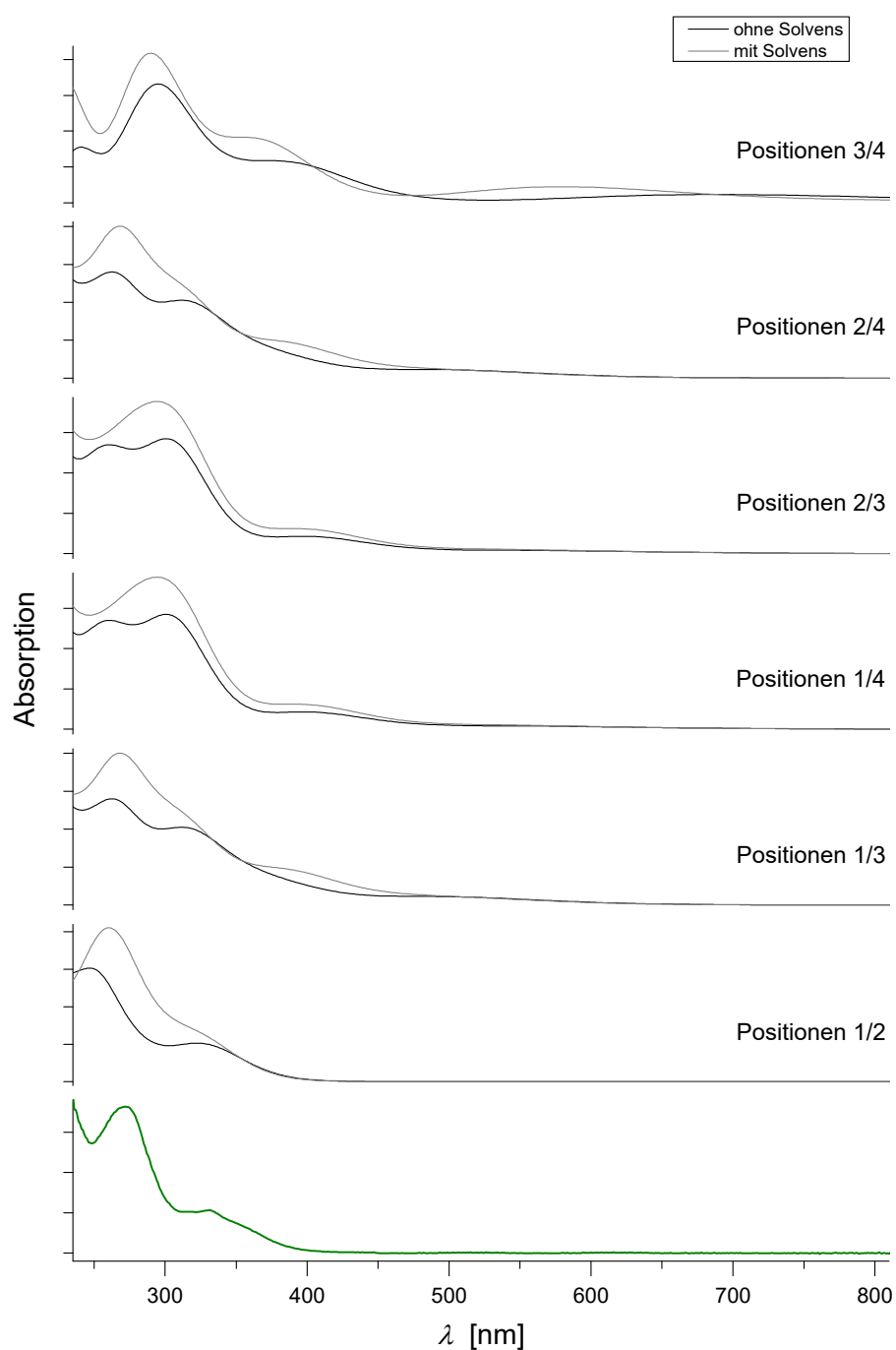
327 und 455 nm (Position 4) und können das experimentelle Spektrum nicht nachbilden. Wird das Lösungsmittel nicht mit einbezogen, lassen sich ebenfalls drei Absorptionsmaxima bei 279, 330 und 462 nm (Position 3) bzw. 281, 337 und 472 nm (Position 4) berechnen.



**Abb. 3-41:** Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von **L1** mit 1 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP).

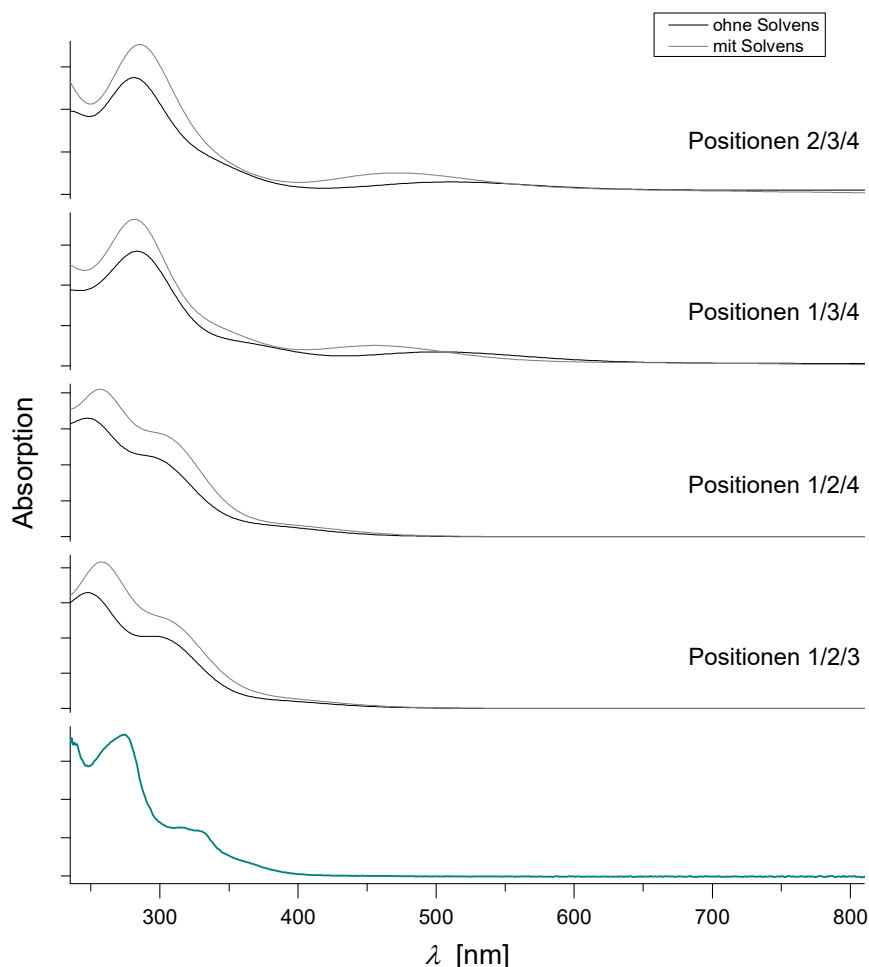
Eine zweifache Protonierung in den Positionen 3/4 (Phenanthrolin-Donorfunktionen) ist verglichen mit den experimentellen Daten ( $\lambda_{max} = 272$  und  $331$  nm) absolut undenkbar (**Abb. 3-42**). Dabei liefert die Berechnung der UV/Vis-Spektren drei Absorptionsmaxima bei 290 und 362 nm sowie bei 579 nm. Die bisher nicht auszuschließenden Kombinationsmöglichkeiten der Protonierung eines Guanidin-Imin-Stickstoffes und einer Phenanthrolin-Stickstoff-Donorfunktion können durch den Vergleich der berechneten Spektren mit dem Experiment vernachlässigt werden. Dabei resultieren in der Berechnung zwei Gruppen von vollständig analogen Spektren, innerhalb denen die zugrundeliegende Molekülstruktur identisch ist. Die Protonierung der diagonal gegenüberliegenden Stickstoff-Donorfunktionen (Positionen 1/4 und 2/3) liefert bei Berücksichtigung des Lösungsmittels zwei Absorptionsmaxima bei 294 und 390 nm und bei Berechnung ohne Lösungsmittel drei Maxima bei 261,

301 und 398 nm. Wenn das Lösungsmittel bei der Protonierung der gegenüberliegenden Stickstoff-Donorfunktionen (Positionen 1/3 und 2/4) nicht beachtet wird, ergeben sich zwei Absorptionsmaxima bei 262 und 312 nm. Im Fall der Berücksichtigung des Lösungsmittels liegen die Maxima der zweifachen Protonierung in den Positionen 1/3 und 2/4 bei 268, 310 und 389 nm. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wird jedoch bei der Protonierungsalternative in den Positionen 1/2 erhalten, so dass davon auszugehen ist, dass diese Variante der zweifachen Protonierung bevorzugt vorliegt. Bei 247



**Abb. 3-42:** Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von **L1** mit 2 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP).

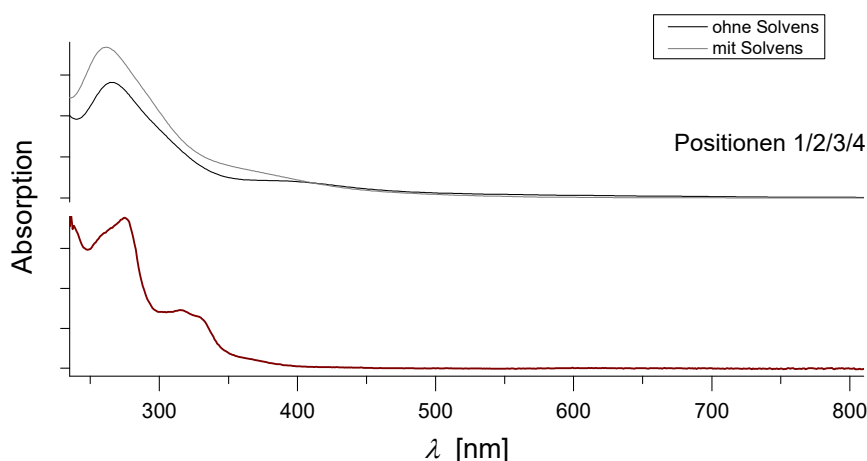
und 322 nm (ohne Solvens) bzw. 260 und 338 nm (mit Solvens) sind die Absorptionsmaxima dieser zweifachen Protonierungsmöglichkeit in den berechneten Spektren zu erkennen. Damit wird die experimentell nachgewiesene zweifache Protonierung der beiden  $N_{\text{imin}}$ -Atome der Guanidin-Einheiten endgültig bestätigt.



**Abb. 3-43:** Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von **L1** mit 3 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP).

Bei der dreifachen Protonierung resultieren ebenfalls zwei Gruppen, deren Spektren untereinander eine große Ähnlichkeit aufweisen (**Abb. 3-43**). Die Berechnung der UV/Vis-Spektren der Protonierung der beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins und einer Guanidin-Einheit liefert in den Positionen 1/3/4 Absorptionsmaxima bei 282 und 456 nm (mit Lösungsmittel; ohne Lösungsmittel: 283 und 502 nm) bzw. in den Positionen 2/3/4 Maxima bei 285 und 472 nm (mit Lösungsmittel; ohne Lösungsmittel: 281 und 510 nm). Diese berechnete Variante der dreifachen Protonierung liegt in Bezug zu den experimentellen Daten ( $\lambda_{\text{max}} = 274, 315$  und  $330$  nm) in Lösung nicht vor. Eine größere Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment wird für die Protonierung der beiden Guanidin-Einheiten und eines Phenanthrolin-Stickstoff-Atoms erhalten. Die Absorptionsmaxima der berechneten

Spektren mit Berücksichtigung des Lösungsmittels sind bei Protonierung der Positionen 1/2/3 bei 258 und 308 nm und bei Protonierung der Positionen 1/2/4 bei 257 und 304 nm zu erkennen (Maxima ohne Solvens: Positionen 1/2/3: 248 und 295 nm; Positionen 1/2/4: 248 und 301 nm).



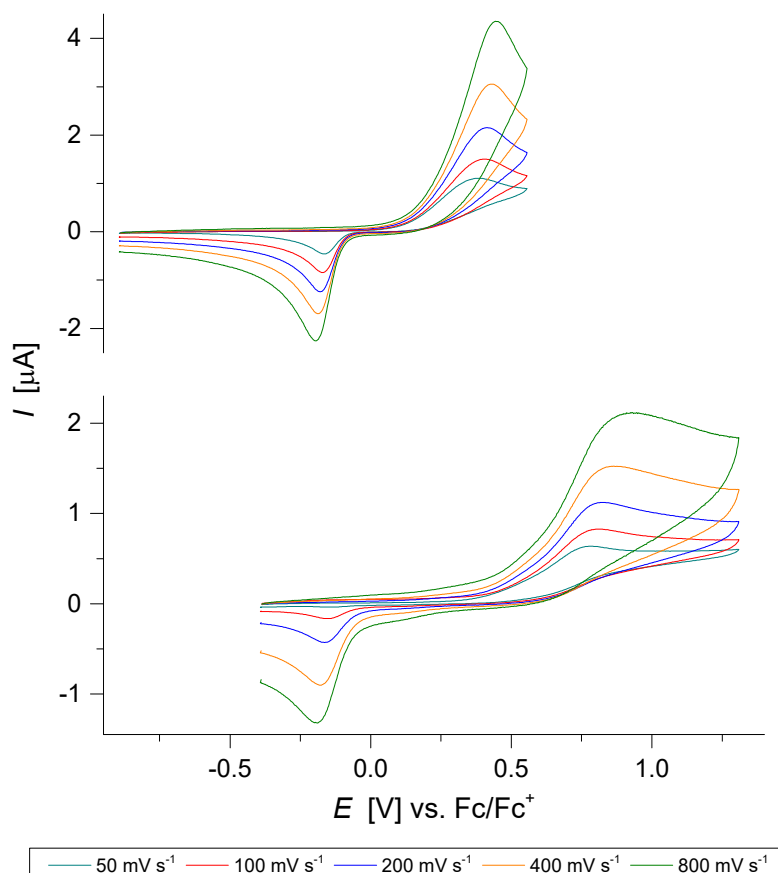
**Abb. 3-44:** Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von **L1** mit 4 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP).

Für die vierfach protonierte Variante liegen weniger Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Daten ( $\lambda_{max} = 275, 315$  und  $330$  nm) und den berechneten Spektren vor (**Abb. 3-44**). Die Absorptionsmaxima der berechneten Spektren liegen bei 261 und 369 nm (mit Lösungsmittel) bzw. bei 266 und 395 nm (ohne Lösungsmittel), wobei besonders die zweite experimentelle Absorptionsbande bei etwa 320 nm mit einer wesentlich geringeren Intensität durch die Berechnung bei 369 bzw. 395 nm wiedergegeben wird. Zu den Spektren der dreifachen Protonierung ist eine erhebliche Analogie vorhanden, wodurch nicht eindeutig klar wird, ob die vierfache Protonierung möglich ist oder lediglich eine vollständige dreifache Protonierung vorliegt. Ab der Zugabe von drei Äquivalenten Trifluoressigsäure erfolgen keine signifikanten Änderungen mehr innerhalb der optischen Spektren. Da die Protonierungen Gleichgewichtsreaktionen sind, wird durch die weitere Säure-Zugabe das Gleichgewicht auf die Seite der höher protonierten Verbindungen verschoben. Daher kann die Existenz der vierfach protonierten Variante nicht zweifellos nachgewiesen werden. Durch die DFT-Rechnungen wurde jedoch die Protonierungsreihenfolge beginnend bei einer Imin-Stickstoff-Donorfunktion einer Guanidin-Einheit eindeutig bestätigt. Anschließend wird die zweite Guanidin-Gruppe am  $N_{\text{imin}}$ -Atom protoniert. Erst nachdem beide Guanidin-Funktionen protoniert sind, können durch weitere Säure-Zugabe die Stickstoff-Donorfunktionen der Phenanthrolin-Einheit protoniert werden. Dieser Ablauf der Protonierung gilt für verdünnte und konzentrierte Lösungen und konnte ebenfalls für die ersten beiden Protonierungen im Festkörper nachgewiesen werden.

### 3.7.4 Redox-Verhalten der protonierten Varianten

Exemplarisch wurden elektrochemische Untersuchungen von  $[\text{L1H}]\text{PF}_6$  und  $[\text{L1H}_2](\text{PF}_6)_2$  bei Raumtemperatur in Acetonitril mit einer Konzentration von 0.001 M durchgeführt. Dabei wurden erneut Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; 0.1 M) als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard verwendet.

Diese beiden Protonierungsvarianten von **L1** wurden zur Charakterisierung des Einflusses der Protonierung auf das elektrochemische Verhalten der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride ausgewählt, da in beiden Verbindungen keine Wechselwirkung mit dem Gegenion besteht. Neben diesen Wechselwirkungen in  $[\text{L1H}]\text{Cl}$  des Protons mit dem Chlorid-Ion in Form einer Wasserstoffbrückenbindung ist das Chlorid-Ion selbst stark redoxaktiv und würde daher ablaufende Prozesse überdecken. Für  $[\text{L1H}]\text{PF}_6$  resultiert ein quasi-reversibles Verhalten (**Abb. 3-45**) mit Spitzenpotentialen bei  $E_{\text{ox}} = 0.41$  und  $E_{\text{red}} = -0.17$  V ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>). Der Abstand zwischen Oxidations- und Reduktionssignal beträgt  $\Delta E = 577$  mV. Die Lagen der Reduktionsvorgänge von **L1** und  $[\text{L1H}]\text{PF}_6$  sind vergleichbar (vgl. Kap. 3.6). Im Gegensatz dazu ist der Oxidationsvorgang aufgrund der bereits vorhandenen einfach positiven Ladung



**Abb. 3-45:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten von  $[\text{L1H}]\text{PF}_6$  (oben) und  $[\text{L1H}_2](\text{PF}_6)_2$  (unten) in Acetonitril bei 25 °C.

durch die Protonierung von **L1** zu einem höheren Potential verschoben. Der ursprüngliche Zwei-Elektronen-Prozess des nicht protonierten Liganden ist hier nicht zu erkennen. Im Fall von **[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>** wird ebenfalls ein quasi reversibler Redox-Prozess erhalten, dessen Spitzenpotentiale bei  $E_{ox} = 0.81$  und  $E_{red} = -0.15$  V mit einem Abstand von  $\Delta E = 964$  mV liegen ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>). Das Reduktionsspitzenpotential stimmt mit der Lage der Reduktionsvorgänge von **L1** und **[L1H]PF<sub>6</sub>** nahezu überein. Der Oxidationsvorgang ist noch weiter als bei **[L1H]PF<sub>6</sub>** zu einem höheren Potential verschoben. In diesem Fall muss infolge der zweifachen positiven Ladung durch die zweifache Protonierung ein höheres Potential aufgewendet werden, um eine Oxidation zu erreichen. Insgesamt wird durch die Protonierung der Imin-Stickstoffe der Guanidin-Funktionen der reversible Zwei-Elektronen-Prozess des reinen Phenanthrolin-Guanidin-Hybrids verhindert, so dass ein quasi-reversibler Redox-Vorgang vorliegt. Durch die bereits vorhandene positive Ladung verschiebt sich das Oxidationsspitzenpotential zu einer höheren Spannung, wobei zwischen einfach und zweifach protonierter Variante - abgesehen vom Abstand zwischen Oxidation und Reduktion - kaum Unterschiede auftreten. Diese Analogie resultiert aus der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung des Protons im Falle der einfachen Protonierung, da dabei in Lösung das Proton quasi an beiden N<sub>imin</sub>-Funktionen gebunden ist (wie die beiden Protonen der zweifach protonierten Variante). Daher ist eine zweite Oxidation des vorliegenden Systems nicht mehr möglich. Somit wird die nacheinander ablaufende reversible Zwei-Elektronen-Oxidation der Guanidin-Einheiten des reinen Liganden (vgl. Kap. 3.6) nochmals bestätigt.

### 3.8 Vergleich mit literaturbekannten Linkersystemen

Eine Verknüpfung von zwei Metallzentren durch entsprechende Linkersysteme ist seit langer Zeit von besonderem Interesse. Mit geeigneten Linkern können Systeme realisiert werden, die beispielsweise zu einem Elektronen- oder Energietransfer in der Lage sind.<sup>[138]</sup> Aufgrund der großen Anzahl dieser Systeme in der Literatur sollen nachfolgend einige auf Phenanthrolin basierende Beispiele mit dem Hintergrund der Verknüpfung von Metallzentren beschrieben werden.

Mit Hilfe von Dimer-<sup>[139]</sup> oder Trimer-artigen<sup>[140]</sup> Phenanthrolin-Derivaten konnten zwei bzw. drei Ruthenium-Ionen miteinander verknüpft werden, wobei die weitere Koordinationssphäre der Ruthenium-Atome ausschließlich auf Stickstoff-Donorfunktionen beruht. Die Kombination von mehreren Phenanthrolin-Einheiten innerhalb der Liganden erfolgt über den zentralen Phenyl-Ring, wodurch eine symmetrische Ligandenstruktur erreicht wird. Durch die Verbindung von zwei Phenanthrolinen in den Positionen 5 und 6 mit zwei Stickstoff-Atomen wird der symmetrische Tetrapyridophenazin-Ligand erhalten,<sup>[141]</sup> der von RAU

*et al.*<sup>[142]</sup> zur Verknüpfung von zwei Ruthenium-Ionen eingesetzt wurde. Zusätzlich diente er als Linker zwischen einem Ruthenium- und einem Palladium-Atom mit zwei weiteren Chlorid-Liganden. Die Ruthenium-Ionen sind in beiden Fällen von einer reinen Stickstoff-Ligandensphäre umgeben.

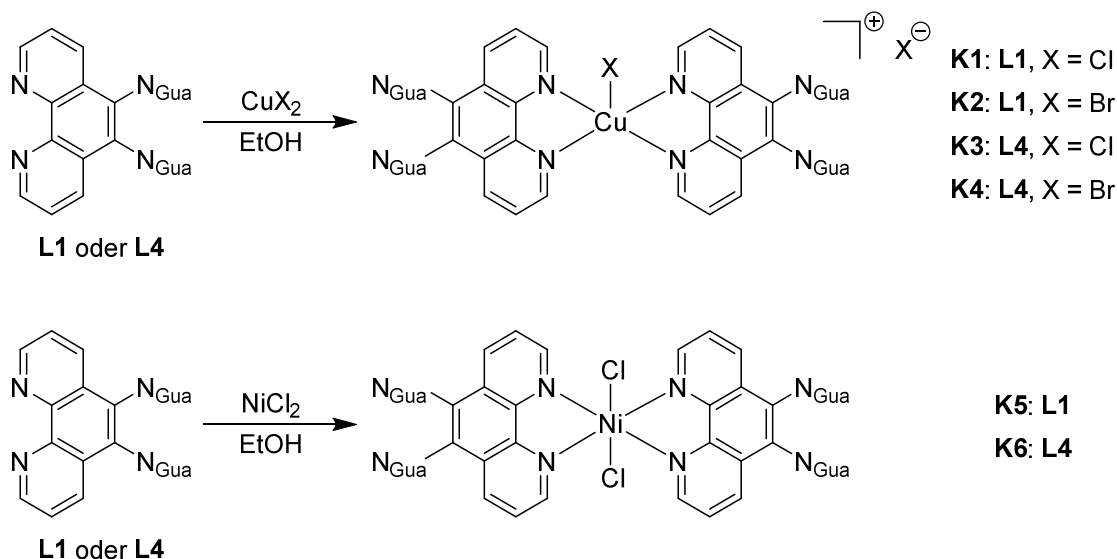
Stark erweiterte Phenanthrolin-Linker, in denen das Phenanthrolin-Gerüst über die Ausbildung einer Amid-Bindung<sup>[143]</sup>, einer C-C-Bindung<sup>[144]</sup> oder der Bildung eines verbindenden Heterozyklus<sup>[145]</sup> in den Positionen 5 oder 6 bzw. 5 und 6 mit einer weiteren Gruppe von Donorfunktionen verknüpft ist, sind ebenfalls in der Literatur bekannt. Diese Systeme wurden zur Verknüpfung von Ruthenium- mit Cobalt-, Platin- oder Palladium-Ionen verwendet.

Im Gegensatz dazu existieren wenige Phenanthrolin-Linkersysteme, deren räumlich von den Phenanthrolin-Donorfunktionen getrennte zweite Koordinationsmöglichkeit direkt am Phenanthrolin gebunden ist. So konnten beispielsweise PIERPONT *et al.*<sup>[146]</sup> das Phenanthrolin-Dion (Sauerstoff-Atome in Position 5 und 6) zur Verknüpfung von Platin- mit Palladium-, Platin- und Ruthenium-Ionen verwenden. Der Austausch der Sauerstoff-Atome gegen Thiolat-Funktionen liefert den 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dithiolat-Liganden, welcher binukleare Komplexe mit Ruthenium- bzw. Iridium-Ionen auf der Phenanthrolin-Seite und Nickel- bzw. Platin-Ionen auf der Thiolat-Seite miteinander verknüpfen kann (SEIDEL *et al.*)<sup>[147]</sup> Neben diesen Phenanthrolin-Hybridlinkern mit Sauerstoff- bzw. Schwefel-Donorfunktionen sind auch Ligandensysteme mit Stickstoff-Donorfunktionen in Position 5 und 6 bekannt.<sup>[148]</sup> KASUGA *et al.*<sup>[149]</sup> nutzten einen Phenanthrolin-Schiffbase-Hybridliganden (5,6-Disalicylidena-mino-1,10-Phenanthrolin), um zwei Metallzentren miteinander zu verknüpfen. Der Ligand besitzt ähnlich den hier dargestellten Phenanthrolin-Guanidin-Linkern in Position 5 und 6 zwei N<sub>imin</sub>-Atome, welche die funktionellen Gruppen der Schiff'schen Base repräsentieren. Zusätzlich werden durch die Substitution in diesen Positionen zwei Hydroxy-Gruppen eingeführt. Mit diesem Liganden konnten die Autoren an der Phenanthrolin-Einheit eine Ruthenium-Bipyridin-Spezies binden und auf der Seite der Schiff'schen Base durch die Imin-Stickstoffe und die deprotonierten Hydroxy-Gruppen Nickel(II)-, Kupfer(II)- oder Zink(II)-Ionen koordinieren. Die dabei erhaltenen Systeme weisen aufgrund der basischen N<sub>imin</sub>-Funktionen eine große Ähnlichkeit zu den mit den hier dargestellten Phenanthrolin-Guanidin-Hybriden geplanten Systemen auf.

## 4 Mononukleare Übergangsmetall-Komplexe

### 4.1 Synthetische Aspekte

Die Darstellung von Übergangsmetall-Komplexen mit den vorgestellten Phenanthrolin-Guanidin-Hybridmaterialien erfolgt meistens unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen und führt zu guten Ausbeuten. Zunächst ist es von entscheidender Bedeutung die Koordinationseigenschaften der Ligandensysteme genau zu untersuchen, um anschließend die geplanten Elektronentransfersysteme gezielt in mehrstufigen Synthesen aufbauen zu können. Die beiden räumlich voneinander getrennten Stickstoff-Donor-Einheiten - Phenanthrolin vs. Guanidin - weisen unterschiedliche Affinitäten zur Koordination von Metall-Ionen auf. Infolge thermodynamischer Stabilitäten der resultierenden Komplexe liegt die primäre Koordination der Phenanthrolin-Einheit nahe, was durch Umsetzungen der Phenanthrolin-Guanidine mit Übergangsmetall-Salzen überprüft werden sollte. Dazu wurde der entsprechende Ligand in Ethanol vorgelegt und mit dem jeweiligen Metall-Salz versetzt (**Abb. 4-1**), wobei eine sofortige Farbänderung der Lösung zu beobachten ist.



**Abb. 4-1:** Synthese der mononuklearen Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe **K1** bis **K6**.

Exemplarisch wurden diese Umsetzungen mit einem Vertreter des offenen Guanidin-Typs **L1** und einem Vertreter des geschlossenen Typs **L4** durchgeführt. Die Reaktion mit einem Kupfer(II)-Halogenid im Verhältnis 1:1 führt zu Kupfer-Komplexen, die von zwei Phenanthrolin-Liganden und einem Halogenid koordiniert werden (**K1** bis **K4**). Diese Komplexe können ebenfalls durch den Einsatz von 0.5 Äquivalenten Kupfer-Salz erhalten werden.



Zum Vergleich mit einem anderen Metall wurde in der Komplex-Synthese Nickel(II)-chlorid eingesetzt. Daraus resultieren Verbindungen mit zwei Phenanthrolin-Liganden und zwei koordinierten Chlorid-Ionen am zentralen Nickel-Atom (**K5** und **K6**). Auch die Nickel-Komplexe sind im stöchiometrischen Verhältnis im Reaktionsgemisch von 1:1 bzw. 1:0.5 von Ligand zu Nickel(II)-chlorid zugänglich.

Um eine vollständige Reaktion der beiden Komponenten zu erreichen, wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 50 °C gerührt. Die Bildung der Kupfer-Komplexe zeigt sich durch eine braune Verfärbung der Lösung, während die Komplexierung von Nickel(II)-chlorid an einer Rotfärbung zu erkennen ist. Im Falle der Nickel-Komplexe wurde das Nickel(II)-chlorid im Gegensatz zu den Kupfer-Komplexen vor der Zugabe in Ethanol gelöst und langsam zur Lösung des Liganden zugetropft. Damit konnte die erfolgreiche Synthese der mononuklearen Nickel-Komplexe ermöglicht werden, da vorhergehende Versuche mit der Zugabe des Nickel(II)-chlorids als Feststoff zu, in diversen Lösungsmitteln, unlöslichen, grünen Verbindungen mit vermutlich polymerem Charakter geführt haben.

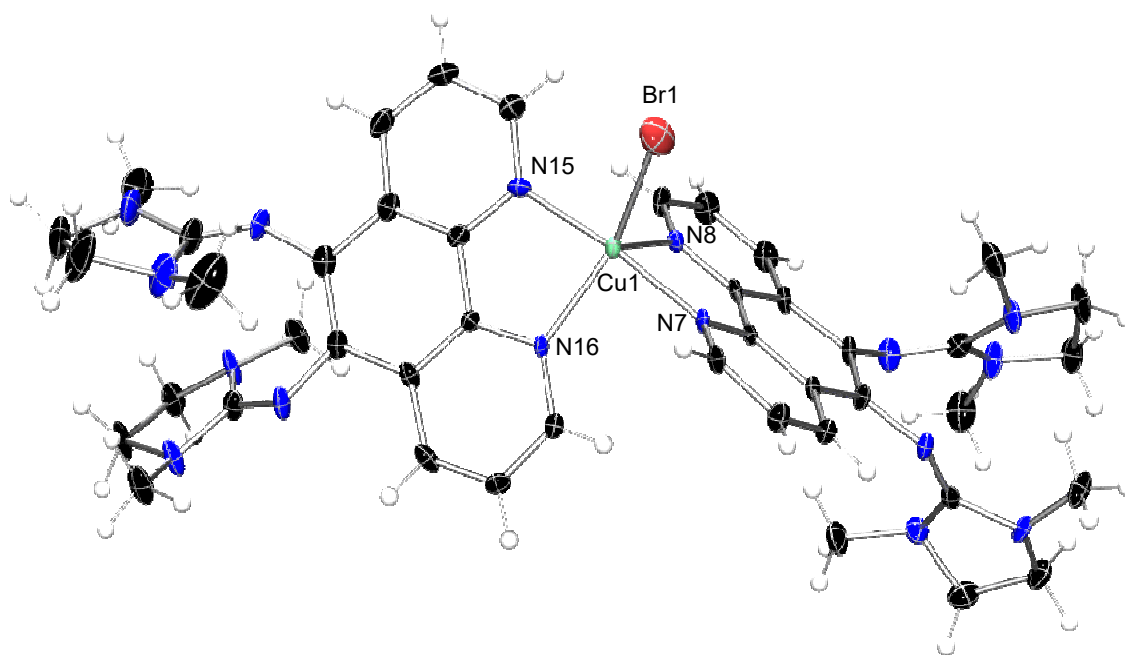
Die gewünschte vorrangige Koordination an der Phenanthrolin-Einheit konnte durch die Synthese der einkernigen Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe bestätigt werden. Zur Absättigung der Koordinationssphäre werden jedoch zwei Phenanthroline an das jeweilige Metall-Ion gebunden. Daher sollte bei der späteren Synthese der heterobimetallischen Systeme ein Precursor-Komplex eingesetzt werden, der ausreichend Liganden mit stabilen Ligand-Metall-Bindungen aufweist, so dass lediglich ein Linker-Molekül koordiniert wird.

## 4.2 Kristallstrukturen

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung konnten innerhalb weniger Tage zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **K4** und **K6** erhalten werden. Eine Kristallisation der Komplexe **K1** bis **K3** und **K5** konnte auch durch variierende Versuche nicht erreicht werden. Die Struktur dieser Komplexe gilt jedoch aufgrund von massenspektrometrischen Untersuchungen und weiterer Eigenschaften, die in den nachfolgenden Unterkapiteln näher erläutert werden, als gesichert.

**K4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei ein einkerniger Komplex mit einem Cu(II)-Ion bestätigt werden konnte. Das zentrale Kupfer-Atom ist trigonal bipyramidal von zwei **L4** und einem Bromid-Liganden umgeben (**Abb. 4-2**). Dabei befinden sich in den äquatorialen Positionen zwei N-Donorfunktionen (N8 und N16) von jeweils einem Hybrid-Liganden **L4** und ein Bromid (Br1). Die axialen

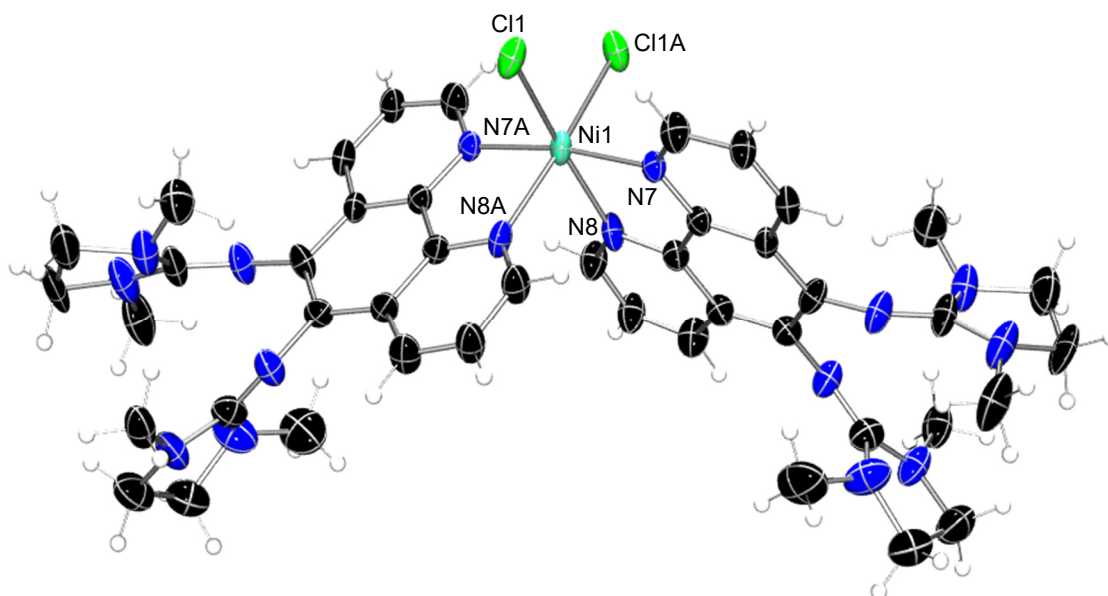
Liganden ergeben sich durch die beiden anderen N-Donorfunktionen der Phenanthroline (N7 und N15). Als Gegenion liegt ein Bromid-Anion vor. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 4-1** und **Tab. 4-2** zusammengefasst. In der äquatorialen Ebene liegen Bindungswinkel von  $107.83(13)$  ( $\text{Br1-Cu1-N8}$ ),  $104.37(18)$  ( $\text{N8-Cu1-N16}$ ) und  $147.80(13)^\circ$  ( $\text{Br1-Cu1-N16}$ ) vor, die im Mittel dem ideal-typischen Wert für trigonale Anordnungen von  $120^\circ$  entsprechen. Die Aufweitung des  $\text{Br1-Cu1-N16}$ -Winkels und die Stauchung der beiden anderen Winkel wird durch einen Kontakt zu einem Chlor-Atom eines Dichlormethan-Moleküls in der zweiten Koordinationssphäre mit einem Abstand von  $4.21 \text{ \AA}$  zwischen  $\text{Cu1}$  und dem Chlor-Atom hervorgerufen. Der Winkel zwischen den beiden axialen N-Donorfunktionen beträgt  $172.8(2)^\circ$  ( $\text{N7-Cu1-N15}$ ), womit eine nahezu lineare axiale Achse vorliegt. Diese Verzerrung entsteht infolge des Bisswinkels des Phenanthrolin-Liganden. Die axialen Bindungen der N-Donorfunktionen zu  $\text{Cu1}$  ( $1.999(5) \text{ \AA}$  (av)) sind im Vergleich zu den äquatorialen Bindungen ( $2.106(5) \text{ \AA}$  (av)) etwas kürzer. Die axiale Achse steht mit einem Winkel von  $80.3^\circ$  zu der trigonalen Ebene, was wiederum durch den Bisswinkel des Phenanthrolin-Liganden hervorgerufen wird.



**Abb. 4-2:** Molekülstruktur von **K4** im Festkörper (ohne Gegenion, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Molekülstruktur von **K6** zeigt ebenfalls einen einkernigen Komplex mit einem Nickel(II)-Ion. **K6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das zentrale Nickel-Atom wird oktaedrisch von zwei **L4** und zwei Chlorid-Liganden koordiniert (**Abb. 4-3**). Somit liegt ein neutraler Komplex ohne Gegenion vor. Ein Phenanthrolin-Guanidin-Ligand (N7A und N8A) bildet zusammen mit einer weiteren N-Donor-

funktion (N7) des zweiten Phenanthrolin-Guanidin-Liganden und einem Chlorid-Ion (Cl1A) die Donorfunktionen der äquatorialen Ebene. In den axialen Positionen finden sich die andere N-Donorfunktion des zweiten Phenanthrolins (N8) und ein weiteres Chlorid-Ion (Cl1). Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 4-1** und **Tab. 4-2** zusammengefasst. In der äquatorialen Ebene liegen Bindungswinkel von 78.94(17) (N8A-Ni1-N7A), 95.02(17) (N7-Ni1-N8A), 93.52(13) (Cl1A-Ni1-N7) und 92.09(13)° (Cl1A-Ni1-N7A) vor, was im Mittel (89.9°) dem ideal-typischen Wert für quadratisch-planare Anordnungen von 90° entspricht. Die Stauchung des N8A-Ni1-N7A-Winkels wird durch den Bisswinkel des Phenanthrolin-Liganden hervorgerufen, wodurch die restlichen Winkel der Ebene leicht gespreizt vorliegen. Der Winkel zwischen den beiden axialen Donorfunktionen beträgt 170.27(12)° (Cl1-Ni1-N8). Diese leichte Verzerrung der linearen axialen Achse, sowie der planaren Ebene (171.8(3) (N7-Ni1-N7A) und 170.27(12)° (Cl1A-Ni1-N8A)), erfolgt ebenfalls aufgrund des Bisswinkels des Phenanthrolin-Liganden. Die Ni1-Stickstoff-Bindungen (2.104(5) Å) sind im Mittel minimal länger im Vergleich zu den Cu1-Stickstoff-Bindungen (2.053(5) Å) von **K4**. Die axiale Achse steht auf der quadratisch-planaren Ebene mit einem Winkel von 88.3°.



**Abb. 4-3:** Molekülstruktur von **K6** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der strukturelle Parameter  $\rho$  zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb einer Guanidin-Funktion lässt sich auch auf Komplexverbindungen anwenden. Für **K4** und **K6** ergeben sich Werte von  $\rho = 0.94$  und  $0.96$  (**Tab. 4-1**), so dass ein übereinstimmender Wert zu dem freien Phenanthrolin-Guanidin **L4** ( $\rho = 0.95$ ) resultiert. Die Komplexierung der Phenanthrolin-N-Donorfunktionen beeinflusst somit nicht die Delokalisierung der Guanidin-Doppelbindungen.

**Tab. 4-1:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K4** und **K6**.

	<b>K4</b> (M = Cu, X = Br)	<b>K6</b> (M = Ni, X = Cl)
M-X	2.3834(10)	2.3924(17)
M-N <sub>Phen(äq.)</sub> (av)	2.106(5)	2.094(5)
M-N <sub>Phen(ax.)</sub>	1.999(5) (av)	2.113(5)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.295(8)	1.309(7)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.372(9)	1.361(7)
$\rho$	0.94	0.96

**Tab. 4-2:** Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K4** und **K6**.

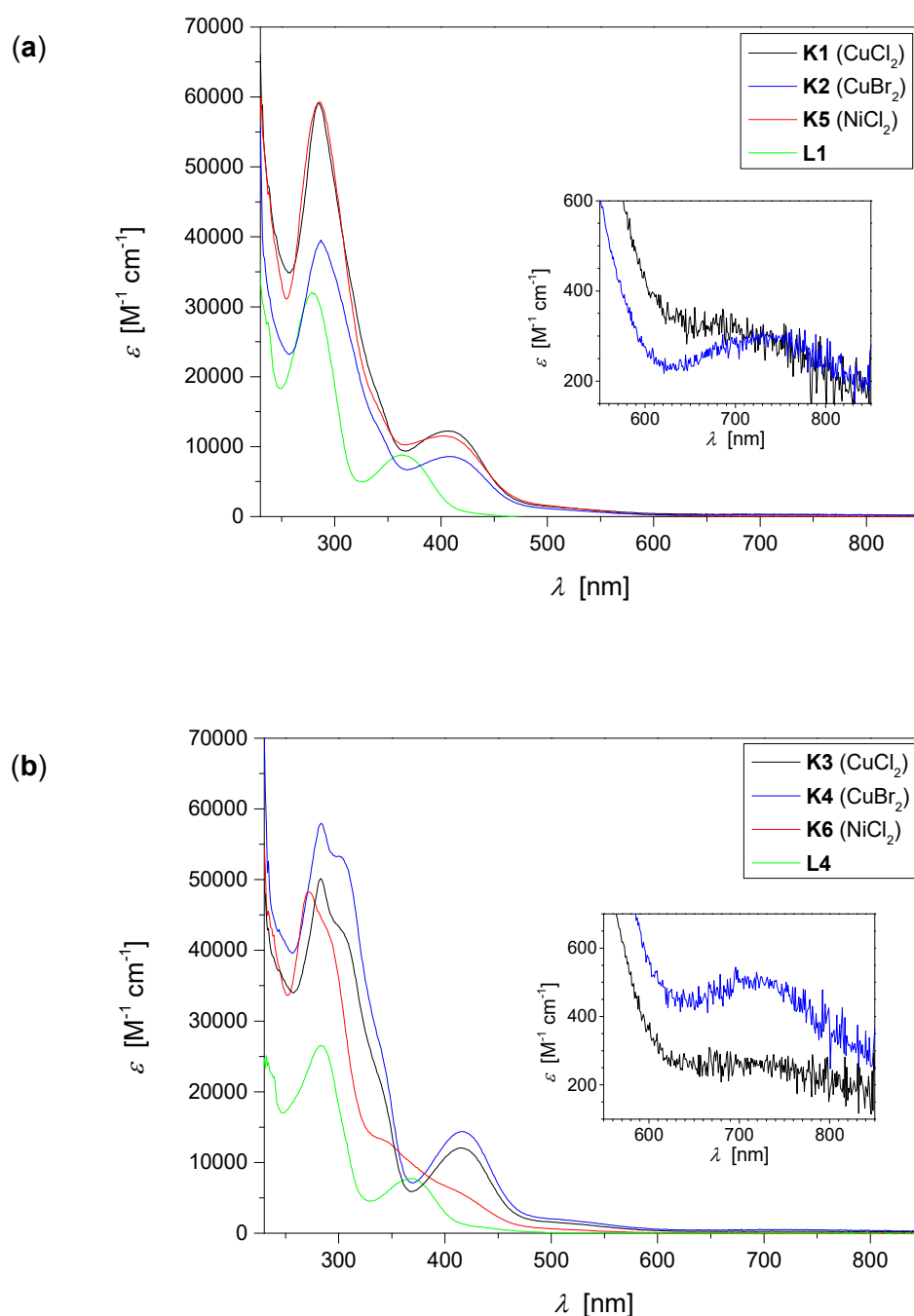
<b>K4</b>		<b>K6</b>	
Br1-Cu1-N8	107.83(13)	Cl1-Ni1-N7A Cl1A-Ni1-N7	93.52(13)
Br1-Cu1-N16	147.80(13)	Cl1-Ni1-N7 Cl1A-Ni1-N7A	92.09(13)
N8-Cu1-N16	104.37(18)	N8-Ni1-N7 N8A-Ni1-N7A	78.94(17)
N7-Cu1-N15	172.8(2)	N7-Ni1-N8A N7A-Ni1-N8	95.02(17)
N7-Cu1-N8	80.18(18)	Cl1-Ni1-N8 Cl1A-Ni1-N8A	170.27(12)
N15-Cu1-N16	81.61(19)	N7-Ni1-N7A	171.8(3)
N7-Cu1-N16	91.74(18)	N8-Ni1-Cl1A	90.13(13)
N8-Cu1-N15	98.64(19)	Cl1-Ni1-N8A	90.12(13)
Br1-Cu1-N7	93.91(13)	Cl1-Ni1-Cl1A	94.23(9)
Br1-Cu1-N15	93.24(15)	N8-Ni1-N8A	86.9(3)

### 4.3 Spektroskopische Untersuchungen

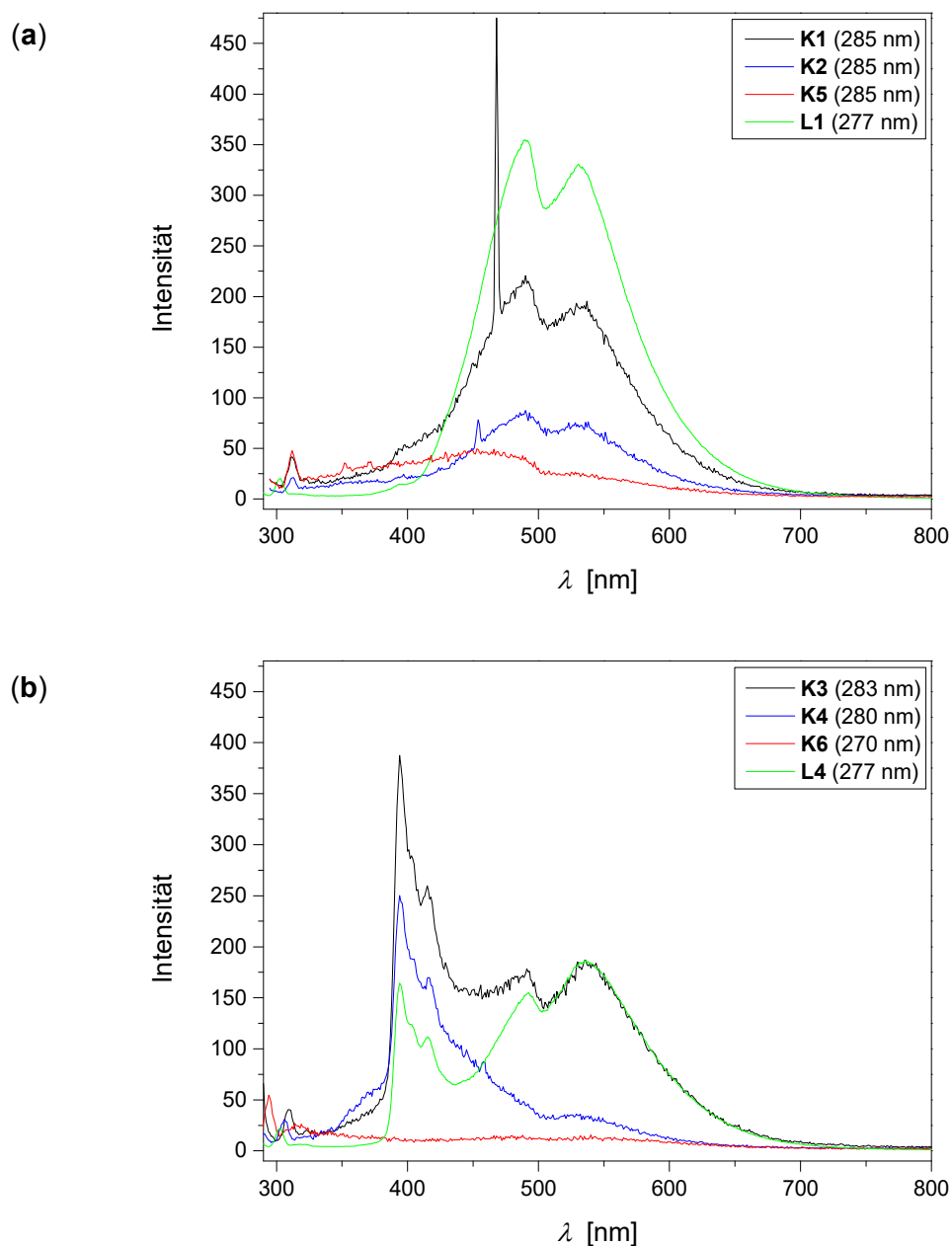
UV/Vis-Spektren der Komplexe **K1** bis **K6** wurden bei Raumtemperatur von Dichlormethan-Lösungen mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  aufgenommen. Die Komplexe mit dem PhenTMG-Liganden **L1** (**K1**, **K2** und **K5**) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten untereinander (**Abb. 4-4, (a)**) mit Absorptionsmaxima bei ca. 407 und 286 nm. Im Vergleich zum Liganden **L1** sind diese Maxima zu höheren Wellenlängen verschoben. Zusätzlich liegt bei **K1** und **K2** eine Bande mit sehr kleinem Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = 300 - 360 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bei etwa 710 nm vor, die somit einem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergang zugeordnet werden kann. Unter den restlichen Absorptionsbanden werden mehrere Elektronenanregungen zusammengefasst. Dabei lassen sich die in **L1** vorhandenen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den Komplexen ebenfalls nachweisen. Die Rotverschiebung der Maxima im Vergleich zu **L1** wird durch LMCT-Übergänge hervorgerufen. Diese intensiven LMCT-Absorptionsbanden resultieren aus  $\text{N} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{N} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ -Übergängen, welche für Kupfer(II) üblicherweise bei ca. 280 nm<sup>[150]</sup> liegen. Für die Komplexe **K3**, **K4** und **K6** zeigt sich eine sehr ähnliche Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen im Vergleich zum reinen PhenDMEG-Liganden **L4** (**Abb. 4-4, (b)**). Die Absorptionsmaxima bei etwa 415, 300 und 280 nm lassen sich ebenfalls auf  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden und  $\text{N} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{N} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ -Übergänge zurückführen. Der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergang in **K3** und **K4** liegt bei ungefähr 715 nm ( $\epsilon = 280 - 510 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Komplexverbindungen **K1** bis **K6** wurden gleichermaßen hinsichtlich ihrer Emissionseigenschaften untersucht. Dazu wurden ebenfalls Lösungen in Dichlormethan mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  eingesetzt. Zur Messung erfolgte zunächst eine Anregung bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums und anschließend wurde das Fluoreszenz-Spektrum aufgenommen. Auch hierbei zeigen die Komplexe mit PhenTMG-Liganden **L1** (**K1**, **K2** und **K5**) ein sehr ähnliches Verhalten untereinander (**Abb. 4-5, (a)**). Die Komplexverbindungen emittieren bei den gleichen Wellenlängen (490 und 537 nm;  $\lambda_{\text{Ex}} = 285 \text{ nm}$ ) wie der zugrundeliegende reine PhenTMG-Ligand (490 und 531 nm;  $\lambda_{\text{Ex}} = 277 \text{ nm}$ ). Es zeigt sich jedoch eine deutliche Verringerung der Intensität der Emission bei den Kupfer(II)-Komplexen **K1** und **K2**. Im Falle des Nickel(II)-Komplexes **K5** erfolgt keine Emission mehr. Dies lässt sich nur in geringem Maße auf Konzentrationsunterschiede zwischen den vermessenen Komplex- und Liganden-Lösungen und auf eine minimale Änderung der Anregungswellenlänge zurückführen. Vielmehr liegt auch hierbei eine Art Fluoreszenz-Quenching der Liganden-Emission vor, ähnlich dem bereits beschriebenen Fluoreszenz-Quenching durch Protonierung des Liganden (vgl. Kap. 3.7). Die Komplexe mit PhenDMEG-Liganden **K3** und **K4** weisen ein davon abweichendes Verhalten auf (**Abb. 4-5, (b)**). Lediglich **K6** ( $[\text{NiCl}_2(\text{PhenDMEG})_2]$ ) verfügt, wie der analoge Nickel(II)-Komplex mit

PhenTMG-Liganden **K5**, über keine Emission. **K3** und **K4** emittieren bei ähnlichen Wellenlängen wie der zugrundeliegende reine PhenDMEG-Ligand. Unter Berücksichtigung der minimalen Konzentrationsunterschiede und der unterschiedlichen Anregungswellenlängen werden dabei jedoch die Emissionen bei den Wellenlängen bei 394, 405 und 415 nm verstärkt. Die Emissionen bei den Wellenlängen 491 und 535 nm liegen, ähnlich den Komplexen mit PhenTMG-Liganden **K1** und **K2**, stark minimiert vor.



**Abb. 4-4:** UV/Vis-Spektren der Komplexe **K1**, **K2** und **K5** mit PhenTMG-Liganden **L1** (a) und **K3**, **K4** und **K6** mit PhenDMEG-Liganden **L4** (b) in Dichlormethan (Vergrößerung der Banden des Cu(II)-d-d-Übergangs).



**Abb. 4-5:** Fluoreszenz-Spektren der Komplexe **K1**, **K2** und **K5** mit PhenTMG-Liganden **L1** (a) und **K3**, **K4** und **K6** mit PhenDMEG-Liganden **L4** (b) in Dichlormethan (Anregungswellenlänge entsprechend angegeben).

#### 4.4 Magnetochemische Analyse mittels EVANS-Methode

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte nach der EVANS-Methode (vgl. Kap. 8.2) das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  und die Anzahl an ungepaarten Elektronen der Komplexe **K1** bis **K6** ermittelt werden (Tab. 4-3). Die Molekülstruktur von **K6** zeigt eine oktaedrische Koordination des zentralen Nickel(II)-Ions ( $d^8$ ). Nach der Ligandenfeldtheorie werden für diese Koordinationsgeometrie zwei ungepaarte Elektronen erwartet. Diese Annahme wird

durch die Bestimmung des magnetischen Momentes bestätigt. Sowohl **K6** als auch **K5** weisen zwei ungepaarte Elektronen auf. Damit wird ebenfalls für **K5** die oktaedrische Koordinationsgeometrie nachgewiesen. Der Kupfer(II)-Komplex ( $d^9$ ) **K4** liegt in der trigonal bipyramidalen Geometrie vor, wobei nach der Ligandenfeldtheorie ein ungepaartes Elektron erwartet wird. Für die PhenDMEG-Komplexe **K3** und **K4** lässt sich dies übereinstimmend bestätigen. Der Wert des magnetischen Momentes weicht jedoch minimal nach oben ab. Dies lässt sich mit leicht von den Liganden zum zentralen Kupfer-Atom verschobenen Elektronen unter diesen Symmetriebedingungen erklären. Die Verzerrung der Geometrie durch die Bisswinkel der Phenanthrolin-Liganden und die Koordination eines Dichlormethan-Moleküls in der zweiten Ligandensphäre begünstigt diesen Effekt. Im Gegensatz dazu weichen **K1** und **K2** voneinander ab, wobei sich im Mittel ebenfalls ein leicht erhöhter Wert des magnetischen Momentes im Vergleich zum Erwartungswert ( $\mu_{\text{eff}} = 1.73$ )<sup>[151]</sup> ergibt. Dies kann im Falle von **K1**, welcher die größte Abweichung vom Erwartungswert aufweist, mit einer eventuell stärker verzerrten Geometrie oder einer Verschiebung zur quadratisch-pyramidalen Geometrie erklärt werden. Mittels Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass eine andere Komplexzusammensetzung insgesamt für die einkernigen Kupfer(II)-Komplexe nicht vorliegen kann (vgl. Kap. 8.5). Somit ist für **K1** bis **K3** im Vergleich zu **K4** die trigonal bipyramidale Geometrie am wahrscheinlichsten.

**Tab. 4-3:** Effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und Anzahl der ungepaarten Elektronen  $n$  von **K1** bis **K6**.

	Verbindung	$\mu_{\text{eff}}$	$n$
<b>K1</b>	PhenTMG + CuCl <sub>2</sub>	2.35 ± 0.07	1.55 ± 0.06
<b>K2</b>	PhenTMG + CuBr <sub>2</sub>	1.90 ± 0.15	1.14 ± 0.13
<b>K3</b>	PhenDMEG + CuCl <sub>2</sub>	2.04 ± 0.01	1.27 ± 0.01
<b>K4</b>	PhenDMEG + CuBr <sub>2</sub>	2.04 ± 0.10	1.27 ± 0.09
<b>K5</b>	PhenTMG + NiCl <sub>2</sub>	2.92 ± 0.03	2.08 ± 0.04
<b>K6</b>	PhenDMEG + NiCl <sub>2</sub>	2.83 ± 0.01	2.00 ± 0.01

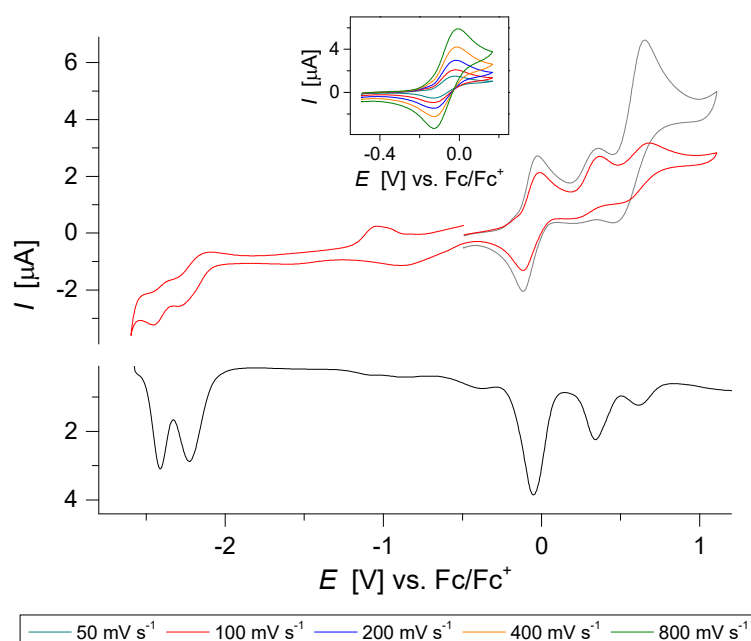
## 4.5 Redox-Verhalten

Elektrochemische Untersuchungen der mononuklearen Komplexe wurden exemplarisch an den Verbindungen **K1**, **K2** und **K5** mit dem PhenTMG-Liganden **L1** durchgeführt. Dazu wurden Lösungen mit einer Konzentration von 0.001 M in Acetonitril bei Raumtemperatur



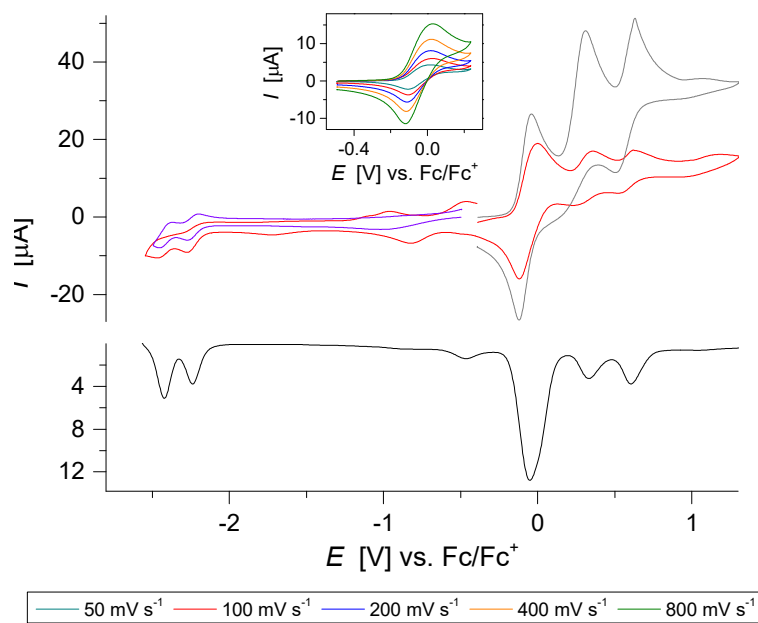
eingesetzt. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; 0.1 M) und Ferrocen wurden als Leitsalz und als interner Standard verwendet.

Der einkernige Kupfer(II)-Komplex **K1** zeigt ein sehr komplexes Redox-Verhalten (**Abb. 4-6**). Direkt nach dem Start liegt bei  $E_{1/2} = -0.06 \text{ V}$  ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) ein reversibler Übergang ( $\Delta E = 104 \text{ mV}$ ) vor, der bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten reversibel und aufgrund der Lage und dem Abstand zwischen Oxidation und Reduktion  $\Delta E$  (Zwei-Elektronen-Prozess) der Liganden-Oxidation zuzuordnen ist (vgl. Kap. 3.6). Anschließend folgen zwei irreversible Oxidationsprozesse bei 0.37 und 0.68 V, welche den Oxidationen der Chlorid-Ionen entsprechen. Dabei liegen zwei Signale vor, da sich die Chlorid-Ionen in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden. Um die Oxidation des koordinierten Chlorid-Ions zu bestimmen, wird der Lösung von **K1** Tetrabutylammoniumchlorid ( $\text{NBu}_4\text{Cl}$ ) zugegeben und ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (**Abb. 4-6**, graue Kurve). Durch die damit erhöhte Konzentration an freien Chlorid-Ionen kann deren Oxidation dem Signal bei 0.68 V verlässlich zugeordnet werden. Im negativen Potentialbereich sind zwei quasi-reversible Redox-Prozesse bei  $E_{1/2} = -2.19$  ( $\Delta E = 210 \text{ mV}$ ) und  $-2.38 \text{ V}$  ( $\Delta E = 142 \text{ mV}$ ) zu beobachten, die den Reduktionen der Phenanthrolin-Grundkörper entsprechen und aufgrund der Koordination an einem Kupfer-Ion im Gegensatz zum reinen Liganden möglich werden. Bei  $-1.04 \text{ V}$  ist ein weiteres schwaches Oxidationssignal zu erkennen. Der Vergleich zum Square-Wave-Voltammogramm zeigt deutlich, dass die beiden quasi-reversiblen Vorgänge im Cyclovoltammogramm bei  $-2.19$  und  $-2.38 \text{ V}$  - trotz des großen Abstandes zwischen Reduktion



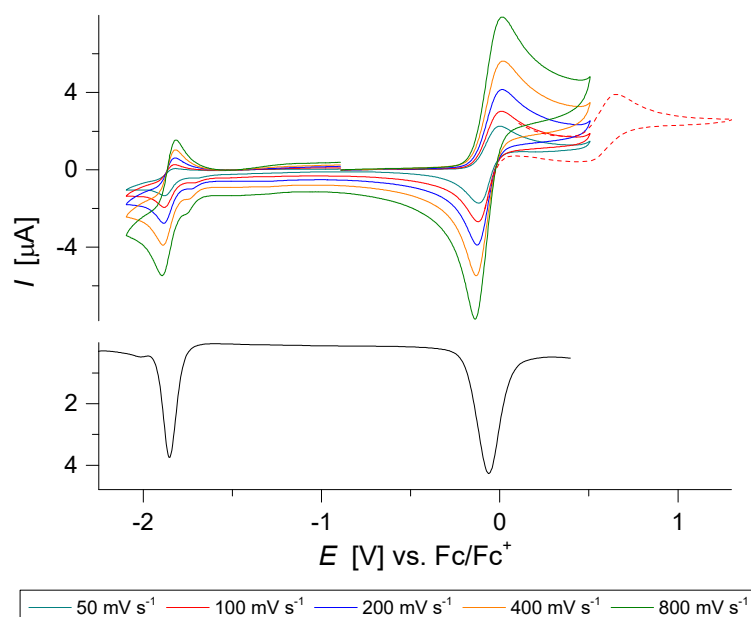
**Abb. 4-6:** Cyclovoltammogramm (rot) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von **K1** in Acetonitril bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des reversiblen Übergangs bei  $-0.06 \text{ V}$  (Ausschnitt) und Cyclovoltammogramm von **K1** mit  $\text{NBu}_4\text{Cl}$  (grau).

und Oxidation - eine hohe Reversibilität aufweisen ( $E_{SW} = -2.23$  und  $-2.41$  V). Das vollständig reversible Signal des Liganden-Redox-Prozesses liegt im Square-Wave-Voltammogramm bei  $E_{SW} = -0.05$  V. Die nicht reversiblen Oxidationen der Chlorid-Ionen sind ebenfalls zu erkennen, wobei mit den Werten von  $E_{SW} = 0.34$  und  $0.61$  V eine große Übereinstimmung zum Cyclovoltammogramm vorliegt.



**Abb. 4-7:** Cyclovoltammogramm (rot und violett) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von **K2** in Acetonitril bei 25 °C, Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des reversiblen Übergangs bei  $-0.05$  V (Ausschnitt) und Cyclovoltammogramm von **K2** mit  $\text{NBu}_4\text{Br}$  (grau).

Aufgrund der großen Ähnlichkeit von **K2** zu **K1** (Austausch von Chlorid- gegen Bromid-Ionen) zeigt **K2** ein analoges Redox-Verhalten (**Abb. 4-7**). Die Liganden-Oxidation erfolgt bei  $E_{1/2} = -0.05$  V ( $\Delta E = 126$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -0.05$  V) und ist ebenfalls bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten reversibel. Darauf folgen die Redox-Prozesse der Bromid-Ionen bei  $0.32$  und  $0.63$  V ( $\Delta E = 128$  bzw.  $104$  mV), die quasi-reversibel sind. Den Nachweis dazu liefert das Square-Wave-Voltammogramm, das für diese beiden Signale bei  $E_{SW} = 0.33$  und  $0.60$  V jeweils einen wesentlich geringeren Strom aufweist. Die Oxidation des nicht koordinierten Bromid-Ions konnte in diesem Fall durch Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid ( $\text{NBu}_4\text{Br}$ ) zur Lösung von **K2** nicht genau bestimmt werden (**Abb. 4-7**, graue Kurve). Für die beiden Phenanthrolin-Grundkörper zeigen sich ebenfalls zwei quasi-reversible Redox-Prozesse bei  $E_{1/2} = -2.24$  ( $\Delta E = 73$  mV,  $E_{SW} = -2.24$ ) und  $-2.41$  V ( $\Delta E = 83$  mV,  $E_{SW} = -2.42$ ) im negativen Potentialbereich, welche durch Einschränken der Messung auf den negativen Potentialbereich deutlicher zu erkennen sind (**Abb. 4-7**, violette Kurve). Das schwache Oxidationssignal ist ebenfalls vorhanden und liegt bei  $-1.08$  V. Mit Hilfe der Square-Wave-Voltammetrie werden übereinstimmende Potential-Werte erhalten.



**Abb. 4-8:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (oben) und Square-Wave-Voltammogramm (unten) von **K5** in Acetonitril bei 25 °C.

**K5** zeigt zwei bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten vollständig reversible Redox-Prozesse und eine irreversible Oxidation (**Abb. 4-8**). Aufgrund der Lage ist der erste reversible Vorgang bei  $E_{1/2} = -0.06$  V ( $\Delta E = 132$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -0.06$  V) erneut der Liganden-Oxidation zuzuordnen. Danach folgt eine irreversible Oxidation (**Abb. 4-8**, rot-gestrichelte Kurve), die bei 0.65 V liegt und verglichen mit den bisherigen elektrochemischen Eigenschaften von **K1** und **K2** die Oxidation des Chlorid-Liganden repräsentiert. Der zweite reversible Prozess von **K5** bei  $E_{1/2} = -1.85$  V ( $\Delta E = 59$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -1.86$  V) kann ebenfalls übereinstimmend mit den bisherigen Ergebnissen den Redox-Prozessen den Phenanthrolin-Grundkörpern zugewiesen werden. In diesem Fall bewirken die Neutralität und der symmetrische Aufbau der Verbindung im Gegensatz zu **K1** und **K2**, dass ein vollständig reversibler Redox-Vorgang vorliegt.

## 4.6 Vergleich mit einkernigen Phenanthrolin-Komplexen

In der Literatur ist eine Vielzahl von Kupfer(II)-Phenanthrolin-Komplexen mit der Formel  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$  mit unterschiedlichen Anionen  $A^-$  bekannt ( $A^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ).<sup>[152]</sup> Besonders die Verbindung mit  $\text{CuCl}_2^-$  als Gegenion zeigt, dass die Struktur mit zwei Phenanthrolin-Molekülen und nur einem koordinierendem Chlorid-Ion sehr stabil ist.<sup>[152c]</sup> Diese Struktur ist aber auch mit einem Kupfer(I)-Ion möglich.<sup>[153]</sup> Substanzen mit einem erweiterten Phenanthrolin-Liganden, wie die in dieser Arbeit vorliegenden Hybrid-Liganden, liegen ebenfalls in der gleichen Anordnung vor.<sup>[154]</sup> Des Weiteren existieren Kom-

plexe als Co-Kristallisat mit überbrückendem Chlorid-Ion zwischen zwei  $\text{Cu}(\text{Phen})_2$ -Einheiten.<sup>[155]</sup>

Die analogen Bromid-Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$  sind ebenfalls mit unterschiedlichen Anionen  $\text{A}^-$  publiziert ( $\text{A}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{NO}_3^-, \text{BPh}_4^-$ ).<sup>[156]</sup> Dies gilt auch für die erweiterten Phenanthrolin-Liganden.<sup>[157]</sup> In den Komplexen mit Phenanthrolin-Liganden liegen im Mittel Bindungslängen von 2.468 Å für die Cu-Br-Bindungen und 2.0488 Å für die Cu-N-Bindungen vor. Die Werte von **K4** stimmen sehr gut mit diesen überein, wobei die Cu-Br-Bindungen in **K4** etwas kürzer sind (**K4**: Cu-Br (av): 2.3834 Å, Cu-N (av): 2.0325 Å). Für die Verbindungen mit den erweiterten Phenanthrolin-Liganden werden sogar längere Bindungen erhalten (Cu-Br (av): 2.544 Å, Cu-N (av): 2.061 Å).<sup>[157a]</sup> Insgesamt liegen die Bindungslängen aber im gleichen Bereich.

Nickel-Komplexe mit zwei Phenanthrolin- und zwei Chlorid-Liganden  $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$  kommen in der Literatur wesentlich seltener vor. Dabei koordinieren die beiden Chlorid-Ionen ein weiteres Metall, wie z.B. Cadmium<sup>[158]</sup> oder Quecksilber,<sup>[159]</sup> oder überbrücken zwei  $\text{Ni}(\text{Phen})_2$ -Einheiten.<sup>[160]</sup> Als eigenständiges Molekül sind sie bisher nur als Co-Kristallisat vorhanden, welches über Wasserstoffbrückenbindungen mit einem weiteren Nickel-Komplex verbunden ist.<sup>[161]</sup> Die Bindungslängen zum Phenanthrolin-gebundenen Nickel-Atom stimmen mit denen aus **K6** überein (Ni-Cl (av): 2.3924 Å, Ni-N (av): 2.1035 Å) und betragen innerhalb des Co-Kristallisats im Durchschnitt 2.401 Å (Ni-Cl) und 2.099 Å (Ni-N). Somit ist **K6** der erste Nickel-Komplex mit zwei Phenanthrolin- und zwei Chlorid-Liganden, der als alleinstehendes Molekül vorliegt.

Der mit Nickel-Ionen resultierende Aufbau  $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$  ist ebenfalls mit Phenanthrolin- oder erweiterten Phenanthrolin-Liganden und Cu-Atomen bekannt. Dabei sind die Bindungen im Vergleich zu **K6** im Durchschnitt länger (Cu-Cl: 2.5456 Å, Cu-N (av): 2.1103 Å).<sup>[162]</sup>

## 5 Homonukleare Übergangsmetall-Komplexe

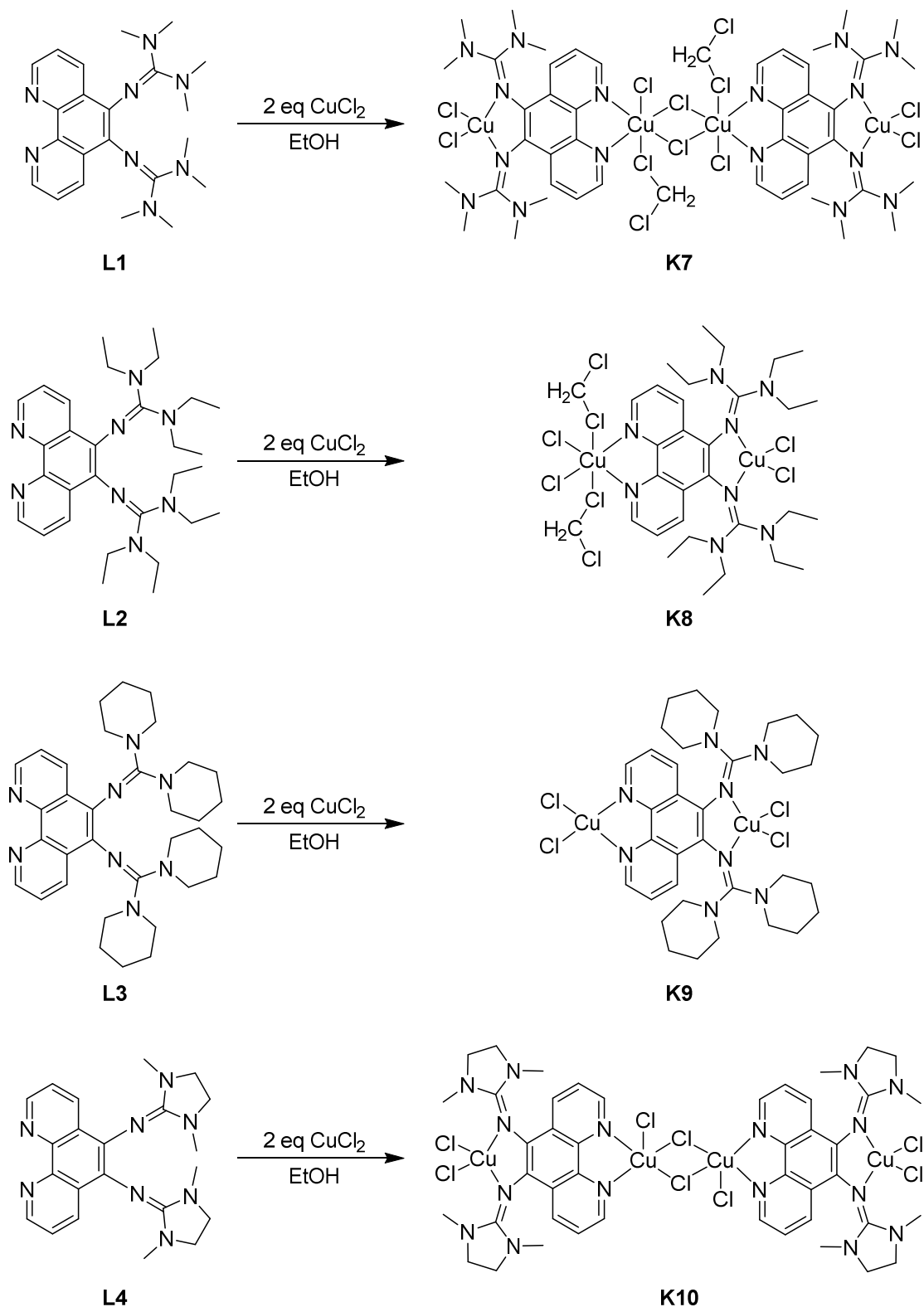
### 5.1 Kupfer(II)-Koordinationsverbindungen

#### 5.1.1 Synthetische Aspekte

Die weitere Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Ligandensysteme erfordert eine Bindung eines Metall-Atoms auf der Guanidin-Seite. Nachdem die primäre Koordination der Phenanthrolin-Einheit, aufgrund einer höheren Affinität zur Koordination eines Metall-Ions, eindeutig nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 4), sollte eine Bindung von Metall-Ionen an beiden räumlich voneinander getrennten Stickstoff-Donor-Einheiten erfolgen. Dazu wurden die Phenanthrolin-Guanidine mit Übergangsmetall-Salzen im Überschuss umgesetzt, um die einkernigen Varianten (vgl. Kap. 4) zu vermeiden. Die Darstellung der Komplexe erfolgt unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen und führt zu guten Ausbeuten. Dabei wurde der entsprechende Ligand in Ethanol vorgelegt und mit dem jeweiligen Metall-Salz versetzt, wobei eine sofortige Farbänderung der Lösung zu beobachten ist. Die Bildung der Komplexe zeigt sich, je nach eingesetztem Kupfer(II)-Salz ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ) und verwendetem Liganden, durch eine dunkelgrüne bis braune Verfärbung der Lösung. Um eine vollständige Reaktion der beiden Komponenten zu erreichen, wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 50 °C gerührt.

Zunächst erfolgten Umsetzungen der Guanidine **L1** bis **L4** mit Kupfer(II)-chlorid, wobei je nach eingesetztem Ligand eine unterschiedliche Komplexzusammensetzung erhalten wurde (**Abb. 5-1**). Die Reaktion von **L1** mit  $\text{CuCl}_2$  führt zu einem vierkernigen Kupfer-Komplex mit zwei Phenanthrolin-Guanidinen **K7**. Jedes dieser Hybride wird an beiden Donor-Einheiten von einem Kupfer(II)-Ion koordiniert. Die an die Guanidin-Seite gebundenen Cu-Ionen weisen jeweils zwei Chlorid-Liganden auf. Durch zwei  $\mu_2$ -überbrückende Chlorid-Ionen, welche an den Kupfer-Atomen der Phenanthrolin-Seite gebunden sind, erfolgt eine Dimerisierung zum vierkernigen Komplex. Zusätzlich koordinieren an diesen Cu-Ionen jeweils ein Chlorid-Ion und ein Chlor-Atom eines Dichlormethan-Moleküls. **K7** wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC<sup>[127]</sup> synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert. Im Falle von **L4** wird bei der Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid **K10** mit einer analogen Zusammensetzung, jedoch ohne koordinierende Dichlormethan-Moleküle, erhalten. Der PhenDMEG-Ligand **L4** ist somit in der Lage, die Kupfer-Atome an der Phenanthrolin-Einheit ohne die zusätzliche Koordination von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu stabilisieren.

Die Reaktion von **L2** mit  $\text{CuCl}_2$  liefert **K8** mit zwei terminalen Chloriden am Kupfer-Atom des Phenanthrolin-Teils. Dieser Komplex wird durch zusätzlich koordinierende Dichlormethan-Moleküle ohne Dimerisierung stabilisiert. Einzig **L3** kann einen stabilen Komplex (**K9**) bilden, der jeweils eine einfache  $\text{CuCl}_2$ -Einheit an beiden Donor-Stellen koordiniert.



**Abb. 5-1:** Synthese der homonuklearen Kupfer(II)-Komplexe **K7** bis **K10**.

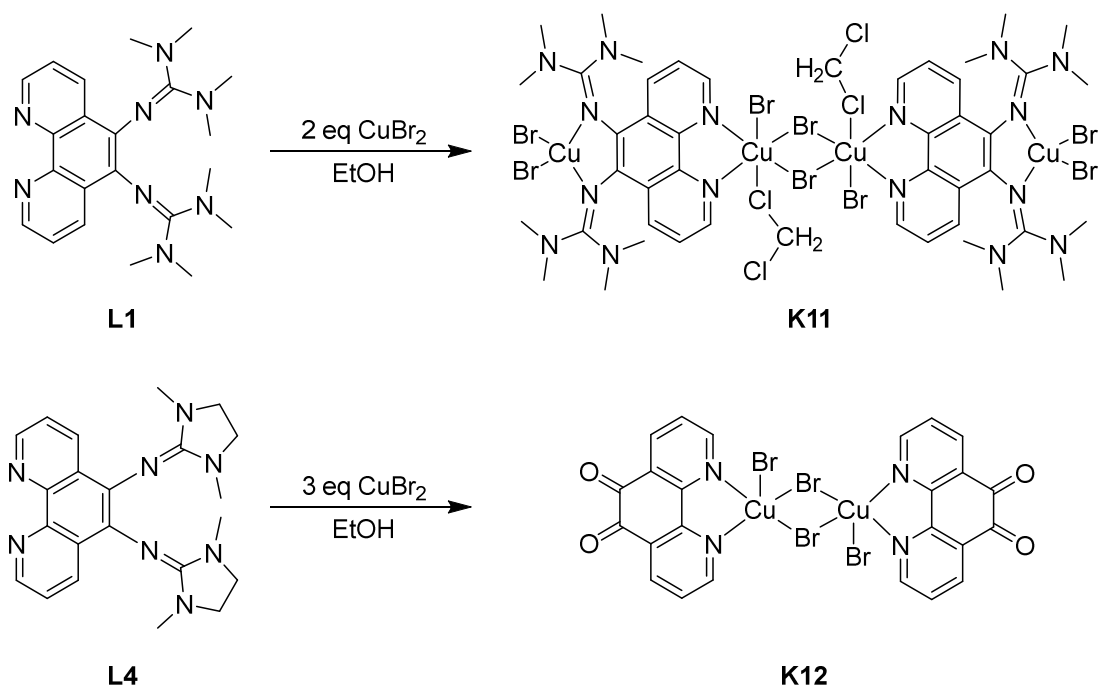
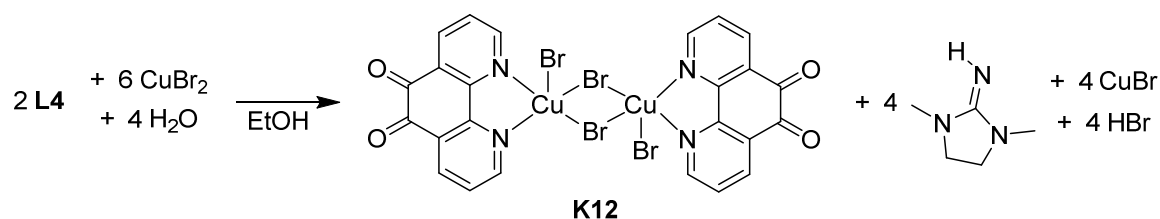


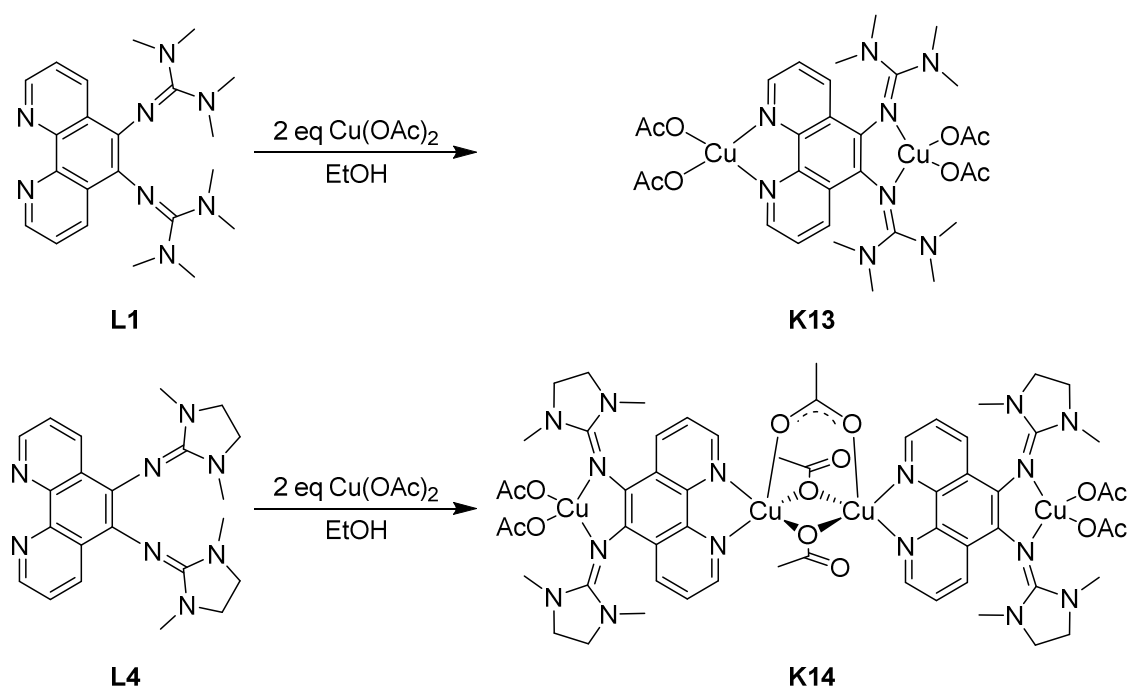
Abb. 5-2: Umsetzungen von **L1** und **L4** mit Kupfer(II)-bromid.

Exemplarisch wurden Umsetzungen von Kupfer(II)-bromid mit einem Vertreter des offenen Guanidin-Typs **L1** und einem Vertreter des geschlossenen Typs **L4** durchgeführt (Abb. 5-2). Die Reaktion von **L1** mit  $\text{CuBr}_2$  führt zu Komplex **K11**, welcher im Vergleich zu **K7** durch Austausch der Chlorid- durch Bromid-Ionen mit der gleichen Zusammensetzung aufgebaut ist. Somit bildet der PhenTMG-Ligand **L1**, unabhängig von der eingesetzten Kupfer(II)-Halogenid-Verbindung, übereinstimmende Strukturen aus. Im Falle von **L4** kommt es bei der Umsetzung mit Kupfer(II)-bromid zu einer unerwarteten Deguanidinierungs-Reaktion. Die Umgebung der zentralen  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br}_2)$ -Einheit des dabei erhaltenen PhenDion-Komplexes **K12** ist aber dennoch analog zu **K10** zusammengesetzt. Da bei der Umsetzung von **L4** mit zwei Äquivalenten  $\text{CuBr}_2$  ein Substanzgemisch mit undefinierbarer Zusammensetzung resultierte, wurde die Reaktion mit drei Äquivalenten zur vollständigeren Umsetzung durchgeführt. Dies führte zu der Oxidation zum Dion, wobei  $\text{CuBr}_2$  vermutlich als Oxidationsmittel dient (Abb. 5-3). Wasser aus dem nicht absolutiertem Lösungsmittel liefert dabei den Sauerstoff. Zum Vergleich wurde die Reaktion ebenfalls unter  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -freien Bedingungen durchgeführt. Die Struktur des erhaltenen Produktes konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Hinsichtlich seiner Eigenschaften (z.B. Löslichkeit) stimmt es mit **K12** überein und unterscheidet sich gleichwohl von **K7** bis **K11**. Daher wird eine ähnliche Reaktion vermutet, in der eventuell Ethanol mit dem Guanidin reagiert. Umsetzungen von **L1** mit drei Äquivalenten Kupfer(II)-bromid führen im Gegensatz dazu weiterhin zu **K11**. Daher liegen  $\text{CuBr}_2$ , **L4** oder ein Zwischenprodukt für die Oxidation und der damit zusammenhängenden Deguanidinisierung in einer optimalen Potentiallage für diese Reaktionen zueinander vor.



**Abb. 5-3:** Möglicher Reaktionsweg der Deguanidinisierung von **L4**.

Zusätzlich wurden weitere exemplarische Umsetzungen von Kupfer(II)-acetat mit **L1** und **L4** durchgeführt (**Abb. 5-4**). Die Reaktion von **L1** mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  führt zu **K13**, einem zweikernigen Kupfer(II)-Komplex mit je einer Kupfer-Acetat-Einheit an der Phenanthrolin bzw. Guanidin-Seite. Damit wird jedes Kupfer-Atom in **K13** von vier Donor-Funktionen koordiniert. **L4** bildet mit Kupfer(II)-acetat einen vierkernigen Komplex **K14**, dessen Guanidin-Seiten jeweils eine  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Einheit binden. Die an den Phenanthrolin-Einheiten koordinierenden Kupfer-Atome sind miteinander verbrückt, ähnlich den bisher vorgestellten Komplexen **K7**, **K10**, **K11** und **K12**. Jedoch erfolgt die Verbrückung bei **K14** über drei Acetate. Während zwei Acetate über ein Sauerstoff-Atom an beide Kupfer-Ionen gebunden sind ( $\mu_2\text{-O}$ ), koordiniert das dritte Acetat-Ion mit jeweils einem Sauerstoff-Atom an ein Kupfer-Ion.



**Abb. 5-4:** Synthese der binuklearen Kupfer(II)-acetat-Komplexe **K13** und **K14**.

Die gewünschte beidseitige Koordination konnte durch die Synthese von vielfältigen Kupfer-Koordinationsverbindungen (**K7** bis **K11**, **K13** und **K14**) nachgewiesen werden. Der Überschuss an Kupfer(II)-Salz ist dafür verantwortlich, dass die einkernige Geometrie mit



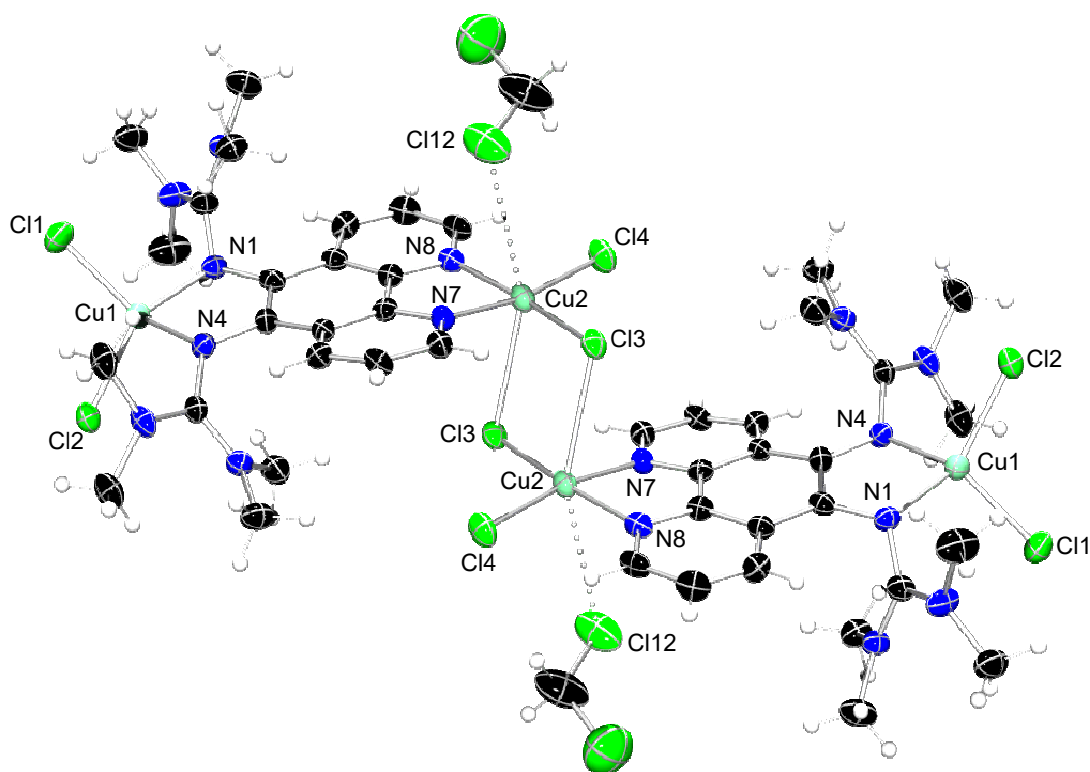
zwei Phenanthrolin-Liganden an einem Metall-Atom vermieden wird (vgl. Kap. 4). Teilweise erfolgt eine Dimerisierung zu einem vierkernigen Komplex auf der Phenanthrolin-Seite (**K7**, **K10**, **K11** und **K14**) aufgrund von nicht ausreichenden stabilisierenden Effekten der Liganden. Zur späteren Synthese der heterobimetallischen Systeme sollte ein Precursor-Komplex eingesetzt werden, der ausreichend Liganden mit stabilen Ligand-Metall-Bindungen aufweist, um eine Dimerisierung zu vermeiden.

### 5.1.2 Kristallstrukturen

Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Dichlormethan-Lösung konnten innerhalb weniger Tage zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **K8**, **K9**, **K11**, **K13** und **K14** erhalten werden. Eine Kristallisation von **K7** wurde durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung erreicht. **K10** und **K12** wurden mittels Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung kristallisiert.

**K7** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei liegt ein vierkerniger Komplex mit vier Cu(II)-Ionen und zwei PhenTMG-Liganden vor (**Abb. 5-5**). Jeder dieser Hybrid-Liganden wird sowohl auf der Phenanthrolin- als auch auf der Guanidin-Seite von einem Kupfer-Ion koordiniert. Die Kupfer-Atome der Phenanthrolin-Einheit sind oktaedrisch von vier Chlor-Atomen und zwei N-Donorfunktionen umgeben. Dabei befinden sich in den äquatorialen Positionen die beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N7 und N8) und zwei Chlorid-Liganden (Cl3 und Cl4) und in den axialen Positionen ein Chlorid-Ligand (Cl3) und ein Chlor-Atom eines Dichlormethan-Moleküls (Cl12). Durch zwei  $\mu_2$ -überbrückende Chlorid-Ionen (Cl3) erfolgt die Dimerisierung zum vierkernigen Komplex, wobei eine zentrale  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Einheit mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.673 Å entsteht. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-1** und **Tab. 5-2** zusammengefasst. Die Bindungslängen zu den terminalen Chlorid-Ionen (Cu2-Cl4) betragen 2.2386(16) Å, während die Bindungslängen zu den  $\mu_2$ -Chloriden in der äquatorialen Ebene aufgrund der Verbrückung leicht verlängert werden (Cu2-Cl3(äq) 2.2714(15) Å). Das axiale  $\mu_2$ -Chlorid-Ion ist mit einem Abstand von 2.853 Å (Cu2-Cl3(ax)) und das Chlor-Atom des Dichlormethan-Moleküls mit 3.245 Å (Cu2-Cl12) gebunden. Damit liegen stark verzerrte Oktaeder vor, welche infolge der Chlorid-Brücken kantenverknüpft sind (**Abb. 5-6**). Diese Verzerrung zeigt sich auch bei den Bindungswinkeln, die entlang der axialen Achse (Cl12-Cu2-Cl3(ax)) 155.14° betragen. In der äquatorialen Ebene liegen Bindungswinkel von 80.99(16) (N7-Cu2-N8), 93.22(13) (N8-Cu2-Cl4), 91.96(12) (N7-Cu2-Cl3) und 93.73(6)° (Cl3-Cu2-Cl4) vor, was im Mittel dem ideal-typischen Wert für quadratische Anordnungen von 90° entspricht. Die Stauchung des N7-Cu2-N8-Winkels wird durch den Bisswinkel des Phenanthrolin-Liganden hervorgerufen. Aufgrund der Verbrückung erfolgt zusätzlich eine

Verdrillung zwischen den N7-Cu2-N8- und Cl3-Cu2-Cl4-Flächen mit einem Diederwinkel von  $8.7^\circ$ , so dass die äquatoriale Ebene verzerrt vorliegt. Innerhalb der zentralen Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Einheit betragen die Bindungswinkel  $89.13^\circ$  (Cl3-Cu2-Cl3) und  $90.87^\circ$  (Cu2-Cl3-Cu2), wodurch eine nahezu rechteckige Ebene vorhanden ist.



**Abb. 5-5:** Molekülstruktur von **K7** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Zwei Chlorid-Ionen (Cl1 und Cl2) und zwei N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N1 und N4) koordinieren die Kupfer-Atome der Guanidin-Seite tetraedrisch. Die Bindungslängen der terminalen Chlorid-Ionen stimmen mit  $2.2265(16)$  Å im Durchschnitt mit denen der Phenanthrolin-Seite nahezu überein. Dies gilt ebenfalls annähernd für die Bindungslängen der Cu-N-Bindungen ( $1.978(4)$  Å Cu1-N (av) vs.  $2.033(4)$  Å Cu2-N (av)), wobei die Längen der Guanidin-Seite minimal kürzer sind. Im Mittel betragen die Bindungswinkel  $110.5^\circ$ , was dem ideal-typischen Wert für tetraedrische Anordnungen von  $109.4^\circ$  sehr nahe kommt. Diese Verzerrung wird durch den Bisswinkel zwischen den beiden Guanidin-Gruppen hervorgerufen. Der Torsionswinkel zwischen den N1-Cu1-N4- und Cl1-Cu1-Cl2-Flächen beträgt  $57.8^\circ$  (ideal-typisch im Tetraeder  $90^\circ$ ).

Für **K7** wird ein Wert von  $\rho = 1.01$  (**Tab. 5-1**) für den strukturellen Parameter zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktionen erhalten. Durch die Komplexierung kommt es somit zu einer vollständigen Delokalisierung der Doppelbindung innerhalb der Guanidin-Funktion.

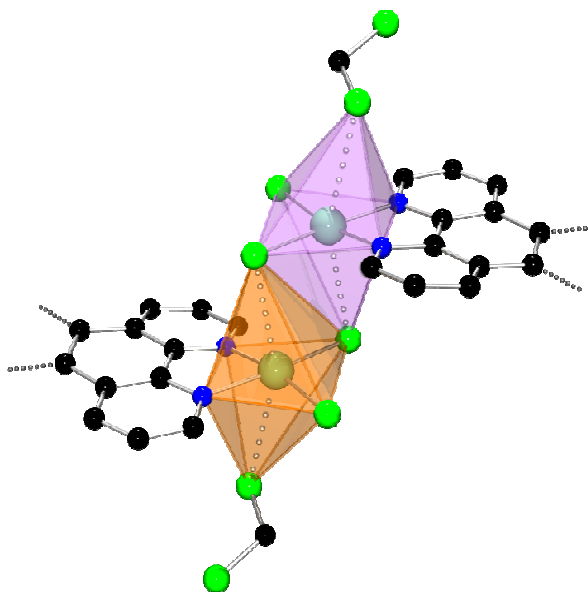


Abb. 5-6: Kantenverknüpfte Oktaeder der zentralen Einheit von K7.

Tab. 5-1: Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von K7 und K10.

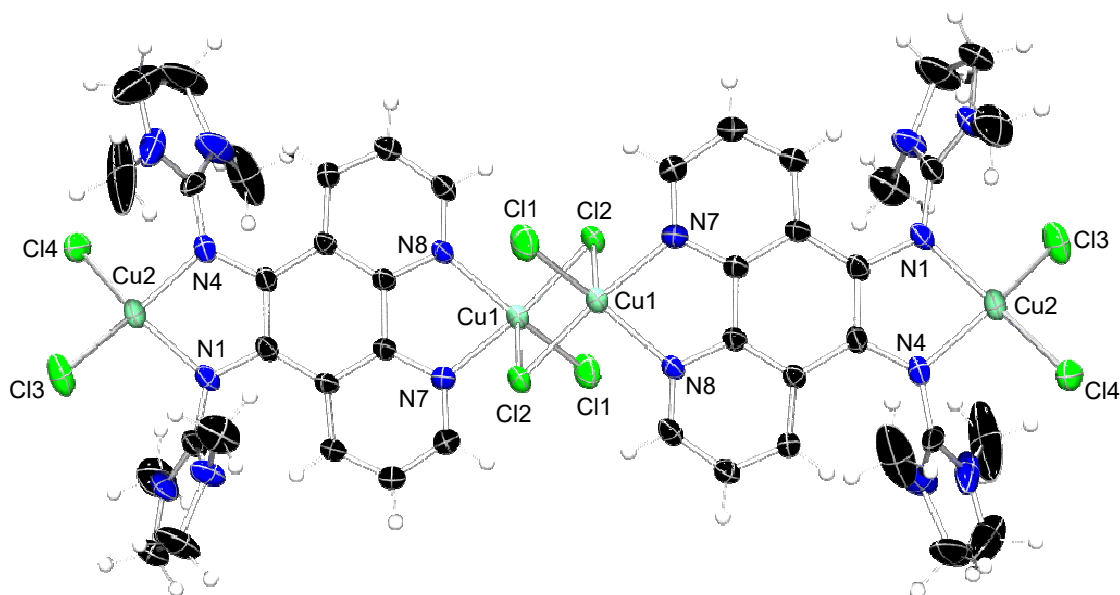
	K7 PhenTMG	K10 PhenDMEG
$\text{Cu}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Gua}}$ (av)	1.978(4)	1.981(4)
$\text{Cu}_{\text{Phen}}\text{-N}_{\text{Phen}}$ (av)	2.033(4)	2.027(4)
$\text{Cu}_{\text{Phen}}\text{-Cl}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	2.2714(15)	2.2739(12)
$\text{Cu}_{\text{Phen}}\text{-Cl}(\text{ax})$	2.853	2.6424(14)
$\text{Cu}_{\text{Phen}}\text{-Cl}_{\text{ter}}$	2.2386(16)	2.2455(14)
$\text{Cu}_{\text{Phen}}\text{-Cl}_{12}$	3.245	---
$\text{Cu}_{\text{Gua}}\text{-Cl}_{\text{Gua}}$ (av)	2.2265(16)	2.2309(14)
$\text{Cu}\cdots\text{Cu}$	3.673	3.462
$\text{N}_{\text{Imin}}\text{=C}_{\text{imin}}$ (av)	1.347(6)	1.342(6)
$\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ (av)	1.338(6)	1.326(8)
$\rho$	1.01	1.01

Tab. 5-2: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K7** und **K10**.

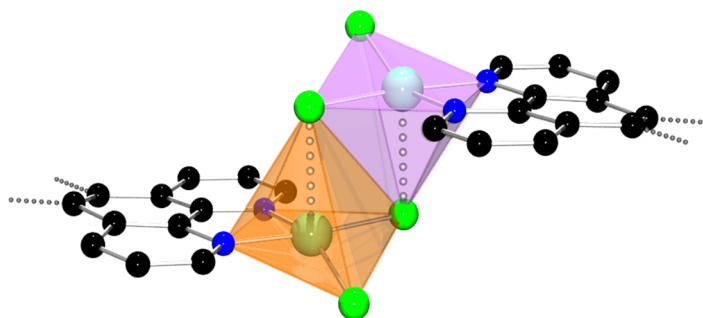
<b>K7</b>		<b>K10</b>	
N7-Cu2-N8	80.99(16)	N7-Cu1-N8	80.92(14)
N7-Cu2-Cl3(äq)	91.96(12)	N8-Cu1-Cl2(äq)	92.23(5)
N8-Cu2-Cl4	93.22(13)	N7-Cu1-Cl1	93.84(12)
Cl3(äq)-Cu2-Cl4	93.73(6)	Cl1-Cu1-Cl2(äq)	93.23(5)
Cl12-Cu2-Cl3(ax)	155.14	N7-Cu1-Cl2(äq)	172.86(12)
Cl12-Cu2-N (av)	76.32	N8-Cu1-Cl1	155.02(11)
Cl12-Cu2-Cl3(äq)	102.31		
Cl12-Cu2-Cl4	93.72		
Cl3(ax)-Cu2-N7	81.10	Cl2(ax)-Cu1-N7	87.96(12)
Cl3(ax)-Cu2-N8	89.87	Cl2(ax)-Cu1-N8	96.14(11)
Cl3(ax)-Cu2-Cl3(äq)	89.13	Cl2(ax)-Cu1-Cl2(äq)	90.80(4)
Cl3(ax)-Cu2-Cl4	107.65	Cl2(ax)-Cu1-Cl1	108.12(5)
Cu2-Cl3-Cu2	90.87	Cu1-Cl2-Cu1	89.20(4)
N1-Cu1-N4	83.37(17)	N1-Cu2-N4	82.91(14)
N1-Cu1-Cl1	102.32(12)	N1-Cu2-Cl3	102.92(11)
N1-Cu1-Cl2	136.46(13)	N1-Cu2-Cl4	136.68(12)
N4-Cu1-Cl1	138.38(14)	N4-Cu2-Cl3	134.11(12)
N4-Cu1-Cl2	98.04(13)	N4-Cu2-Cl4	100.38(12)
Cl1-Cu1-Cl2	104.57(6)	Cl3-Cu2-Cl4	104.78(5)

Die Molekülstruktur von **K10** zeigt ebenfalls einen vierkernigen Komplex mit vier Cu(II)-Ionen und zwei PhendMEG-Liganden (**Abb. 5-7**). **K10** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Übereinstimmung mit **K7** binden die Hybrid-Liganden in **K10** jeweils sowohl auf der Phenanthrolin- als auch auf der Guanidin-Seite ein Kupfer-Ion. Die Koordinationsgeometrie der Kupfer-Atome der Phe-

nanthrolin-Einheit ist jedoch quadratisch-pyramidal, da der zusätzliche axiale Dichlormethan-Ligand von **K7** nicht vorhanden ist. Somit befinden sich in den äquatorialen Positionen die beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N7 und N8) und zwei Chlorid-Liganden (Cl1 und Cl2) und in der axialen Position ein Chlorid-Ligand (Cl2). Auch bei **K10** erfolgt eine Dimerisierung zum vierkernigen Komplex durch zwei  $\mu_2$ -überbrückende Chlorid-Ionen (Cl2). Dabei entsteht wiederum eine zentrale  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Einheit mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.462 Å, der im Vergleich zu **K7** aufgrund des fehlenden Dichlormethan-Liganden etwas kürzer ist. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-1** und **Tab. 5-2** zusammengefasst. Die Bindungslängen zu den terminalen Chlorid-Ionen (Cu1-Cl1) betragen 2.2455(14) Å, während die Bindungslängen zu den  $\mu_2$ -Chloriden in der äquatorialen Ebene infolge der Verbrückung leicht verlängert werden (Cu1-Cl2(äq) 2.2739(12) Å). Das axiale  $\mu_2$ -Chlorid-Ion ist mit einem Abstand von 2.6424(14) Å (Cu1-Cl2(ax)) gebunden, was ebenfalls im Vergleich zu **K7** etwas kürzer ist. Aufgrund der Verbrückung entstehen in diesem Fall jedoch zwei kantenverknüpfte quadratische Pyramiden (**Abb. 5-8**). In der äquatorialen Ebene liegen Bindungswinkel von 80.92(14) (N7-Cu1-N8), 93.84(12) (N7-Cu1-Cl1), 92.23(5) (N8-Cu1-Cl2) und 93.23(5)° (Cl1-Cu1-Cl2) vor, die im Mittel dem ideal-typischen Wert für quadratische Anordnungen von 90° entsprechen. Die Stauchung des N7-Cu1-N8-Winkels wird durch den Bisswinkel des Phenanthrolin-Liganden hervorgerufen. Das terminal gebundene Chlorid-Ion weicht mit einem Abstand von 0.93 Å und damit mit einem Winkel von 24.5° von der quadratischen Ebene ab. Somit sorgt der fehlende Dichlormethan-Ligand für eine Verzerrung der quadratischen Grundfläche der Pyramide. Diese Verzerrung zeigt sich auch bei der axialen Achse, die mit einem Winkel von 83.5° auf der quadratischen Ebene steht. Innerhalb der zentralen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Einheit betragen die Bindungswinkel 90.80(4) (Cl2-Cu1-Cl2) und 89.20(4)° (Cu1-Cl2-Cu1), wodurch eine nahezu rechteckige Ebene vorhanden ist.



**Abb. 5-7:** Molekülstruktur von **K10** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



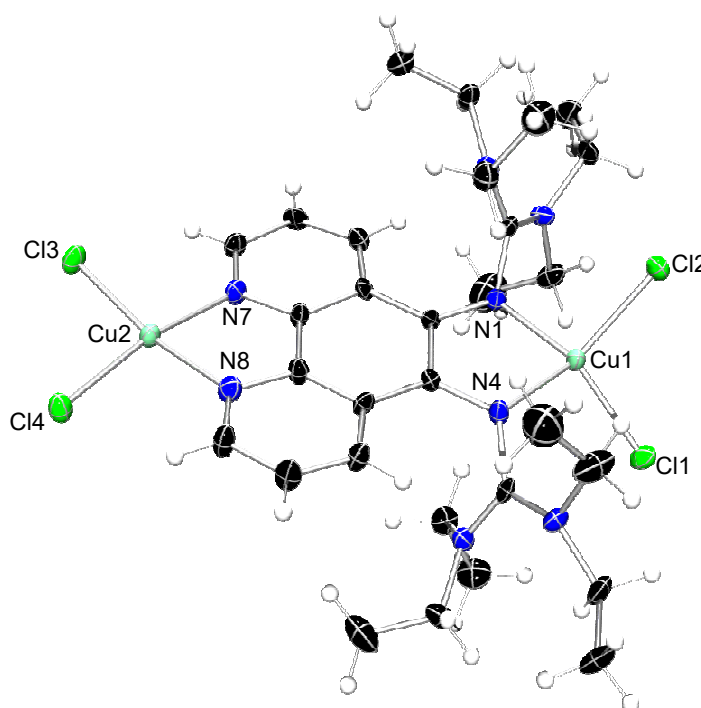
**Abb. 5-8:** Kantenverknüpfte quadratische Pyramiden der zentralen Einheit von **K10**.

Analog zu **K7** koordinieren zwei Chlorid-Ionen (Cl3 und Cl4) und zwei N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N1 und N4) in **K10** die Kupfer-Atome der Guanidin-Seite tetraedrisch. Die Bindungslängen der terminalen Chlorid-Ionen stimmen mit 2.2309(14) Å im Durchschnitt mit denen der Phenanthrolin-Seite nahezu überein. Dies gilt ebenfalls annähernd für die Bindungslängen der Cu-N-Bindungen (1.981(4) Å Cu2-N (av) vs. 2.027(4) Å Cu1-N (av)), wobei die Längen der Guanidin-Seite minimal kürzer sind. Im Vergleich von **K10** zu **K7** stimmen die Bindungslängen am Guanidin-gebundenen Kupfer-Atom überein. Der ideal-typische Winkel von 109.4° im Tetraeder wird durch den mittleren Bindungswinkel von 110.3° annähernd erreicht. Die Verzerrung wird durch den Bisswinkel zwischen den beiden Guanidin-Gruppen hervorgerufen. Der Diederwinkel zwischen den N1-Cu2-N4- und Cl3-Cu2-Cl4-Flächen beträgt 60.9° (ideal-typisch im Tetraeder 90°).

Der strukturelle Parameter zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktionen beträgt für **K10**  $\rho = 1.01$  (**Tab. 5-1**) und stimmt damit mit **K7** überein. Somit liegen auch in **K10** vollständig delokalisierte Guanidin-Doppelbindungen vor.

**K8** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei liegt ein zweikerniger Komplex mit zwei Cu(II)-Ionen und einem Phen-TEG-Liganden vor (**Abb. 5-9**), wobei die Strukturlösung erst nach Entfernen von zwei Dichlormethan-Molekülen mit dem *SQUEEZE*-Programm (vgl. Kap. 8.2) möglich war. Der Phenanthrolin-Guanidin-Ligand wird wiederum, sowohl auf der Phenanthrolin- als auch auf der Guanidin-Seite, von einem Kupfer-Ion koordiniert. Das Kupfer-Atom der Phenanthrolin-Einheit ist quadratisch-planar von den beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N7 und N8) und zwei Chlorid-Liganden (Cl3 und Cl4) umgeben. Diese ungewöhnliche Geometrie eines Cu(II)-Ions lässt sich durch die während der Strukturverfeinerung gelöschten Dichlormethan-Moleküle erklären, welche vermutlich in den axialen Positionen oberhalb und unterhalb der quadratischen Ebene liegen. Weitere Untersuchungsmethoden bestätigen diese Vermutung, so dass eine oktaedrische Geometrie wahrscheinlicher ist. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-3** und **Tab. 5-4** zusammengefasst. Die Bindungslängen

zu den terminalen Chlorid-Ionen (Cu2-Cl3 und Cu2-Cl4) betragen im Durchschnitt 2.2231(12) Å und stimmen damit nahezu mit den bisher vorgestellten Komplexen **K7** und **K10** überein. Diese Analogie zeigt sich auch für die Cu-N-Bindungen der Phenanthrolin-Seite bei einem Wert von 2.019(4) Å (Cu2-N7 und Cu2-N8). In der planaren Ebene liegen Bindungswinkel von 80.84(13) (N7-Cu2-N8), 93.29(10) (N8-Cu2-Cl4), 93.46(10) (N7-Cu2-Cl3) und 93.65(4)° (Cl3-Cu2-Cl4) vor, wobei der Mittelwert 90.3° beträgt (ideal-typisch für quadratische Anordnungen 90°). Auch in **K8** wird die Stauchung des N7-Cu2-N8-Winkels durch den Bisswinkel des Phenanthrolin-Liganden hervorgerufen. Zusätzlich sind die N7-Cu2-N8- und Cl3-Cu2-Cl4-Flächen ebenfalls wie in **K7** mit einem Diederwinkel von 12.3° gegeneinander verdrillt. Dies spricht, zusammen mit den großen Übereinstimmungen der Anordnung an der Phenanthrolin-Seite von **K7** und **K8**, eindeutig für eine oktaedrische Geometrie. Das Kupfer-Atom des Guanidin-Teils wird ebenfalls von zwei Chlorid-Ionen (Cl1 und Cl2) und zwei N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N1 und N4) koordiniert. Dabei ist die Koordinationsgeometrie tetraedrisch mit einem mittleren Bindungswinkel von 111.0° (ideal-typisch für tetraedrische Anordnungen 109.4°). Der Torsionswinkel zwischen den N1-Cu1-N4- und Cl1-Cu1-Cl2-Flächen beträgt 54.9° (ideal-typisch im Tetraeder 90°). Die Bindungslängen der Cu<sub>Gua</sub>-Cl<sub>Gua</sub>- (2.2301(12) Å (av)) und Cu<sub>Gua</sub>-N<sub>Gua</sub>-Bindungen (1.978(3) Å (av)) der Guanidin-Seite sind sehr ähnlich zu denen der Phenanthrolin-Einheit, wobei die Cu<sub>Gua</sub>-N<sub>Gua</sub>-Bindungen auch in diesem Fall minimal kürzer sind. Der strukturelle Parameter von **K8** deutet mit einem Wert von  $\rho = 1.00$  (**Tab. 5-3**) auf vollständig delokalisierte Doppelbindungen innerhalb der Guanidin-Funktion hin.



**Abb. 5-9:** Molekülstruktur von **K8** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Tab. 5-3:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K8** und **K9**.

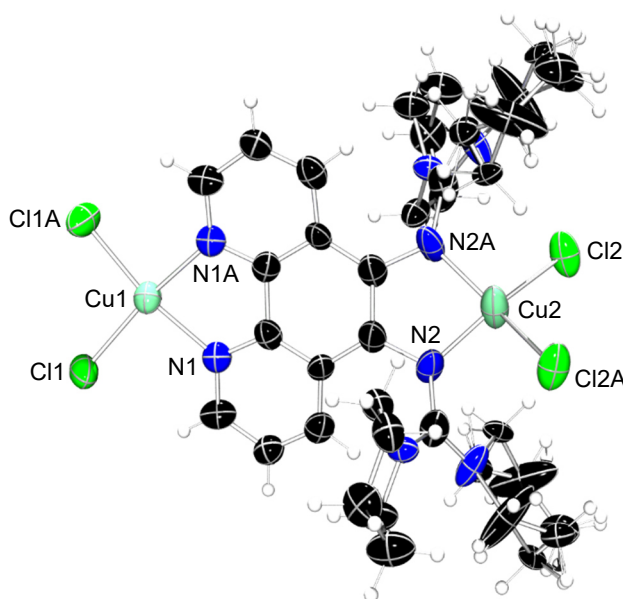
	<b>K8</b>	<b>K9</b>
	PhenTEG	PhenDPG
Cu <sub>Gua</sub> -N <sub>Gua</sub> (av)	1.978(3)	1.948(6)
Cu <sub>Phen</sub> -N <sub>Phen</sub> (av)	2.019(4)	2.026(5)
Cu <sub>Gua</sub> -Cl <sub>Gua</sub> (av)	2.2301(12)	2.2180(18)
Cu <sub>Phen</sub> -Cl <sub>Phen</sub> (av)	2.2231(12)	2.2228(19)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.356(5)	1.382(9)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.351(5)	1.336(9)
$\rho$	1.00	1.03

**Tab. 5-4:** Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K8** und **K9**.

<b>K8</b>		<b>K9</b>	
N7-Cu2-N8	80.84(13)	N1-Cu1-N1A	80.4(3)
N7-Cu2-Cl3	93.46(10)	N1-Cu1-Cl1	93.18(17)
N8-Cu2-Cl4	93.29(10)	N1A-Cu1-Cl1A	93.18(17)
Cl3-Cu2-Cl4	93.65(4)	Cl1-Cu1-Cl1A	94.70(10)
N7-Cu2-Cl4	168.96(10)	N1-Cu1-Cl1A	168.31(17)
N8-Cu2-Cl3	169.79(10)	Cl1-Cu1-N1A	168.31(17)
N1-Cu1-N4	83.40(13)	N2-Cu2-N2A	83.6(3)
N1-Cu1-Cl2	99.52(9)	N2-Cu2-Cl2A	101.03(17)
N4-Cu1-Cl1	101.30(10)	N2A-Cu2-Cl2	101.03(17)
Cl1-Cu1-Cl2	100.89(4)	Cl2-Cu2-Cl2A	98.57(11)
N1-Cu1-Cl1	139.74(11)	N2-Cu2-Cl2	141.33(18)
N4-Cu1-Cl2	140.96(11)	N2A-Cu2-Cl2A	141.33(18)



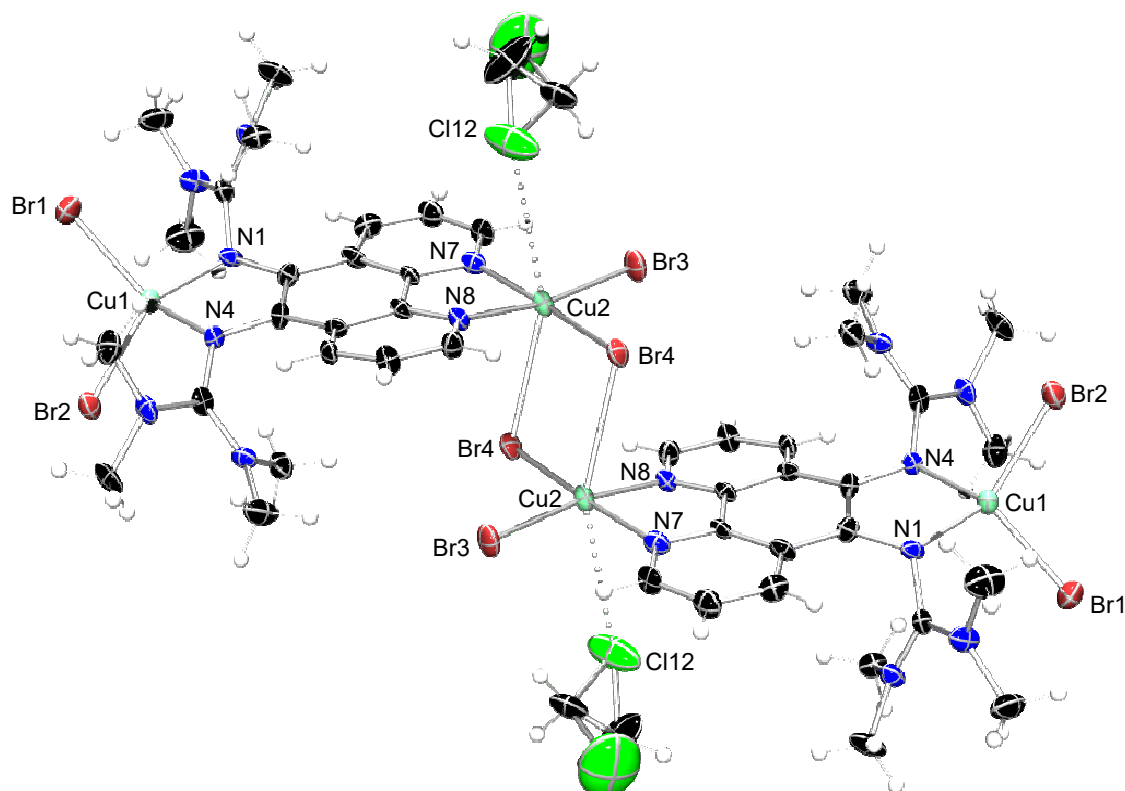
Die Molekülstruktur von **K9** ist ebenfalls ein zweikerniger Komplex mit zwei Cu(II)-Ionen und einem PhenDPG-Liganden, wobei die Alkyl-Reste der Guanidin-Funktionen sehr stark fehlgeordnet sind (**Abb. 5-10**). Es erfolgt eine tetragonale Kristallisation in der Raumgruppe  $P4_32_12$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kupfer-Atom der Phenanthrolin-Einheit ist auch in diesem Fall quadratisch-planar von den beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N1 und N1A) und zwei Chlorid-Liganden (Cl1 und Cl1A) umgeben. Da die Strukturverfeinerung nicht mit Hilfe des *SQUEEZE*-Programmes (vgl. Kap. 8.2) durchgeführt wurde, sind keine Dichlormethan-Moleküle oder andere Liganden in den axialen Positionen entfernt worden. Die Strukturlösung enthält ein fehlgeordnetes Dichlormethan-Molekül, dessen Chlor-Atome mit einem Abstand von mehr als 10 Å zum Phenanthrolin-gebundenen Kupfer-Atom keine Wechselwirkung mit diesem eingehen. Somit liegt in **K9** eine quadratisch-planare Geometrie am Cu-Atom der Phenanthrolin-Einheit vor. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-3** und **Tab. 5-4** zusammengefasst. Die Bindungslängen auf der Phenanthrolin-Seite stimmen nahezu mit den bisher vorgestellten Komplexen überein (Cu1-Cl1 2.2228(19) Å und Cu1-N1 2.026(5) Å). Der Mittelwert der Bindungswinkel in der planaren Ebene beträgt 90.4° und weicht damit minimal vom ideal-typischen Wert für quadratische Geometrien von 90° ab. Außerdem sind die N1-Cu1-N1A- und Cl1-Cu1-Cl1A-Flächen mit einem Diederwinkel von 13.4° gegeneinander verdrillt. Im Vergleich zu **K7** und **K8** stellt dies die größte Verzerrung innerhalb der quadratischen Ebene dar, was mit dem Fehlen der axialen Liganden erklärt werden kann und somit die Geometrie etwas in Richtung des Tetraeders verschoben ist.



**Abb. 5-10:** Molekülstruktur von **K9** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Kupfer-Atom des Guanidin-Teils wird erneut tetraedrisch von zwei Chlorid-Ionen (Cl2 und Cl2A) und zwei N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N2 und N2A) mit einem

mittleren Bindungswinkel von  $111.1^\circ$  gebunden. Der Torsionswinkel zwischen den N2-Cu2-N2A- und Cl2-Cu2-Cl2A-Flächen beträgt  $54.3^\circ$ . Die Bindungslängen der  $\text{Cu}_{\text{Gua}}\text{-Cl}_{\text{Gua}}$ - ( $2.2180(18)$  Å) und  $\text{Cu}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Gua}}$ -Bindungen ( $1.948(6)$  Å) der Guanidin-Seite stimmen annähernd mit denen der Phenanthrolin-Einheit überein, wobei die  $\text{Cu}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Gua}}$ -Bindungen erneut minimal kürzer sind. Auch für **K9** werden vollständig delokalisierte Doppelbindungen innerhalb der Guanidin-Funktion erhalten ( $\rho = 1.03$  (**Tab. 5-3**)).



**Abb. 5-11:** Molekülstruktur von **K11** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Für **K11** resultiert eine zu **K7** isotype Molekülstruktur, wobei die Chlorid-Liganden gegen Bromid-Liganden ausgetauscht sind (**Abb. 5-11** (Fehlordnung der Dichlormethan-Moleküle)). Wie **K7** kristallisiert **K11** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kupfer-Atome der Phenanthrolin-Einheit sind oktaedrisch von den beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N7 und N8) und zwei Bromid-Liganden (Br3 und Br4) in den äquatorialen Positionen und einem Bromid-Liganden (Br4) und einem Chlor-Atom eines Dichlormethan-Moleküls (Cl12) in den axialen Positionen umgeben. Im Fall von **K11** erfolgt durch zwei  $\mu_2$ -überbrückende Bromid-Ionen (Br4) die Dimerisierung zum vierkernigen Komplex, wobei eine zentrale  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Einheit mit einem Cu-Cu-Abstand von  $3.798$  Å entsteht. Ausgewählte Strukturparameter sind im direkten Vergleich zu **K7** in **Tab. 5-5** und **Tab. 5-6** zusammengefasst. Dabei zeigen sich große Übereinstimmungen bei den Bindungslängen von **K11** und **K7**. Lediglich die Kupfer-Halogenid-Bindungen sind auf-

grund des größeren Ionenradius des Bromid-Ions in **K11** etwas länger, wodurch der Cu...Cu-Abstand ebenfalls etwas vergrößert wird. Eine ähnliche Übereinstimmung liegt auch bei den Bindungswinkeln vor (**Tab. 5-6**). Die Verzerrung entlang der axialen Achse ist mit  $156.31^\circ$  etwas größer als in **K7**. Im Zentrum ist ebenfalls eine nahezu rechteckige Ebene vorhanden, die aus einer Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Einheit mit Bindungswinkeln von  $90.05^\circ$  (Br4-Cu2-Br4) und  $89.95^\circ$  (Cu2-Br4-Cu2) besteht. Der Torsionswinkel zwischen den N7-Cu2-N8- und Br3-Cu2-Br4-Flächen beträgt  $8.7^\circ$  und stimmt damit mit **K7** überein. Die Analogie zwischen **K11** und **K7** liegt auch beim tetraedrisch koordiniertem Kupfer-Atom der Guanidin-Seite vor. Dabei stimmen die Bindungslängen und -winkel ebenfalls annähernd überein, wobei der mittlere Bindungswinkel  $110.2^\circ$  beträgt (ideal-typisch für tetraedrische Anordnungen  $109.4^\circ$ ). Zwischen den N1-Cu1-N4- und Br1-Cu1-Br2-Flächen beträgt der Diederwinkel  $61.7^\circ$ .

Der strukturelle Parameter zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktionen hat einen Wert von  $\rho = 1.01$  (**Tab. 5-5**). Somit liegen die Doppelbindungen innerhalb der Guanidin-Funktion auch in **K11** vollständig delokalisiert vor.

**Tab. 5-5:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K11** im direkten Vergleich zu **K7**.

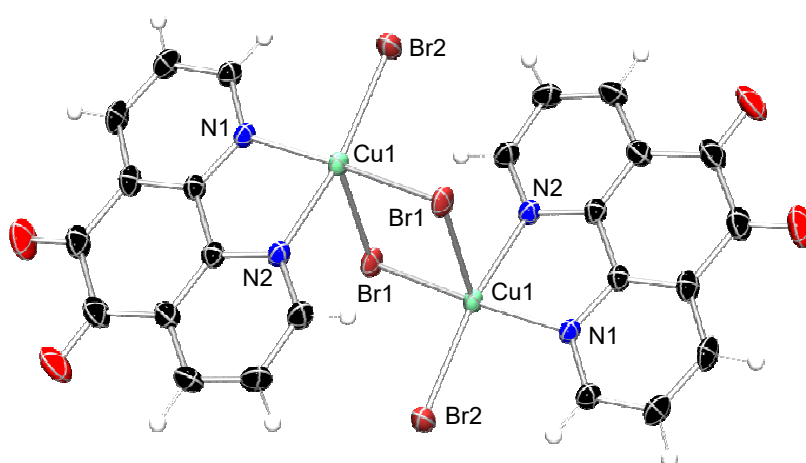
	<b>K11</b> (X = Br)	<b>K7</b> (X = Cl)
Cu <sub>Gua</sub> -N <sub>Gua</sub> (av)	1.977(5)	1.978(4)
Cu <sub>Phen</sub> -N <sub>Phen</sub> (av)	2.036(5)	2.033(4)
Cu <sub>Phen</sub> -X(äq)	2.4107(11)	2.2714(15)
Cu <sub>Phen</sub> -X(ax)	2.937	2.853
Cu <sub>Phen</sub> -X <sub>ter</sub>	2.2800(11)	2.2386(16)
Cu <sub>Phen</sub> -Cl12	3.289	3.245
Cu <sub>Gua</sub> -X <sub>Gua</sub> (av)	2.3623(11)	2.2265(16)
Cu...Cu	3.798	3.673
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.354(8)	1.347(6)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.342(8)	1.338(6)
$\rho$	1.01	1.01

Tab. 5-6: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K11** im direkten Vergleich zu **K7**.

<b>K11</b>		<b>K7</b>	
N7-Cu2-N8	81.2(2)	N7-Cu2-N8	80.99(16)
N8-Cu2-Br4(äq)	92.61(15)	N7-Cu2-Cl3(äq)	91.96(12)
N7-Cu2-Br3	94.36(15)	N8-Cu2-Cl4	93.22(13)
Br3-Cu2-Br4(äq)	91.59(4)	Cl3(äq)-Cu2-Cl4	93.73(6)
Cl12-Cu2-Br4(ax)	156.31	Cl12-Cu2-Cl3(ax)	155.14
Cl12-Cu2-N (av)	76.51	Cl12-Cu2-N (av)	76.32
Cl12-Cu2-Br4(äq)	101.17	Cl12-Cu2-Cl3(äq)	102.31
Cl12-Cu2-Br3	94.12	Cl12-Cu2-Cl4	93.72
Br4(ax)-Cu2-N7	90.15	Cl3(ax)-Cu2-N7	81.10
Br4(ax)-Cu2-N8	82.20	Cl3(ax)-Cu2-N8	89.87
Br4(ax)-Cu2-Br4(äq)	90.05	Cl3(ax)-Cu2-Cl3(äq)	89.13
Br4(ax)-Cu2-Br3	106.47	Cl3(ax)-Cu2-Cl4	107.65
Cu2-Br4-Cu2	89.95	Cu2-Cl3-Cu2	90.87
N1-Cu1-N4	83.4(2)	N1-Cu1-N4	83.37(17)
N1-Cu1-Br1	104.10(15)	N1-Cu1-Cl1	102.32(12)
N1-Cu1-Br2	134.95(16)	N1-Cu1-Cl2	136.46(13)
N4-Cu1-Br1	134.33(16)	N4-Cu1-Cl1	138.38(14)
N4-Cu1-Br2	99.31(16)	N4-Cu1-Cl2	98.04(13)
Br1-Cu1-Br2	105.20(4)	Cl1-Cu1-Cl2	104.57(6)

Der PhenDion-Komplex **K12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es wird ein zweikerniger Komplex mit zwei Cu(II)-Ionen und zwei PhenDion-Liganden (**Abb. 5-12**) erhalten. Zusätzlich sind zwei Acetonitril-Moleküle pro Formeleinheit enthalten. Die Kupfer-Ionen binden jeweils drei Bromid-Ionen und die beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins in einer quadratisch-pyramidalen

Geometrie, wobei sich neben den N-Donorfunktionen (N1 und N2) zwei Bromid-Ionen (Br1 und Br2) in der äquatorialen Ebene befinden. Eine Dimerisierung erfolgt über den dritten Bromid-Liganden in der axialen Position (Br1) und eines der beiden Bromid-Ionen in der äquatorialen Ebene. Der zweikernige Komplex resultiert dabei durch diese beiden  $\mu_2$ -überbrückenden Bromid-Ionen (Br1), wodurch erneut eine zentrale  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Einheit mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.691 Å entsteht. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-7** zusammengefasst. Während die Bindungslängen zu den terminalen Bromid-Ionen (2.3679(5) Å (Cu1-Br2)) etwas kürzer als zu den verbrückenden Bromiden in der äquatorialen Ebene sind (2.4033(4) Å (Cu1-Br1(äq))), ist die Bindungslänge zu den axial gebundenen Brom-Atomen wesentlich größer (2.8936(4) Å (Cu1-Br1(ax))). Somit sind die Halogen-Bindungen im Vergleich zu **K10**, dessen zentrale Einheit ähnlich aufgebaut ist, infolge der größeren Ionenradien der Bromid-Ionen länger. **K11**, der im Gegensatz zu **K10** Bromid-Liganden aufweist, hat ebenfalls längere Cu-Halogen-Abstände aufgrund des koordinierenden Dichlormethan-Moleküls. In der äquatorialen Ebene liegt ein mittlerer Bindungswinkel von  $89.7^\circ$  vor, der dem ideal-typischen Wert für quadratische Anordnungen von  $90^\circ$  entspricht. Innerhalb der zentralen  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Einheit betragen die Bindungswinkel  $92.152(15)^\circ$  (Br1-Cu1-Br1) und  $87.848(14)^\circ$  (Cu1-Br1-Cu1), wodurch eine leicht verzerrte Ebene vorliegt. Im Gegensatz zu **K10** weicht das terminal gebundene Bromid-Ion lediglich mit einem Abstand von 0.11 Å von der quadratischen Ebene ab. Somit ist in **K12** keine Verzerrung der quadratischen Grundfläche der Pyramide vorhanden. Es besteht dennoch eine Verzerrung der pyramidalen Form, da die axiale Achse mit einem Winkel von  $79.6^\circ$  auf der quadratischen Grundfläche steht.



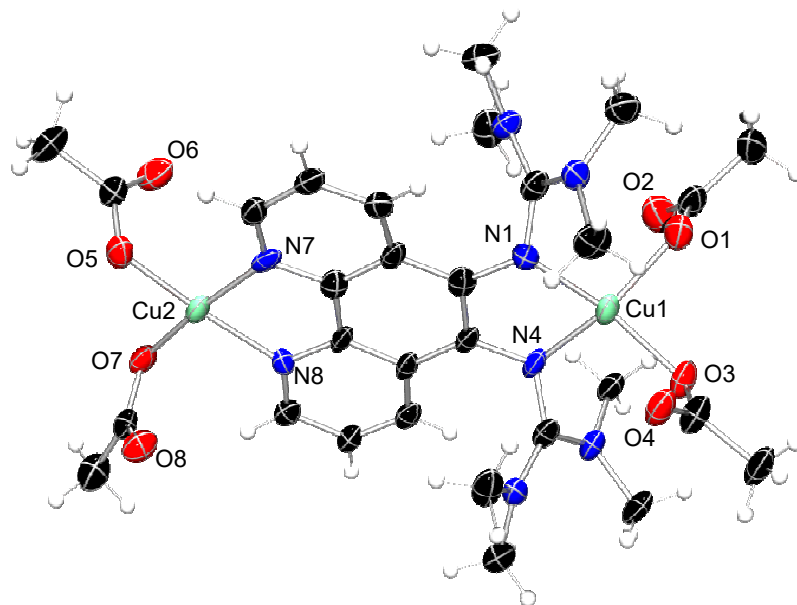
**Abb. 5-12:** Molekülstruktur von **K12** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tab. 5-7: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° von **K12**.

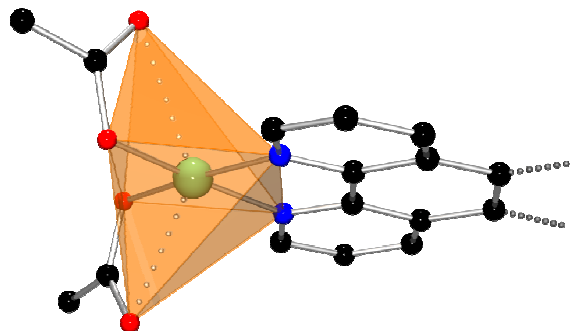
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Cu <sub>Phen</sub> -N <sub>Phen</sub> (av)	2.039(2)	N1-Cu1-N2	80.04(8)
Cu1-Br1(äq)	2.4033(4)	N1-Cu1-Br2	93.47(6)
Cu1-Br1(ax) (av)	2.8936(4)	N2-Cu1-Br1(äq)	94.13(6)
Cu1-Br2	2.3679(5)	Br1(äq)-Cu1-Br2	91.140(13)
Cu...Cu	3.691	N1-Cu1-Br1(äq)	171.13(5)
		N2-Cu1-Br2	168.61(6)
		Br1(ax)-Cu1-N1	93.81(5)
		Br1(ax)-Cu1-N2	83.56(5)
		Br1(ax)-Cu1-Br1(äq)	92.152(15)
		Br1(ax)-Cu1-Br2	106.345(14)
		Cu1-Br1-Cu1	87.848(14)

**K13** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei liegt ein zweikerniger Komplex mit zwei Cu(II)-Ionen und einem PhenTMG-Liganden vor (**Abb. 5-13**). Zusätzlich sind vier Wasser-Moleküle pro Formeleinheit enthalten. Jedes Kupfer-Atom wird von jeweils zwei N- und O-Donorfunktionen koordiniert. Die Geometrie an der Phenanthrolin-Seite ist quadratisch-planar mit den beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N7 und N8) und zwei Acetat-Liganden (O5 und O7). Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-8** und **Tab. 5-9** zusammengefasst. Die Bindungslängen zu den N-Donorfunktionen des Phenanthrolins betragen im Durchschnitt 2.001(6) Å und zu den O-Donorfunktionen der Acetat-Ionen 1.925(5) Å. Aufgrund von Wechselwirkungen der zweiten Sauerstoff-Atome der Acetate ( $O_{Ac}$ ) zum Kupfer-Ion (O6 und O8) wird die Planarität der quadratischen Ebene ermöglicht, wobei die Abstände zwischen Cu- und O-Atom im Mittel eine Entfernung von 2.748 Å ergeben. Dadurch entsteht ein stark verzerrter Oktaeder (**Abb. 5-14**), der entlang der axialen Achse (O6-Cu2-O8) einen Winkel von 136.49° aufweist. In der äquatorialen Ebene liegt ein mittlerer Bindungswinkel von genau 90.0° vor. Diese Ebene weist keine Verdrillung auf und ist somit vollständig planar. Das Kupfer-Ion der Guanidin-Seite ist tetraedrisch von den beiden N-Donorfunktionen der Gua-

nidin-Gruppen (N1 und N4) und zwei O-Donorfunktionen der Acetat-Ionen (O1 und O3) umgeben. Die Bindungslängen zu den N-Donorfunktionen der Guanidine betragen im Durchschnitt  $1.978(6)$  Å, wobei die Längen der Guanidin-Seite im Vergleich zur Phenanthrolin-Einheit minimal kürzer sind. Im Gegensatz dazu sind die Cu-O-Bindungen der Guanidin-Seite im Mittel mit  $1.969(5)$  Å länger. Der Mittelwert der Bindungswinkel weicht mit  $115.1^\circ$  vom ideal-typischen Wert für tetraedrische Anordnungen von  $109.4^\circ$  vergleichsweise stark ab. Diese Verzerrung wird durch Wechselwirkungen der zweiten Sauerstoff-Atome der Acetate ( $O_{Ac}$ ) zum Kupfer-Ion (O2 und O4) mit einem mittleren Abstand von  $2.636$  Å hervorgerufen. Der Torsionswinkel zwischen den N1-Cu1-N4- und O1-Cu1-O3-Flächen beträgt  $25.3^\circ$  (ideal-typisch im Tetraeder  $90^\circ$ ). Somit liegt eine starke Verzerrung in Richtung der quadratisch-planaren Geometrie vor.



**Abb. 5-13:** Molekülstruktur von **K13** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



**Abb. 5-14:** Verzerrter Oktaeder der Phenanthrolin-Einheit von **K13**.

Für **K13** wird ein Wert von  $\rho = 1.01$  (**Tab. 5-8**) zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktionen erhalten. Somit kommt es zu einer vollständigen Delokalisierung der Doppelbindung infolge der Komplexbildung.

**Tab. 5-8:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K13** und **K14**.

	<b>K13</b> PhenTMG	<b>K14</b> PhenDMEG
Cu <sub>Gua</sub> -N <sub>Gua</sub> (av)	1.978(6)	1.99
Cu <sub>Phen</sub> -N <sub>Phen</sub> (av)	2.001(6)	1.99
Cu <sub>Gua</sub> -O <sub>Gua</sub> (av)	1.969(5)	1.93
Cu <sub>Phen</sub> -O <sub>Phen</sub> (av)	1.925(5)	1.97 (äq) 2.30 (ax)
Cu <sub>Gua</sub> -O <sub>Ac</sub> (av)	2.636	2.68
Cu <sub>Phen</sub> -O <sub>Ac</sub> (av)	2.748	2.92
Cu1/Cu4- $\mu_1$ -O (av)	---	1.91
Cu $\cdots$ Cu	---	3.12
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.352(8)	1.27
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.342(9)	1.35
$\rho$	1.01	0.94

Es war nicht möglich von **K14** Einkristalle zu erhalten, die eine gute Strukturverfeinerung zuließen. Daher konnten für die Molekülstruktur keine Zellparameter bestimmt werden und die resultierenden Werte der Bindungslängen und -winkel sind als nicht eindeutig und verlässlich anzusehen. Die Struktur zeigt jedoch einen vierkernigen Kupfer-Komplex mit zwei Phen-DMEG-Liganden (**Abb. 5-15**), wobei eine DMEG-Einheit unvollständig ist und hohe Restelektronendichten vorhanden sind. Da insgesamt vier Cu(II)-Atome und sieben Acetat-Ionen vorliegen, sollte der gesamte Komplex einfach positiv geladen sein. Dies kann aber aufgrund eines fehlenden Gegenions in der Molekülstruktur (jedoch mindestens fünf Wasser-Moleküle pro Formeleinheit) und massenspektrometrischen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Somit wurde ein Kupfer(II)-Ion während der Synthese reduziert oder ein Elektron liegt im System delocalisiert vor, wodurch eine neutrale Verbindung resultiert.

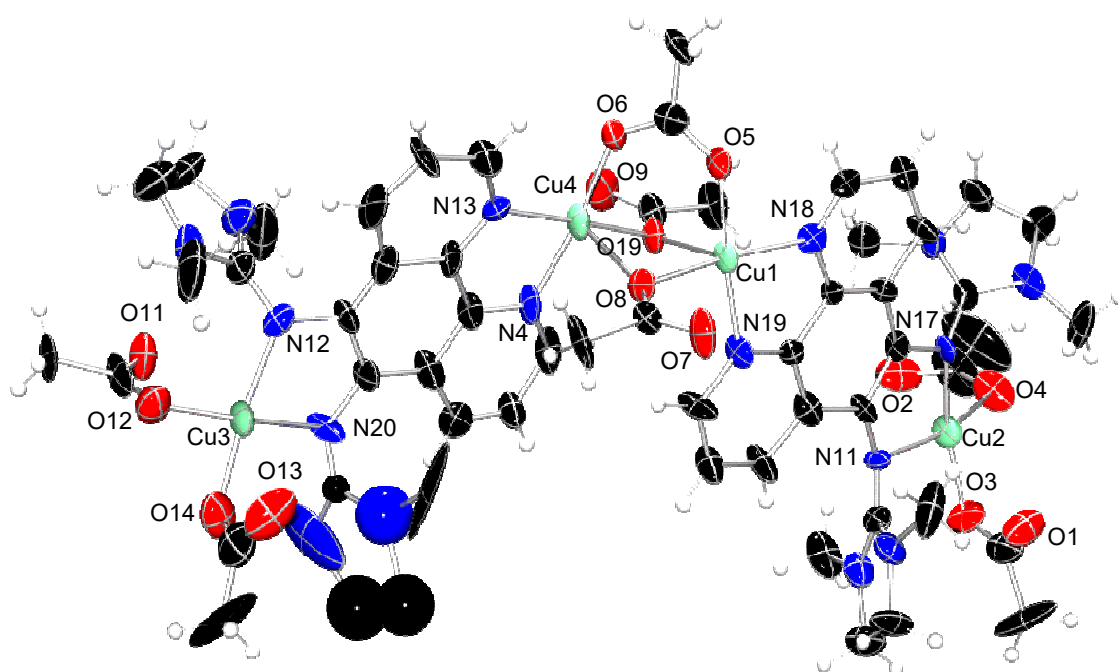


Tab. 5-9: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K13** und **K14**.

<b>K13</b>		<b>K14</b>	
N7-Cu2-N8	81.5(2)	N <sub>Phen</sub> -Cu <sub>Phen</sub> -N <sub>Phen</sub> (av)	82.1
N7-Cu2-O5	93.6(2)	N <sub>Phen</sub> -Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_1$ -O (av)	91.8
N8-Cu2-O7	92.1(2)	N <sub>Phen</sub> -Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_2$ -O(äq) (av)	94.0
O5-Cu2-O7	92.8(2)	$\mu_1$ -O-Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_2$ -O(äq) (av)	92.0
O6-Cu2-N7	89.9	$\mu_2$ -O(ax)-Cu <sub>Phen</sub> -N13/N18 (av)	101.6
O6-Cu2-N8	126.6	$\mu_2$ -O(ax)-Cu <sub>Phen</sub> -N4/N19 (av)	91.4
O6-Cu2-O5	52.8	$\mu_2$ -O(ax)-Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_1$ -O (av)	91.8
O6-Cu2-O7	93.4	$\mu_2$ -O(ax)-Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_2$ -O(äq) (av)	82.0
O8-Cu2-N7	126.5	Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_2$ -O-Cu <sub>Phen</sub> (av)	93.3
O8-Cu2-N8	86.1	$\mu_2$ -O(ax)-Cu <sub>Phen</sub> -O <sub>Ac</sub>	129.6
O8-Cu2-O5	97.1	O <sub>Ac</sub> -Cu <sub>Phen</sub> - N13/N18 (av)	127.4
O8-Cu2-O7	53.1	O <sub>Ac</sub> -Cu <sub>Phen</sub> - N4/N19 (av)	85.3
O6-Cu2-O8	136.5	O <sub>Ac</sub> -Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_1$ -O (av)	96.9
N1-Cu1-N4	83.2(2)	O <sub>Ac</sub> -Cu <sub>Phen</sub> - $\mu_2$ -O(äq) (av)	48.4
N1-Cu1-O1	96.1(2)	N <sub>Gua</sub> -Cu <sub>Gua</sub> -N <sub>Gua</sub> (av)	82.7
N4-Cu1-O3	96.6(2)	N <sub>Gua</sub> -Cu <sub>Gua</sub> - O <sub>Gua</sub> (av)	97.1
O1-Cu1-O3	89.2(2)	O <sub>Gua</sub> -Cu <sub>Gua</sub> -O <sub>Gua</sub> (av)	86.3
N1-Cu1-O3	163.5(2)	O <sub>Gua</sub> -Cu2-N <sub>Gua</sub> (av)	164.1
N4-Cu1-O1	161.7(2)	O <sub>Gua</sub> -Cu3-N <sub>Gua</sub> (av)	168.5

Die Kupfer-Atome der Phenanthrolin-Einheiten werden quadratisch-pyramidal von den beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N4 und N13 bzw. N18 und N19), einem  $\mu_2$ -O-Atom eines Acetat-Liganden (O8 bzw. O19) und einem  $\mu_1$ -O-Atom eines weiteren Acetat-Liganden (O5 bzw. O16) in der äquatorialen Ebene und von dem  $\mu_2$ -O-Atom der parallelen quadratischen Ebene (O19 bzw. O8) in der axialen Position koordiniert. In **Tab. 5-8** und

**Tab. 5-9** sind ausgewählte Strukturparameter zusammengefasst. Im Durchschnitt sind die Bindungslängen zu den N-Donorfunktionen des Phenanthrolins vergleichbar mit **K13**, während die Cu-O-Bindungen in der äquatorialen Ebene länger sind. Die axiale Bindungslänge ist mit 2.30 Å sogar wesentlich länger. Infolge von Wechselwirkungen der zweiten Sauerstoff-Atome der Acetate ( $O_{Ac}$ ) zum Kupfer-Ion (O7 und O9) besteht ebenfalls eine stark verzerrte oktaedrische Geometrie mit einem mittleren Winkel von 129.6° entlang der axialen Achse (O7-Cu1-O19 bzw. O8-Cu4-O9). In der nahezu planaren äquatorialen Ebene liegt ein mittlerer Bindungswinkel von 90.0° vor. Die Stauchung des gesamten Systems wird durch die Bisswinkel der Liganden hervorgerufen. Aufgrund der Verbrückung durch die beiden  $\mu_2$ -O-Atome entsteht eine zentrale  $Cu_2O_2$ -Einheit mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.12 Å und Bindungswinkeln von 82.0 ( $\mu_2$ -O-Cu<sub>Phen</sub>- $\mu_2$ -O (av)) und 93.3° (Cu<sub>Phen</sub>- $\mu_2$ -O-Cu<sub>Phen</sub> (av)).



**Abb. 5-15:** Molekülstruktur von **K14** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kupfer-Ionen der Guanidin-Seite sind verzerrt quadratisch-planar von den beiden N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N12 und N20 bzw. N11 und N17) und zwei O-Donorfunktionen der Acetat-Ionen (O12 und O14 bzw. O3 und O4) umgeben. Während die Bindungen der Kupfer-Atome (Cu2 und Cu3) zu den N-Donorfunktionen der Guanidine und der Kupfer-Atome (Cu1 und Cu4) zu den N-Donorfunktionen der Phenanthrolin-Einheit gleich lang sind, ist die Bindungslänge der Kupfer-Ionen der Guanidin-Seite zu den O-Donorfunktionen der Acetate im Mittel kürzer. Im Vergleich zu **K13** sind die Bindungen zu den N-Donorfunktionen der Guanidine in **K14** minimal länger und zu den O-Donorfunktionen der Acetate der Guanidin-Seite etwas kürzer. Mit einem Wert von 90.8° für den durch-

schnittlichen Bindungswinkel der quadratischen Ebene zeigen sich deutliche Differenzen zum ideal-typischen Wert. Diese Verzerrung entsteht erneut durch die Wechselwirkungen der zweiten Sauerstoff-Atome der Acetate ( $O_{Ac}$ ) zum Kupfer-Ion ( $O11$  und  $O13$  bzw.  $O1$  und  $O2$ ), wodurch ebenfalls die verzerrte quadratisch-planare Geometrie stabilisiert wird. Zusätzlich wird dadurch ein Torsionswinkel von  $22.9^\circ$  zwischen den  $N11-Cu2-N17$ - und  $O3-Cu2-O4$ -Flächen bzw.  $17.4^\circ$  zwischen den  $N12-Cu3-N20$ - und  $O12-Cu3-O14$ -Flächen hervorgerufen und damit auch eine Verzerrung in Richtung der tetraedrischen Geometrie.

Zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktion wird für **K14** ein Wert von  $\rho = 0.94$  (**Tab. 5-8**) erhalten. Dies spricht für vollständig lokalisierte Doppelbindungen mit einem kleinen Anteil an Delokalisierung. Im Vergleich der bisher gezeigten Komplexverbindungen **K7** bis **K11** und **K13** ist dies ein ungewöhnliches Ergebnis. Eine mögliche Erklärung wären in diesem Zusammenhang aber auch die unzureichenden Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse, die die Diskussion von **K14** ohnehin erschweren.

## 5.2 Nickel(II)- und Zink(II)-Koordinationsverbindungen

### 5.2.1 Synthetische Aspekte

Nachdem eine Bindung von Kupfer(II)-Ionen an beiden räumlich voneinander getrennten Stickstoff-Donor-Einheiten nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 5.1), wurden weitere Untersuchungen mit anderen Metallen durchgeführt. Dazu wurden in der Komplex-Synthese Nickel(II)- und Zink(II)-chlorid und exemplarisch die Hybrid-Liganden **L1** und **L4** eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt ebenfalls im Überschuss der Metall-Chloride unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen und führt zu guten Ausbeuten. Dabei wird der Phenanthrolin-Guanidin-Ligand in Ethanol gelöst, mit dem jeweiligen Metallsalz versetzt und das resultierende Reaktionsgemisch über Nacht bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Im Falle der Reaktion mit Nickel(II)-chlorid ist die Bildung des Komplexes anhand einer dunkelroten bis braunen Verfärbung zu erkennen. Die Umsetzungen mit Zink(II)-chlorid zeigen keine wesentlichen Farbänderungen.

**L1** bildet mit  $\text{NiCl}_2$  einen zweikernigen Komplex (**K15**), wobei beide N-Donor-Einheiten des PhenTMG-Liganden von jeweils einem Nickel(II)-Ion koordiniert werden (**Abb. 5-16**). Zusätzlich binden die Ni-Atome jeweils zwei Chlorid-Ionen. Die Reaktion von **L1** mit  $\text{ZnCl}_2$  liefert einen analog aufgebauten Komplex (**K16**), bei dem lediglich die Nickel- gegen Zink-Atome ausgetauscht sind. Der entsprechende Komplex **K17** mit PhenDMEG-Liganden wird aus der Umsetzung von **L4** mit  $\text{ZnCl}_2$  erhalten und ist ebenfalls übereinstimmend aufgebaut.

Diese Komplexe werden ohne zusätzliche Liganden oder Dimerisierungen stabilisiert. Die gewünschte beidseitige Koordination kann somit auch mit anderen Metall-Salzen nachgewiesen werden, wobei der Überschuss an Metall-Salz auch hierbei dafür verantwortlich ist, dass die einkernige Geometrie mit zwei Phenanthrolin-Liganden an einem Metall-Atom vermieden wird (vgl. Kap. 4).

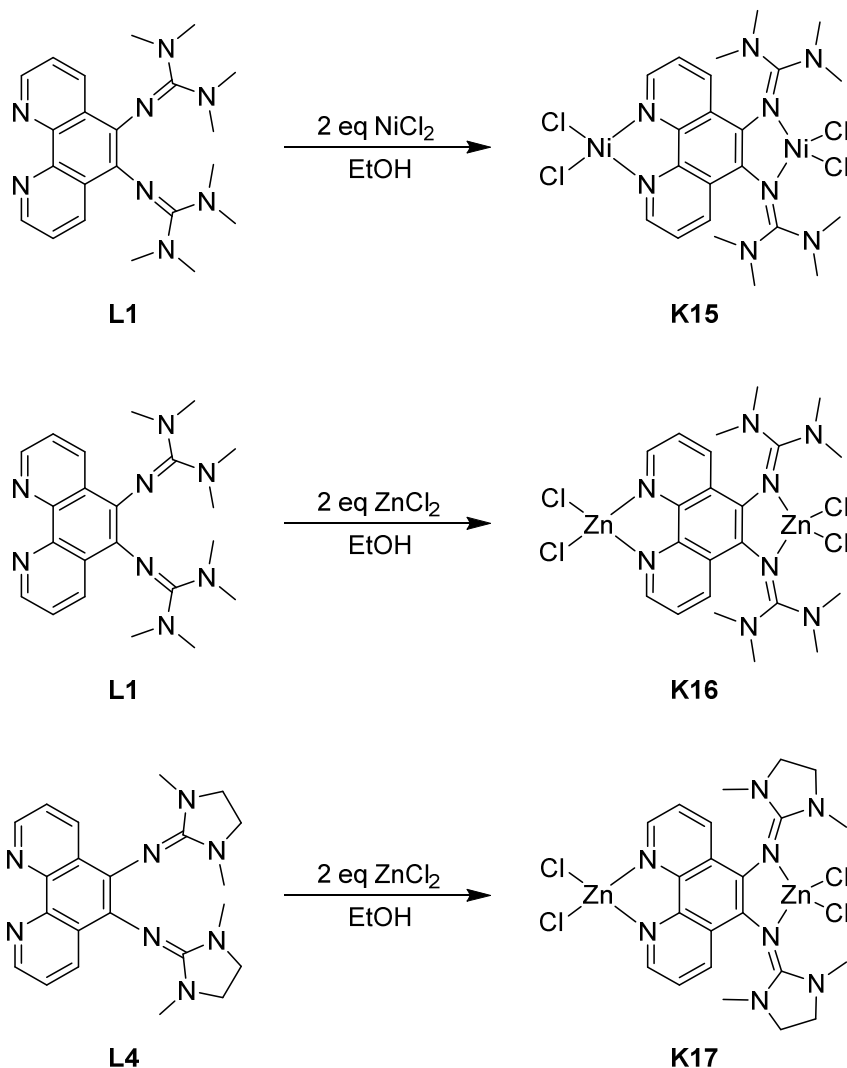
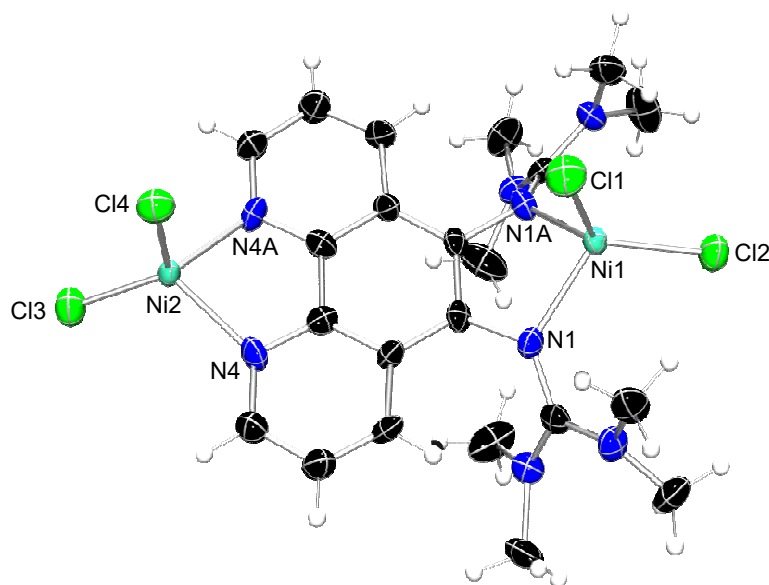


Abb. 5-16: Synthese der homonuklearen Nickel(II)- und Zink(II)-Komplexe **K15** bis **K17**.

### 5.2.2 Kristallstrukturen

Die Kristallisation von **K15** gelang innerhalb weniger Tage durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Dichlormethan-Lösung. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **K16** bzw. **K17** wurden nach einer Woche durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan- bzw. Acetonitril-Lösung erhalten.

**K15** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei liegt ein zweikerniger Nickel-Komplex mit einem PhenTMG-Liganden vor, der sowohl auf der Phenanthrolin- als auch auf der Guanidin-Seite von einem Nickel-Ion koordiniert wird (**Abb. 5-17**). Das Nickel-Atom der Phenanthrolin-Einheit (Ni2) ist tetraedrisch von den beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N4 und N4A) und von zwei Chlorid-Ionen (Cl3 und Cl4) umgeben. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-10** zusammengefasst. Die Bindungslänge zu den Chlorid-Ionen (Ni2-Cl) beträgt im Durchschnitt 2.213(3) Å und zu den N-Donorfunktionen (Ni2-N) 2.059(5) Å. Der mittlere Bindungswinkel beträgt 108.3° und ist damit etwas kleiner als der ideal-typische Wert von 109.4°. Die N4-Ni2-N4A- und Cl3-Ni2-Cl4-Flächen sind mit einem Torsionswinkel von exakt 90.0° gegeneinander verdreht. Damit ist ein ideal-typischer Tetraeder mit leichten Verzerrungen der Winkel aufgrund des Phenanthrolin-Bisswinkels vorhanden (**Abb. 5-18**). Das Metall-Atom liegt im Gegensatz zu den bisher vorgestellten homometallischen Kupfer-Komplexen um 0.40 Å oberhalb der Phenanthrolin-Ebene.



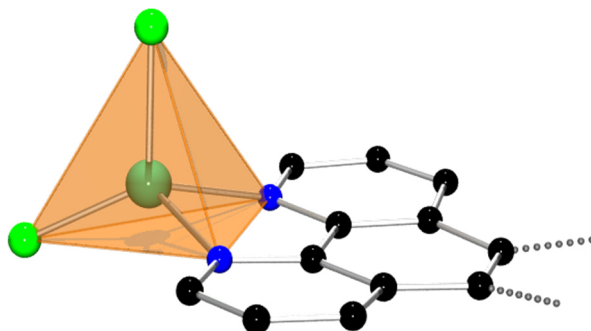
**Abb. 5-17:** Molekülstruktur von **K15** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Auf der Guanidin-Seite wird das Nickel-Atom (Ni1) tetraedrisch von den beiden N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N1 und N1A) und von zwei Chlorid-Ionen (Cl1 und Cl2) koordiniert. Die Bindungen zu den Chlorid-Ionen (Ni1-Cl) sind ebenso wie die Bindungen zu den N-Donorfunktionen (Ni1-N) etwas länger als bei der Phenanthrolin-Einheit (2.236(3) Å (av) bzw. 2.065(5) Å). Auf der Guanidin-Seite ist der mittlere Bindungswinkel mit 108.4° auch etwas kleiner als der ideal-typische Wert. Der Diederwinkel zwischen den N1-Ni1-N1A- und Cl1-Ni1-Cl2-Flächen beträgt wiederum exakt 90.0°. Das Nickel-Atom liegt auch auf der Guanidin-Seite oberhalb der Phenanthrolin-Ebene (1.29 Å).

**Tab. 5-10:** Ausgewählte Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in ° und berechneter  $\rho$ -Wert von **K15**.

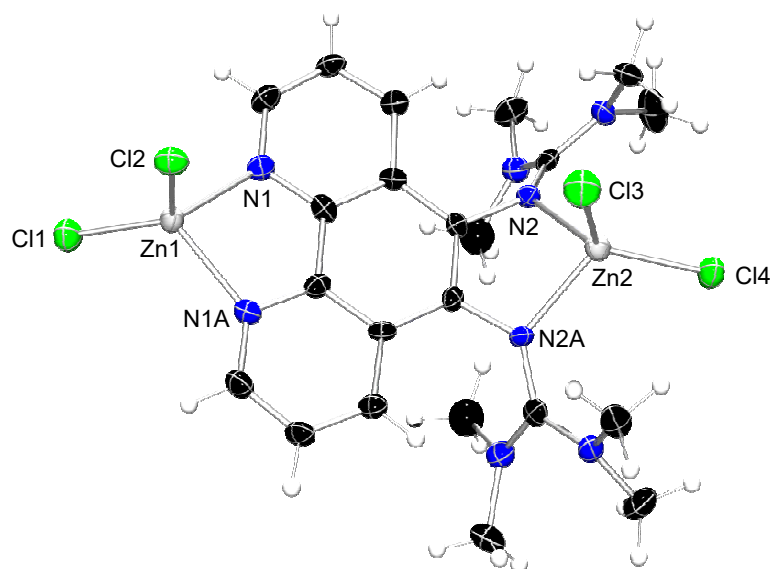
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ni1-Cl (av)	2.236(3)	N1-Ni1-N1A	80.3(3)
Ni1-N	2.065(5)	N-Ni1-Cl2	115.82(16)
Ni2-Cl (av)	2.213(3)	N-Ni1-Cl1	109.23(16)
Ni2-N	2.059(5)	Cl1-Ni1-Cl2	119.73(13)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub>	1.352(8)	N4-Ni2-N4A	81.7(3)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.343(8)	N-Ni2-Cl3	121.58(16)
		N-Ni2-Cl4	102.95(17)
$\rho$	1.01	Cl3-Ni2-Cl4	118.98(12)

Der strukturelle Parameter zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktionen ( $\rho = 1.01$ , **Tab. 5-10**) deutet bei **K15** erneut auf vollständig delokalisierte Doppelbindungen durch die Komplexierung hin.


**Abb. 5-18:** Minimal verzerrter Tetraeder der Phenanthrolin-Einheit von **K15**.

Die Molekülstruktur von **K16** zeigt ebenfalls einen zweikernigen Komplex mit einem Phen-TMG-Liganden, wobei sowohl die Phenanthrolin- als auch die Guanidin-Seite von einem Zink(II)-Ion koordiniert wird (**Abb. 5-19**). Es erfolgt eine orthorhombische Kristallisation in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 5-11** und **Tab. 5-12** zusammengefasst. Das Zink-Ion der Phenanthrolin-Einheit (Zn1) ist tetraedrisch an die beiden N-Donorfunktionen des Phenanthrolins (N1 und N1A) und an zwei Chlorid-Ionen (Cl1 und Cl2) gebunden. Die Bindungslängen

zu den Chlorid-Ionen (Zn1-Cl) bzw. zu den N-Donorfunktionen (Zn1-N) betragen im Durchschnitt 2.203(3) Å bzw. 2.053(5) Å und sind damit minimal kürzer im Vergleich zu **K15**. Der mittlere Bindungswinkel ist, wie bei **K15**, mit 108.3° etwas kleiner als der ideal-typische Wert. Es besteht wiederum ein Winkel von exakt 90.0° zwischen den N1-Zn1-N1A- und Cl1-Zn1-Cl2-Flächen. Somit liegt auch in **K16** ein ideal-typischer Tetraeder vor, dessen Zink-Atom 0.37 Å oberhalb der Phenanthrolin-Ebene liegt.



**Abb. 5-19:** Molekülstruktur von **K16** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Tab. 5-11:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K16** und **K17**.

	<b>K16</b> PhenTMG	<b>K17</b> PhenDMEG
Zn <sub>Phen</sub> -Cl <sub>Phen</sub> (av)	2.203(3)	2.198(3)
Zn <sub>Phen</sub> -N <sub>Phen</sub>	2.053(5)	2.063(4)
Zn <sub>Gua</sub> -Cl <sub>Gua</sub> (av)	2.229(3)	2.225(3)
Zn <sub>Gua</sub> -N <sub>Gua</sub>	2.048(5)	2.043(4)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub>	1.336(7)	1.335(7)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.346(8)	1.361(7)
$\rho$	0.99	0.98

Das Zink-Ion der Guanidin-Seite (Zn<sub>2</sub>) ist tetraedrisch von den beiden N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N<sub>2</sub> und N<sub>2A</sub>) und von zwei Chlorid-Ionen (Cl<sub>3</sub> und Cl<sub>4</sub>) koordiniert. Im Gegensatz zu **K15** sind die Bindungen zu den N-Donorfunktionen (Zn<sub>2</sub>-N) minimal kürzer als bei der Phenanthrolin-Einheit (2.048(5) Å (av)). Die Längen der Zn-Cl-Bindungen sind, wie in **K15**, etwas größer als bei der Phenanthrolin-Einheit (2.229(3) Å (av)). Der mittlere Bindungswinkel der Guanidin-Seite stimmt mit einem Wert von 108.4° ebenfalls mit **K15** überein. Während auch zwischen den N<sub>2</sub>-Zn<sub>2</sub>-N<sub>2A</sub>- und Cl<sub>3</sub>-Zn<sub>2</sub>-Cl<sub>4</sub>-Flächen ein Torsionswinkel von 90.0° vorliegt, beträgt der Abstand des Zink-Ions der Guanidin-Seite 1.26 Å zur Phenanthrolin-Ebene.

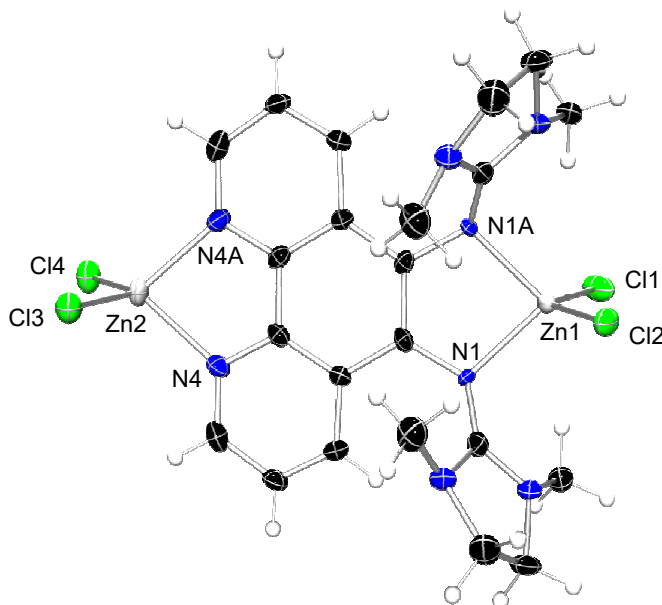
Tab. 5-12: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K16** und **K17**.

<b>K16</b>		<b>K17</b>	
N1-Zn1-N1A	82.1(3)	N4-Zn2-N4A	80.2(2)
N-Zn1-Cl2	102.80(15)	N-Zn2-Cl3	111.36(14)
N-Zn1-Cl1	121.63(14)	N-Zn2-Cl4	116.10(14)
Cl1-Zn1-Cl2	118.85(10)	Cl3-Zn2-Cl4	116.43(9)
N2-Zn2-N2A	80.2(3)	N1-Zn1-N1A	82.8(2)
N-Zn2-Cl3	109.40(14)	N-Zn1-Cl2	106.20(13)
N-Zn2-Cl4	115.88(14)	N-Zn1-Cl1	116.33(14)
Cl3-Zn2-Cl4	119.49(11)	Cl1-Zn1-Cl2	121.92(10)

**K17** kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es liegt ein zweikerniger Zink-Komplex mit einem PhenDMEG-Liganden vor (**Abb. 5-20**). In **Tab. 5-11** und **Tab. 5-12** sind ausgewählte Strukturparameter zusammengefasst. Sowohl auf der Phenanthrolin- (Zn<sub>2</sub>) als auch auf der Guanidin-Seite (Zn<sub>1</sub>) werden die Zink-Ionen tetraedrisch von den beiden N-Donorfunktionen der jeweiligen Gruppe (N<sub>4</sub> und N<sub>4A</sub> bzw. N<sub>1</sub> und N<sub>1A</sub>) und zwei Chloriden (Cl<sub>3</sub> und Cl<sub>4</sub> bzw. Cl<sub>1</sub> und Cl<sub>2</sub>) koordiniert. Die Bindungslängen von **K17** unterscheiden sich nur marginal von denen von **K16**. Mit 108.6° auf der Phenanthrolin-Seite und 108.3° auf der Guanidin-Seite sind die mittleren Bindungswinkel ebenfalls vergleichbar mit **K16** und weichen nur etwas vom idealtypischen Wert ab. Zwischen den N<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>-N<sub>4A</sub>- und Cl<sub>3</sub>-Zn<sub>2</sub>-Cl<sub>4</sub>- bzw. N<sub>1</sub>-Zn<sub>1</sub>-N<sub>1A</sub>- und Cl<sub>1</sub>-Zn<sub>1</sub>-Cl<sub>2</sub>-Flächen bestehen auch in **K17** Winkel von exakt 90.0°. Die Zink-Ionen liegen



aber im Gegensatz zu **K16** mit Abständen von 0.12 Å auf der Phenanthrolin-Seite und 0.55 Å auf der Guanidin-Seite nahezu in der Phenanthrolin-Ebene, wodurch kleinere Unterschiede in den Bindungswinkel zwischen **K16** und **K17** bewirkt werden (**Tab. 5-12**).



**Abb. 5-20:** Molekülstruktur von **K17** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der strukturelle Parameter zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktionen beträgt für **K16**  $\rho = 0.99$  und für **K17**  $\rho = 0.98$  (**Tab. 5-11**). Durch die Komplexbildung kommt es somit auch in **K16** und **K17** zu einer vollständigen Delokalisierung der Doppelbindung.

### 5.3 Übersicht der Strukturmerkmale

Die vorgestellten Koordinationsverbindungen der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride weisen eine große Bandbreite an Strukturmerkmalen auf. Dabei liegen aber auch viele Gemeinsamkeiten vor. Eine Zusammenfassung einiger ausgewählter Merkmale ist zum Überblick in **Tab. 5-13** dargestellt.

Neben zweikernigen Komplexen (**K8**, **K9**, **K12**, **K13**, **K15**, **K16** und **K17**) sind auch vierkernige (**K7**, **K10**, **K11** und **K14**) möglich, die dann über eine zentrale, meist rechteckige  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ -Einheit verfügen. Die Koordinationsgeometrie an der Phenanthrolin-Einheit ist im Fall der Kupfer-Komplexe oktaedrisch bzw. quadratisch-pyramidal bzw. tetraedrisch bei den Nickel- und Zink-Verbindungen. An der Guanidin-Seite ist die Struktur immer tetraedrisch. In den meisten Fällen ist das Gefüge jedoch verzerrt, wobei einzig für die Nickel- und Zink-

Tab. 5-13: Zusammenfassung ausgewählter Strukturmerkmale der homonuklearen Komplexe K7 bis K17.

Komplex	Anzahl Metall-Ionen	Geometrie			$\rho$		
		Phe-nanthrolin	Dieder-winkel*	Guanidin		Dieder-winkel*	
K7	PhenTMG CuCl <sub>2</sub>	4	oktaedrisch	8.7	tetraedrisch	57.8	1.01
K8	PhenTEG CuCl <sub>2</sub>	2	oktaedrisch	12.3	tetraedrisch	54.9	1.00
K9	PhenDPG CuCl <sub>2</sub>	2	quadratisch-planar	13.4	tetraedrisch	54.3	1.03
K10	PhenDMEG CuCl <sub>2</sub>	4	quadratisch-pyramidal	24.5	tetraedrisch	60.9	1.01
K11	PhenTMG CuBr <sub>2</sub>	4	oktaedrisch	8.7	tetraedrisch	61.7	1.01
K12	PhenDion CuBr <sub>2</sub>	2	quadratisch-pyramidal	11.7	---	---	---
K13	PhenTMG Cu(OAc) <sub>2</sub>	2	oktaedrisch	0.7	tetraedrisch	25.3	1.01
K14	PhenDMEG Cu(OAc) <sub>2</sub>	4	oktaedrisch	4.6 4.2	quadratisch-planar/ tetraedrisch	22.9 17.4	(0.94)
K15	PhenTMG NiCl <sub>2</sub>	2	tetraedrisch	90.0	tetraedrisch	90.0	1.01
K16	PhenTMG ZnCl <sub>2</sub>	2	tetraedrisch	90.0	tetraedrisch	90.0	0.99
K17	PhenDMEG ZnCl <sub>2</sub>	2	tetraedrisch	90.0	tetraedrisch	90.0	0.98

\*Diederwinkel zwischen N-M-N und X-M-X in °

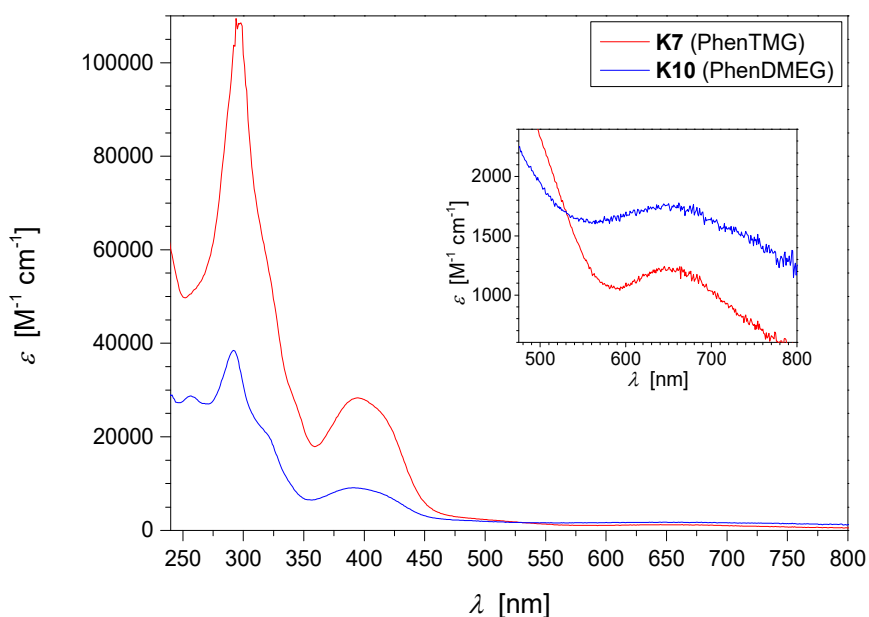
Komplexe eine perfekt tetraedrische Geometrie erhalten wird (Diederwinkel  $90^\circ$ ). Dies gilt sowohl für die Phenanthrolin- als auch für die Guanidin-Seite. Eine in Richtung quadratisch-planar verzerrte tetraedrische Anordnung zeigen die Kupfer-Verbindungen an der Guanidin-Seite (Diederwinkel ca.  $60^\circ$ ). Bei den Kupfer-Halogenid-Komplexen mit oktaedrischer bzw. quadratisch-planarer Geometrie besteht innerhalb der Grundfläche eine Torsion (Diederwinkel etwa  $10^\circ$ ). Für quadratisch-pyramidale Komplexe kann diese Verdrillung, aufgrund des fehlenden Liganden in der freien axialen Position, größer sein (Diederwinkel bis  $25^\circ$ ). Die dargestellten Acetat-Verbindungen sind am ehesten in der Lage die quadratisch-planare Anordnung infolge der Wechselwirkungen des zweiten Sauerstoff-Atoms der Acetat-Ionen mit dem Kupfer-Atom zu stabilisieren. Dabei liegt an der Phenanthrolin-Einheit eine fast planare Umgebung vor (Diederwinkel unter  $5^\circ$ ). An der Guanidin-Seite ist die tetraedrische Koordination am stärksten zur quadratisch-planaren Geometrie verzerrt (Diederwinkel  $20^\circ$ ). Der strukturelle Parameter  $\rho$  zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktion deutet in allen Komplexen aufgrund der Komplexbildung auf eine vollständige Delokalisierung der Doppelbindung hin.

Die vierkernigen Komplexe sind immer von der zentralen  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ -Einheit ausgehend symmetrisch aufgebaut, wodurch sich die Guanidin-Gruppen an den Außenseiten der jeweiligen Molekülstruktur befinden. Es konnte in allen Fällen keine Dimerisierung beobachtet werden, in der die zentrale Einheit von einer Phenanthrolin- und einer Guanidin-Seite umgeben ist. Weiterführend könnte mit diesen Bausteinen eine Kettenbildung und damit der Aufbau eines Koordinationspolymers erfolgen, das ebenfalls in allen Untersuchungen nicht auftritt. Dieser Aufbau lässt sich schon während der Bildung der Verbindung ausschließen, da in der Reaktion zuerst ausschließlich die Phenanthrolin-Einheit koordiniert wird bevor eine Bindung auf der Guanidin-Seite erfolgt (vgl. Kap. 5). Während der primären Koordination der Phenanthrolin-Donorfunktionen kann sich sofort aufgrund von energetischen Aspekten die zentrale  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ -Einheit zwischen den Phenanthrolin-Seiten von zwei Hybrid-Liganden ausbilden. Dieser energetische Vorteil verhindert somit einen asymmetrischen Aufbau des Zentrums der vierkernigen Komplexe. Das symmetrische Zentrum muss somit bereits in Lösung vorhanden sein. Damit wird auch direkt die andere Möglichkeit ein asymmetrisches Zentrum zu erhalten ausgeschlossen, da dazu im weiteren Verlauf die zentrale Einheit in Lösung wieder aufgebrochen werden müsste. Dazu müssen die verbrückenden Chlorid-Ionen durch die Lösungsmittel-Moleküle verdrängt werden. Diese Austausch-Reaktion kann jedoch nur mit einem Energiegewinn durch die Bildung eines stabileren Komplexes ablaufen, wozu die hier verwendeten Lösungsmittel nicht in der Lage sind. Somit ist der asymmetrische Aufbau der zentralen Einheit mit der Umgebung von einer Phenanthrolin- und einer Guanidin-Seite vollständig unmöglich.

## 5.4 Spektroskopische Untersuchungen

Die UV/Vis-spektroskopischen Messungen der Komplexe **K7** bis **K17** wurden bei Raumtemperatur an Lösungen mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durchgeführt. In **Tab. 5-14** sind die Ergebnisse der Messungen und die jeweils verwendeten Lösungsmittel aufgelistet.

Für die einzelnen Gruppen ähnlicher Verbindungen wird ein übereinstimmendes Verhalten beobachtet. Die Kupfer-Halogenid-Komplexe mit Phenanthrolin-Guanidin-Liganden (**K7** bis **K11**) zeigen vergleichbare Absorptionsmaxima zwischen 391 und 400, 292 und 299 und 229 und 256 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $10^4$  bis über  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu den Liganden sind diese Maxima, wie bei den mononuklearen Komplexen (vgl. Kap. 4.3), zu höheren Wellenlängen verschoben. Unter diesen Absorptionsbanden werden mehrere Elektronenanregungen zusammengefasst. Dabei sind die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden ebenso vorhanden, wie  $\text{N} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT- und  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Halogen-MLCT}$ -Absorptionsbanden, welche für die Rotverschiebung der Maxima verantwortlich sind. Zusätzlich liegen Banden mit sehr kleinen Extinktionskoeffizienten zwischen 645 und 680 nm vor, deren Anregung einem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergang entspricht. Die Acetat-Komplexe bestätigen dieses Verhalten mit Absorptionsmaxima bei ca. 763, 412 und 294 nm, die ebenfalls  $\text{N} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT-,  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können. Der Extinktionskoeffizient des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergangs nimmt unter Berücksichtigung der Ligandenabhängigkeit mit steigender Anzahl an Kupfer-Atomen zu. Während die Komplexe mit zwei Kupfer-Ionen Extinktionskoeffizienten zwischen 200 und  $1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  aufweisen, liegen die Werte für  $\epsilon$



**Abb. 5-21:** UV/Vis-Spektren von **K7** und **K10** (Vergrößerung der Banden des  $\text{Cu}(\text{II})$ -d-d-Übergangs).

bei vier Cu-Atomen bei 500 bis 2200  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die Liganden spielen dabei aber auch eine große Rolle, so sind die Extinktionskoeffizienten des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergangs der Acetat-Komplexe wesentlich geringer im Vergleich zu den Halogenid-Verbindungen. Exemplarisch sind in **Abb. 5-21** die UV/Vis-Spektren von **K7** und **K10** mit stark vergrößertem Ausschnitt des d-d-Übergangs dargestellt. In den Nickel- und Zink-Komplexen (**K15**, **K16** und **K17**) lässt sich die Rotverschiebung auch auf  $\text{N} \rightarrow \text{M}^{\text{II}}$ -LMCT- und  $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{Halogen}$ -MLCT-Übergänge zurückführen. Außerdem liegen wiederum  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $\text{n} \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden vor.

**Tab. 5-14:** UV/Vis-Daten der homonuklearen Komplexe **K7** bis **K17** (ohne Schultern).

Komplex	Lösungsmittel	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
<b>K7</b> PhenTMG CuCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	645, 395, 298	1240, 28340, 108510
<b>K8</b> PhenTEG CuCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	679, 395, 299, 235	1110, 21730, 71430, 56440
<b>K9</b> PhenDPG CuCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	679, 397, 299, 235	480, 9610, 33080, 25500
<b>K10</b> PhenDMEG CuCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	660, 391, 292, 256	1760, 9120, 38520, 28760
<b>K11</b> PhenTMG CuBr <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	680, 400, 297, 229	2240, 21550, 61870, 53860
<b>K12</b> PhenDion CuBr <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	753, 296	750, 2680, 9500
<b>K13</b> PhenTMG Cu(OAc) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	764, 412, 297, 235	220, 16860, 62890, 42150
<b>K14</b> PhenDMEG Cu(OAc) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	762, 412, 291	480, 15850, 64540
<b>K15</b> PhenTMG NiCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	371, 274	8160, 30410
<b>K16</b> PhenTMG ZnCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	396, 290, 234	12700, 36770, 22160
<b>K17</b> PhenDMEG ZnCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	390, 312, 290, 235	11230, 24520, 35070, 21940

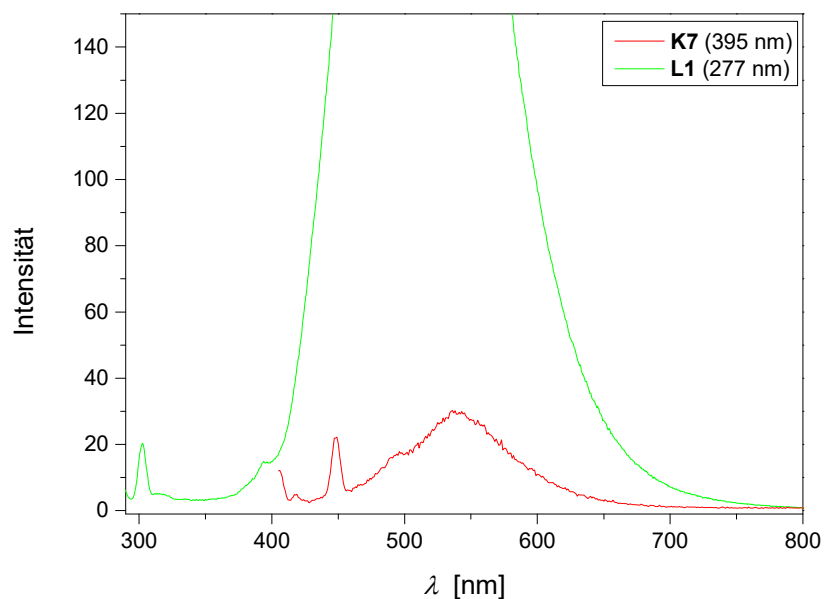


Abb. 5-22: Fluoreszenz-Spektrum von **K7** im Vergleich zu **L1** (Anregungswellenlänge angegeben).

Zusätzlich erfolgte eine Untersuchung der Emissionseigenschaften der homonuklearen Phenanthrolin-Guanidin-Komplexe, wobei die Lösungen der Verbindungen mit einer Konzentration von ca.  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  zunächst bei der Wellenlänge eines Absorptionsmaximums angeregt und darauf folgend das Fluoreszenz-Spektrum aufgenommen wurde. Die Komplexe **K8** bis **K11**, **K13** und **K15** zeigen keine Fluoreszenz nach Anregung bei verschiedenen Wellenlängen. **K7** (Abb. 5-22) und **K14** (Abb. 5-23) fluoreszieren sehr schwach im Vergleich zu den eingesetzten Liganden (**L1** bzw. **L4**). Dabei erfolgt eine Emission bei **K7** etwa bei der gleichen Wellenlänge (539 nm;  $\lambda_{Ex} = 395 \text{ nm}$ ), wie bei dem zugrundelie-

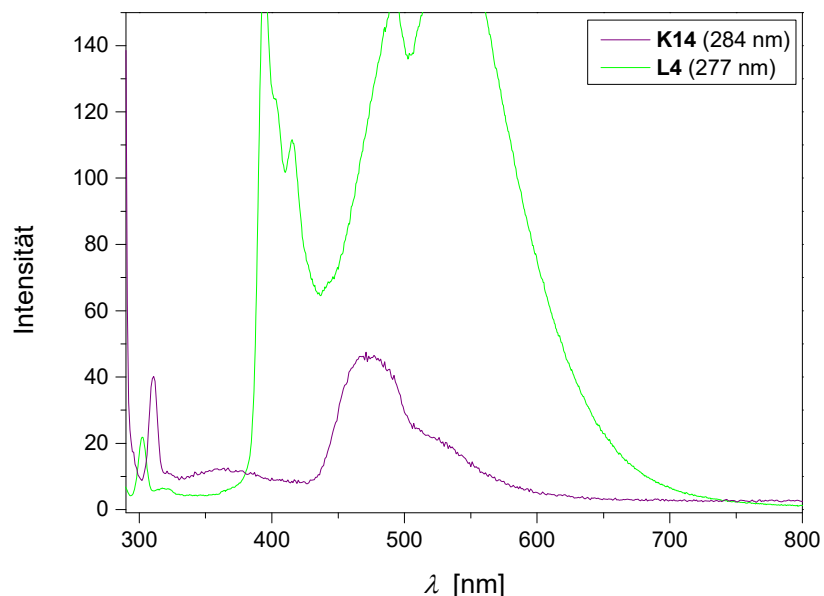
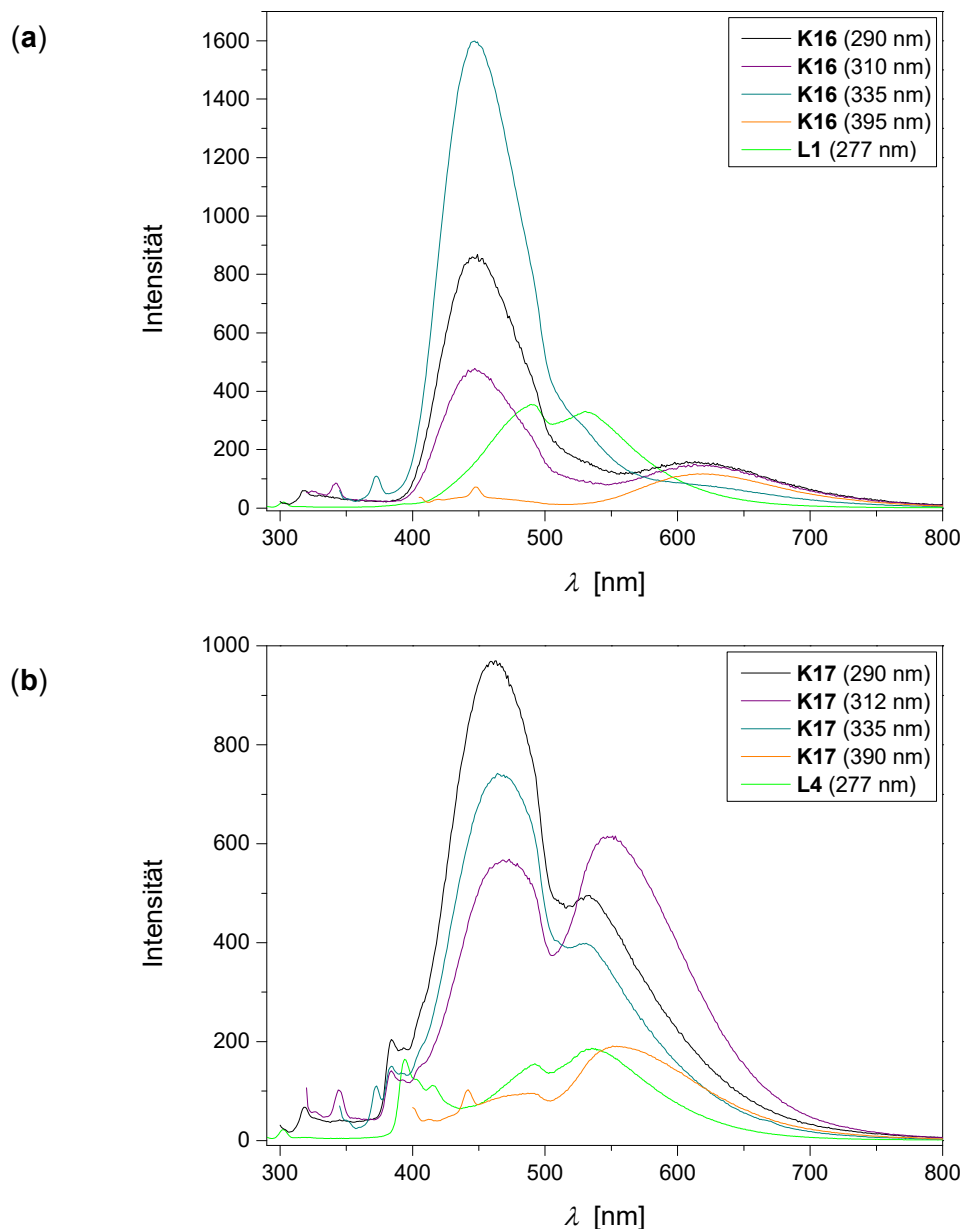


Abb. 5-23: Fluoreszenz-Spektrum von **K14** im Vergleich zu **L4** (Anregungswellenlänge angegeben).

genden reinen PhenTMG-Liganden (531 nm;  $\lambda_{Ex} = 277$  nm). Die Emission des Liganden bei 490 nm ist ebenfalls noch ansatzweise zu erkennen. Für **K14** liegen Fluoreszenz-Signale bei 534 und 473 nm ( $\lambda_{Ex} = 284$  nm) vor, so dass sich auch hierbei eine Übereinstimmung mit dem eingesetzten PhenDMEG-Liganden (394, 403, 416, 493, 535 nm;  $\lambda_{Ex} = 277$  nm) ergibt. Es sind jedoch auch einige der Banden des Liganden nicht mehr vorhanden. Das komplette Verschwinden oder die deutliche Reduzierung von Emissionen innerhalb der Komplexverbindungen im Vergleich zu den Liganden lässt sich auf das Fluoreszenz-Quenching zurückführen, welches ebenfalls bei Protonierung der Liganden (vgl. Kap. 3.7) und bei den einkernigen Komplexen (vgl. Kap. 4.3) vorliegt. In den einkernigen Verbindungen ist, im Gegensatz zu den hier dargestellten mehrkernigen Verbindungen, die Intensität der



**Abb. 5-24:** Fluoreszenz-Spektren von **K16** (a) und **K17** (b) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.

Emissionen jedoch höher. Dies kann damit erklärt werden, dass mehr Donorfunktionen besetzt sind, wodurch die Intensität verringert wird. Somit erfolgt die Fluoreszenz des reinen Liganden hauptsächlich aus Elektronenanregungen der Orbitale der Donorfunktionen, die im Falle der Komplexe durch die Koordinationsbindungen nicht mehr derartig angeregt werden können. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den vermessenen Komplex- und Liganden-Lösungen und die Änderung der Anregungswellenlänge kann aufgrund der enormen Abnahme der Emissionsintensität vernachlässigt werden. Dies gilt auch für die Zink-Verbindungen **K16** und **K17**, wobei die Intensität der Fluoreszenz jedoch stärker wird (**Abb. 5-24**). Infolge der vollständig besetzten d-Orbitale des Zink(II)-Ions müssen die N-Donorfunktionen des Liganden weniger Elektronendichte zum Aufbau der Bindung bereitstellen, so dass die Anregung der für die Fluoreszenz verantwortlichen Elektronen erfolgen kann. Zusätzlich werden die Elektronen des Zink durch die Koordinationsbindungen zum Liganden verschoben, wodurch die Emission verstärkt wird. Bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen nimmt die Intensität im Vergleich zum reinen Liganden unterschiedlich stark zu. Dabei zeigt **K16** bei einer Anregungswellenlänge von 335 nm die stärkste Fluoreszenz bei 446 nm. Diese ist schwächer bei 290 bzw. 310 nm und verschwindet bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm vollständig, wobei lediglich die Emission bei 618 nm erfolgt. Die Anregungen für die starke Fluoreszenz erfolgen somit bei Wellenlängen unterhalb von 390 nm. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt **K17** mit der stärksten Fluoreszenz bei 462 nm ( $\lambda_{Ex} = 290$  nm). Diese Bande verschwindet ebenfalls bei  $\lambda_{Ex} = 390$  nm, da sie auf Anregungen mit Wellenlängen mit höherer Energie beruht.

### 5.5 Magnetochemische Analyse mittels EVANS-Methode

Das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  und die Anzahl an ungepaarten Elektronen der homonuklearen Komplexe wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nach der EVANS-Methode (vgl. Kap. 8.2) bestimmt (**Tab. 5-15**).

Die Molekülstruktur von **K7** weist vier Kupfer(II)-Ionen ( $d^9$ ) auf, von denen jeweils zwei oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordiniert sind. Nach der Ligandenfeldtheorie wird für diese Koordinationsgeometrien jeweils ein ungepaartes Elektron erwartet. Somit sollten insgesamt in **K7** vier ungepaarte Elektronen vorliegen. Diese Annahme wird durch die Bestimmung des magnetischen Momentes in Lösung nicht bestätigt. Für **K7** werden mittels EVANS-Methode 3.13 ungepaarte Elektronen erhalten. Der Wert des magnetischen Momentes für die an der Phenanthrolin-Einheit gebundenen Cu(II)-Ionen ist erfahrungsgemäß (vgl. Kap. 4.4) etwas größer als der Erwartungswert eines ungepaarten Elektrons ( $\mu_{eff} = 1.73$ )<sup>[151]</sup>. Dabei sind Elektronen aufgrund der verzerrten Geometrie leicht von den Liganden zum zentr-



**Tab. 5-15:** Effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und Anzahl der ungepaarten Elektronen  $n$  von **K7** bis **K11** und **K13** bis **K15**.

	Verbindung	$\mu_{\text{eff}}$	$n$
<b>K7</b>	PhenTMG + CuCl <sub>2</sub>	4.01 ± 0.01	3.13 ± 0.01
<b>K8</b>	PhenTEG + CuCl <sub>2</sub>	2.94 ± 0.03	2.11 ± 0.03
<b>K9</b>	PhenDPG + CuCl <sub>2</sub>	2.75 ± 0.07	1.92 ± 0.07
<b>K10</b>	PhenDMEG + CuCl <sub>2</sub>	2.91 ± 0.02	2.08 ± 0.02
<b>K11</b>	PhenTMG + CuBr <sub>2</sub>	3.45 ± 0.03	2.59 ± 0.03
<b>K13</b>	PhenTMG + Cu(OAc) <sub>2</sub>	2.69 ± 0.05	1.87 ± 0.05
<b>K14</b>	PhenDMEG + Cu(OAc) <sub>2</sub>	3.30 ± 0.08	2.44 ± 0.07
<b>K15</b>	PhenTMG + NiCl <sub>2</sub>	3.49 ± 0.07	2.63 ± 0.07

alen Kupfer-Atom verschoben, so dass sich der resultierende Wert des magnetischen Moments von  $\mu_{\text{eff}} = 4.01$  durch die beiden an den Phenanthrolin-Einheiten gebundenen Kupfer-Atomen ergibt. Die Kupfer-Ionen der Guanidin-Seite leisten somit keinen Beitrag zum magnetischen Moment und weisen daher keine ungepaarten Elektronen auf. Der damit vorliegende Kupfer(I)-Charakter der Guanidin-gebundenen Kupfer-Atome lässt sich durch eine formale Reduktion des Kupfers durch den Redox-aktiven Liganden (vgl. Kap. 3.6) erklären, wie bereits von HIMMEL *et al.*<sup>[163]</sup> für Guanidin-Komplexe beschrieben wurde. Somit besteht keine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Kupfer-Atomen der zentralen Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Einheit, die dafür sorgen würde, dass diese Cu-Ionen keinen Beitrag zum magnetischen Moment leisten. Der ebenfalls mit dem PhenTMG-Liganden hergestellte Kupfer(II)-bromid-Komplex **K11** zeigt ein sehr ähnliches Verhalten, wobei 2.59 ungepaarte Elektronen erhalten werden. Aufgrund des Bromid-Liganden ist der Wert, wie bei den einkernigen Verbindungen (vgl. Kap. 4.4), etwas kleiner als bei **K7**. Für den ebenfalls vierkernigen Kupfer-Halogenid-Komplex mit Phen-DMEG-Liganden **K10** resultiert ein etwas geringerer Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.91$ , da eine quadratisch-pyramidale Struktur vorliegt. Dabei besitzen die beiden Phenanthrolin-gebundenen Kupfer-Atome nach der Ligandenfeldtheorie jeweils ein ungepaartes Elektron. Die Kupfer-Ionen der Guanidin-Seite weisen wiederum Kupfer(I)-Charakter auf. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen liegt nahe, dass **K8** und **K9** mit Werten von  $\mu_{\text{eff}} = 2.94$  bzw. 2.75 in Lösung abweichend von der Molekülstruktur ebenfalls Dimere bilden. Somit ergibt sich das magnetische Moment erneut aus den beiden an der

Phenanthrolin-Einheit gebundenen Kupfer-Atomen, die analog zu den vierkernigen Komplexen in Lösung über Chlorid-Ionen verbrückt sind. Der Acetat-Komplex **K13** zeigt keine Reduktion des Guanidin-gebundenen Kupfer(II)-Ions durch den Redox-aktiven Liganden, wodurch beide Kupfer-Atome paramagnetisch sind. Es liegt ein Wert von  $\mu_{eff} = 2.69$  vor, so dass 1.87 ungepaarte Elektronen nachgewiesen werden. Der Wert ist dabei etwas kleiner als die erwarteten zwei Elektronen aufgrund der verzerrten Geometrie und der damit einhergehenden Elektronenverschiebung von den Kupfer-Ionen zum Liganden. Für **K14** werden 2.44 ungepaarte Elektronen erhalten. Da die Struktur dieses Komplexes nicht abschließend geklärt ist (vgl. Kap. 5.1.2), kann der resultierende Wert nicht sinnvoll diskutiert werden. Wie für **K13** nachgewiesen, sollten die Guanidin-gebundenen Kupfer-Ionen je ein ungepaartes Elektron aufweisen. Zusätzlich wurde nach den Ergebnissen der anderen Analysemethoden ein Kupfer(II)-Ion während der Synthese reduziert oder ein Elektron liegt im zentralen  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -System delokalisiert vor, so dass der erwartete Wert von drei Elektronen unter Berücksichtigung von Elektronenverschiebungen und der verzerrten Geometrie nahezu erreicht wird.

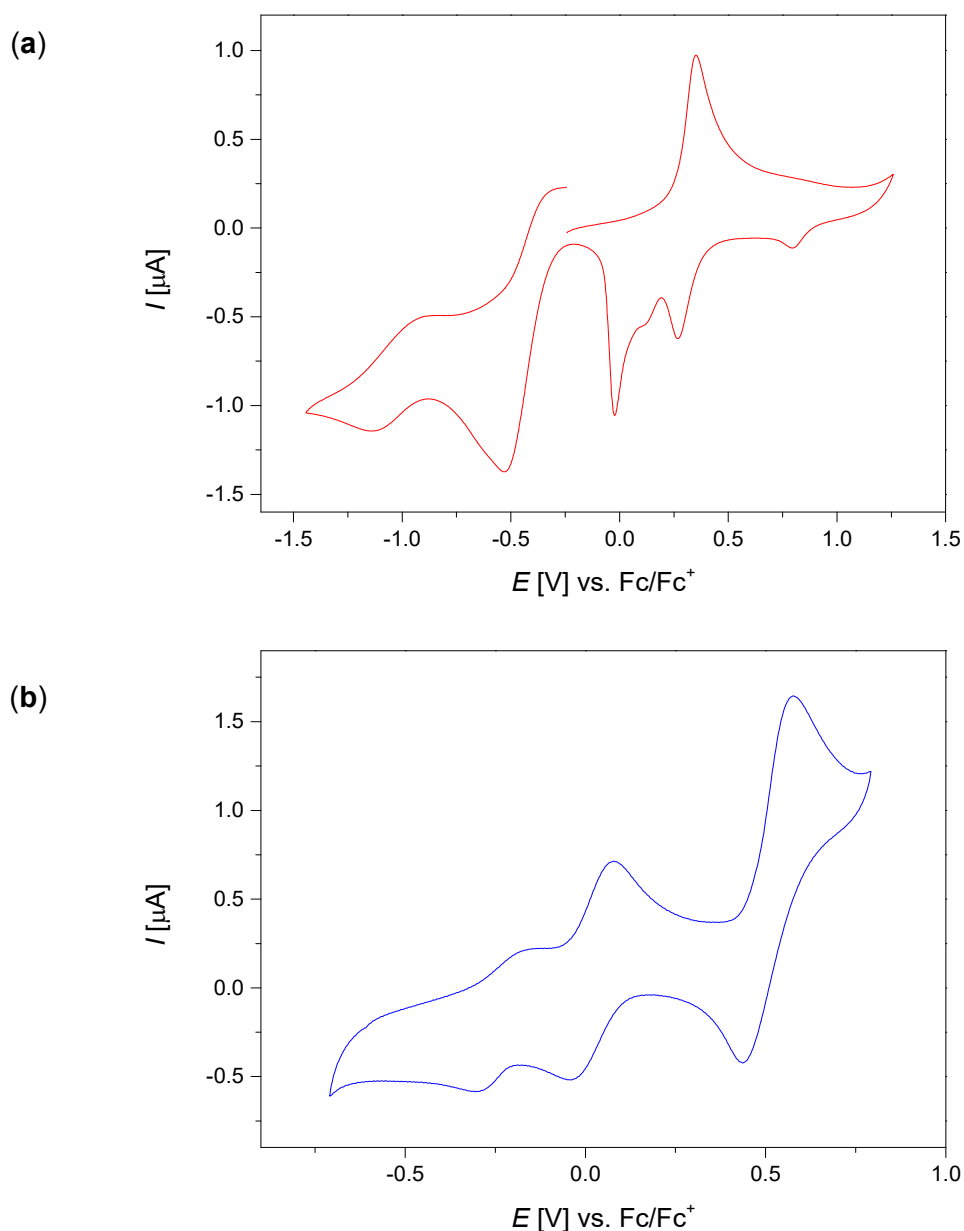
Der Nickel(II)-Komplex **K15** weist nach der EVANS-Methode 2.63 ungepaarte Elektronen auf. Nach der Ligandenfeldtheorie sollten pro tetraedrisch koordiniertem Nickel(II)-Ion zwei ungepaarte Elektronen vorhanden sein. Wie für die einkernigen Nickel-Verbindungen **K5** und **K6** bestätigt wurde (vgl. Kap. 4.4), liegen bei dem Phenanthrolin-gebundenen Nickel-Atom zwei ungepaarte Elektronen vor. Durch eine starke Verschiebung der Elektronen vom Nickel-Ion zum Liganden auf der Guanidin-Seite bzw. einer Oxidation des Liganden und damit verbundenen Reduktion des Nickel-Atoms, wie bei den Kupfer-Komplexen nachgewiesen wurde, reduziert sich der Beitrag der Guanidin-Seite drastisch. Somit resultiert für **K15** ein geringeres magnetisches Moment als erwartet.

## 5.6 Redox-Verhalten

Exemplarisch wurden elektrochemische Untersuchungen bei Raumtemperatur von **K7**, **K10** und **K11** in einer Dichlormethan-Lösung und von **K8**, **K9**, **K13** und **K15** bis **K17** in einer Acetonitril-Lösung mit einer Konzentration von 0.001 M durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) mit einer Konzentration von 0.1 M verwendet. Ferrocen diente als interner Standard.

**K7** zeigt eine reversible Oxidation bei  $E_{1/2} = 0.31$  V mit einem Abstand von 83 mV zwischen Oxidations- und Reduktionsspitzenpotential, die der Oxidation der Chlorid-Liganden zugeordnet werden kann (**Abb. 5-25, (a)**; vgl. Kap. 4.5). Aufgrund einer nahezu vollständigen Übereinstimmung mit dem Wert für  $\Delta E$  für Ferrocen von 78 mV kann von einem reversiblen

Übergang ausgegangen werden. Zusätzlich liegen im reduktiven Bereich mehrere irreversible Reduktionen bei 0.80, -0.02 und -0.53 V vor. Die Reduktion bei -0.53 V stellt ein sehr breites Signal dar, dessen Rückoxidation im oxidativen Bereich angedeutet wird. Diese Reduktion stimmt etwa mit der Lage der Reduktion des reinen PhenTMG-Liganden (vgl. Kap. 3.6) überein, so dass dieses Signal wahrscheinlich die Reduktion des Liganden repräsentiert. Die reversible Oxidation der reinen Liganden kann in diesem Fall nicht mehr vorliegen, da eine Elektronenverschiebung vom Liganden zum Kupfer-Atom durch die Komplexbildung bereits stattgefunden hat, wie durch die magnetochemischen Messungen nachgewiesen wurde (vgl. Kap. 5.5). Der scharfe Stromanstieg bei -0.02 V deutet auf Ablagerungen, die durch die Elektrodenreaktionen gebildet werden, auf der Elektrode hin.

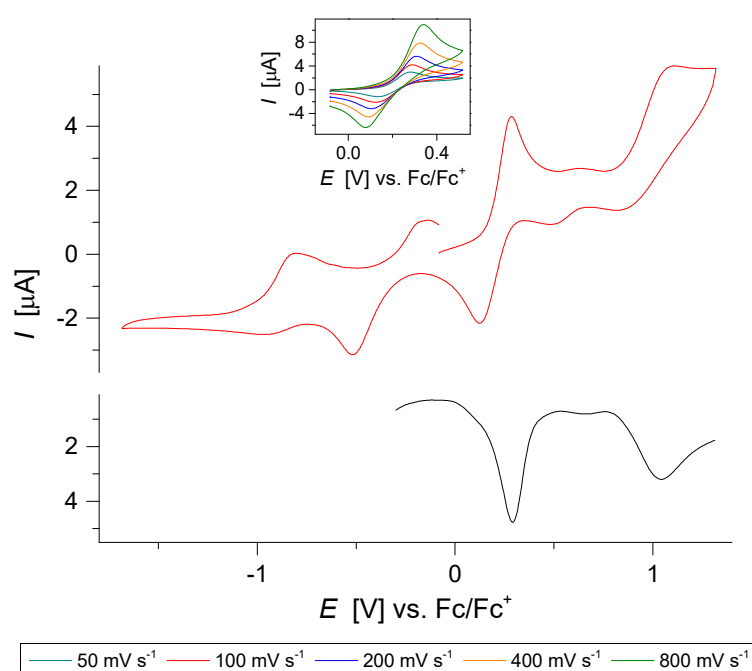


**Abb. 5-25:** Cyclovoltammogramme von **K7** (a) und **K10** (b) in Dichlormethan bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Für **K11** ist die quasi-reversible Reduktion des PhenTMG-Liganden ebenfalls zu beobachten. Diese liegt bei  $E_{1/2} = -0.31$  V mit  $\Delta E = 112$  mV, wobei  $\Delta E$  für Ferrocen in diesem Fall 83 mV beträgt. Weitere irreversible Reaktionen erfolgen bei -0.75, 0.39 (Bromid) und 0.57 V im oxidativen Bereich und 0.80 V im reduktiven Bereich. Bei -0.06 V liegt ebenfalls ein scharfer Stromanstieg vor. Eine reversible Elektrodenreaktion ist nicht vorhanden.

Der Kupfer-chlorid-Komplex mit PhenDMEG-Liganden **K10** zeigt drei quasi-reversible Redox-Vorgänge bei -0.21, 0.02 und 0.51 V (**Abb. 5-25, (b)**). Die Abstände zwischen Oxidations- und Reduktionsspitzenpotential betragen bei den einzelnen Reaktionen 180, 118 und 139 mV im Vergleich zu einem Wert von 96 mV für Ferrocen. Der Vorgang mit dem größten Strom bei 0.51 V kann der Oxidation der Chlorid-Liganden zugeordnet werden. Das Signal bei 0.02 V ist die Reduktion bzw. Oxidation des PhenDMEG-Liganden, welche sehr nah an der Reversibilität liegt ( $\Delta E = 118$  mV).

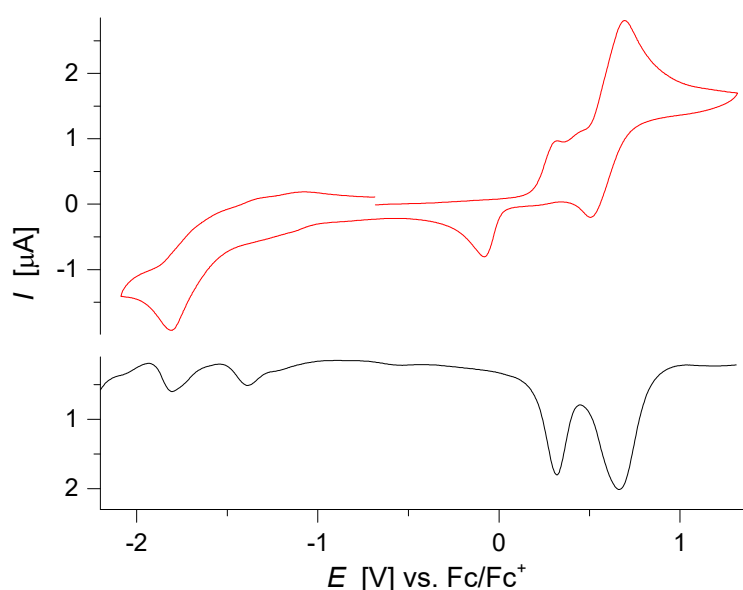
Die zweikernigen Kupfer-Komplexe **K8** und **K9** weisen im Vergleich zu den vierkernigen Komplexen ein sehr ähnliches Verhalten auf. Der Redox-Prozess der Chlorid-Liganden von **K8** liegt bei  $E_{1/2} = 0.20$  V ( $\Delta E = 161$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = 0.29$  V) und ist bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten quasi-reversibel (**Abb. 5-26**). Ein weiterer quasi-reversibler dem Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>III</sup>-Übergang zuzuordnender Vorgang ist bei  $E_{1/2} = 0.96$  V ( $\Delta E = 303$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = 1.04$  V) zu beobachten. Zusätzlich liegt eine Reduktion bei -0.52 V und eine Oxidation bei -0.80 V vor ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>).



**Abb. 5-26:** Cyclovoltammogramm (rot) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von **K8** und Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des quasi-reversiblen Übergangs bei 0.20 V (Ausschnitt) in Acetonitril bei 25 °C.

Der quasi-reversible Redox-Prozess der Chlorid-Liganden von **K9** liegt bei  $E_{1/2} = 0.22$  V ( $\Delta E = 166$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>)) und der Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>III</sup>-Übergang bei  $E_{1/2} = 0.90$  V ( $\Delta E = 249$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>)). Die zusätzliche Reduktion bzw. Oxidation erfolgen bei -0.51 bzw. -0.73 V ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>).

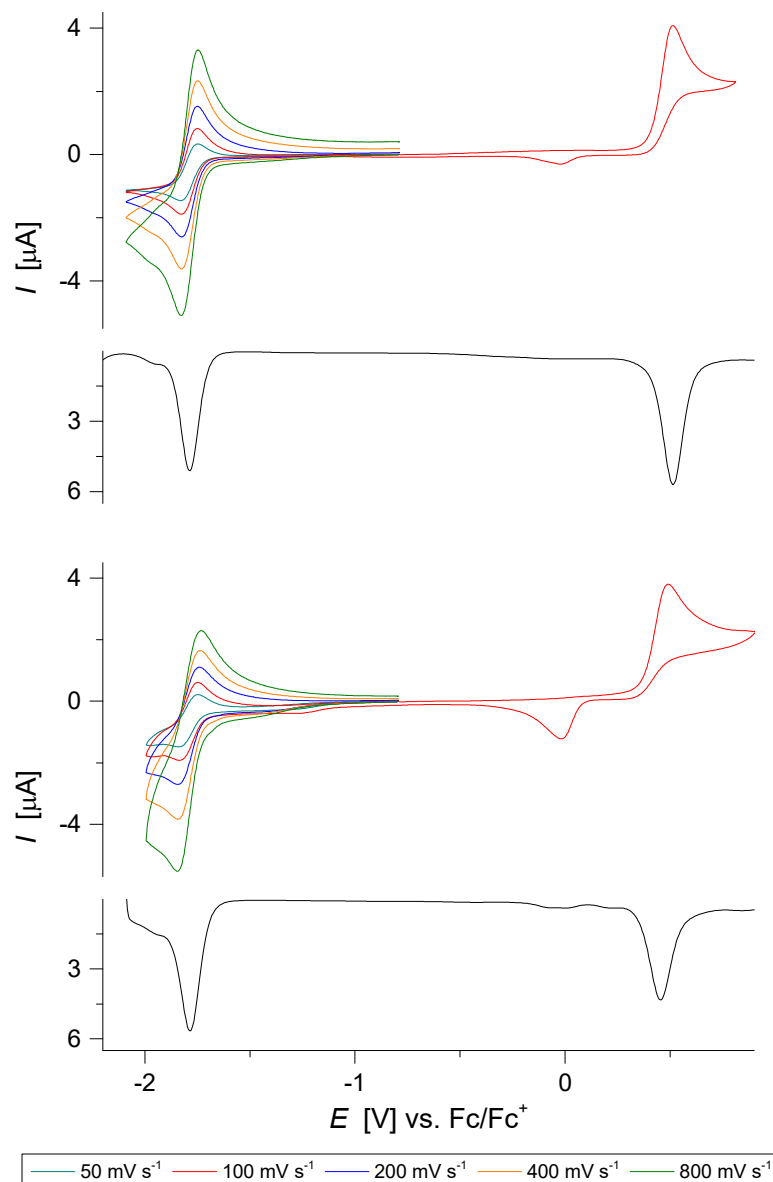
Der Kupfer-Acetat-Komplex **K13** zeigt ein vollständig irreversibles Verhalten mit Oxidationen bei 0.36, -0.67 und -2.12 V und Reduktionen bei -0.09, -1.82, -2.12 und -2.26 V ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>). In diesem Fall kann die Oxidation bei 0.36 V vermutlich dem Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>III</sup>-Übergang zugeordnet werden. Das Signal bei -0.09 V entspricht aufgrund der Lage der Reduktion des PhenTMG-Liganden. Eine weitere Zuordnung ist hingegen nicht möglich.



**Abb. 5-27:** Cyclovoltammogramm (rot,  $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von **K15** in Acetonitril bei 25 °C.

Für den zweikernigen Nickel(II)-Komplex **K15** sind im Cyclovoltammogramm zwei quasi-reversible Redox-Prozesse bei 0.12 ( $\Delta E = 402$  mV) und 0.60 V ( $\Delta E = 188$  mV) zu beobachten (**Abb. 5-27**), die dem PhenTMG-Liganden bzw. den Chlorid-Liganden zugeordnet werden können. Außerdem erfolgt bei -1.81 V eine irreversible Reduktion. Im Square-Wave-Voltammogramm liegen die quasi-reversiblen Vorgänge der Liganden bei 0.32 und 0.67 V. Der irreversible Prozess ist bei -1.80 V zu erkennen. Zusätzlich ist bei -1.39 V im Square-Wave-Voltammogramm ein weiterer irreversibler Vorgang vorhanden, der im Cyclovoltammogramm nicht vorliegt.

Die Zink-Komplexe **K16** und **K17** zeigen einen reversiblen Redox-Prozess im negativen Potentialbereich und je einen irreversiblen Oxidations bzw. Reduktionsvorgang im positiven Potentialbereich (**Abb. 5-28**). Während der irreversible Oxidationsübergang von **K16** bei



**Abb. 5-28:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramme von **K16** (oben) und **K17** (unten) in Acetonitril bei 25 °C.

$E_{ox} = 0.51$  V ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>,  $E_{SW} = 0.51$  V) liegt, erfolgt er bei **K17** bei  $E_{ox} = 0.49$  V ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>,  $E_{SW} = 0.45$  V). Dieser Prozess repräsentiert die Oxidation der Chlorid-Liganden. Die irreversible Reduktion von **K16** bzw. **K17** bei  $-0.02$  V ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>) kann auch in diesen Fällen auf die Phenanthrolin-Guanidin-Liganden zurückgeführt werden. Die reversiblen Redox-Vorgänge laufen bei  $E_{1/2} = -1.79$  V ( $\Delta E = 75$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -1.79$  V) für **K16** und  $E_{1/2} = -1.79$  V ( $\Delta E = 85$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -1.79$  V) für **K17** ab. Im Vergleich mit dem Wert für  $\Delta E$  für Ferrocen von 73 bzw. 78 mV kann von einem vollständig reversiblen Redox-Prozess aufgegangen werden. Dieser Vorgang könnte eine Reduktion der Zink-Ionen beschreiben.

## 5.7 Vergleich mit literaturbekannten Komplexen

Während die ungewöhnliche Koordination mit einer  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Einheit zwischen zwei Phenanthrolinen in der Literatur wenig bekannt ist, existieren gar keine Komplexe mit Bromid-Brücken. Im einfachsten Fall sind zwei Kupfer-Phenanthrolin-Einheiten über zwei  $\mu_2$ -Chloride miteinander verbrückt, wobei zusätzlich an den Kupfer-Atomen jeweils ein terminales Chlorid-Ion gebunden ist.<sup>[164]</sup> Vergleichbar mit **K10** liegt eine verzerrte quadratische Ebene vor, aus der das terminale Chlorid-Atom mit einem Winkel von ca.  $14^\circ$  abweicht. Erweiterte Phenanthrolin-Liganden, ähnlich dem hier vorgestellten Phenanthrolin-Guanidin-Hybrid, bilden ebenfalls über Chlorid-Ionen verbrückte Strukturen aus, dessen Kupfer-Ionen verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben sind.<sup>[165]</sup> Zu **K12** liegt eine isotype Struktur vor, die anstatt der Bromid-Ionen Chloride enthält.<sup>[157b, 166]</sup> Dabei ist der Cu-Cu-Abstand aufgrund der kleineren Chlorid-Ionen mit  $3.34 \text{ \AA}$  etwas kürzer als in **K12** ( $3.691 \text{ \AA}$ , vgl. Kap. 5.1.2). Eine zum Oktaeder erweiterte Geometrie mit zusätzlichen Chlor-Liganden (z.B. Chlorid-Ionen oder Dichlormethan-Moleküle) ist nicht literaturbekannt.

Oktaedrische Geometrien, die keine verbrückten Strukturen ausbilden, mit zwei Phenanthrolin-N-Donoreinheiten und vier Chlor-Liganden liegen bisher nicht vor. Komplexe ohne Verbrückung mit einer Phenanthrolin-Einheit und zwei Chlorid-Liganden am Kupfer-Ion bilden eine tetraedrische Geometrie aus, welche teilweise etwas vom ideal-typischen Winkel zwischen den N-Cu-N- und Cl-Cu-Cl-Ebenen von  $90^\circ$  abweichen.<sup>[167]</sup>

Umsetzungen von erweiterten Phenanthrolin-Liganden mit Nickel(II)-<sup>[168]</sup> oder Zink(II)-chloriden<sup>[169]</sup> ergeben ebenfalls vollkommen tetraedrische Koordinationsgeometrien. Nickel(II)-Ionen bilden aber auch dimere Strukturen mit zwei verbrückenden Chlorid-Ionen aus, welche analog zu den hier dargestellten Verbindungen mit  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ -Einheit aufgebaut sind ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$ ). Die terminalen Chlorid-Ionen befinden sich dabei jedoch in den axialen Positionen.<sup>[168b, 170]</sup>

Terminale Koordinationen von Acetat-Ionen an Phenanthrolin-gebundene Kupfer-Atome sind in der Literatur nur selten beschrieben.<sup>[171]</sup> Über Acetat miteinander verbrückte Kupfer-Ionen kommen dahingegen wesentlich öfter vor.<sup>[172]</sup>

Die Koordination eines Kupfer(II)-Ions von zwei miteinander verknüpften Guanidin-Funktionen ist weit verbreitet (vgl. Kap. 1.7.5). Verglichen mit den hier dargestellten Komplexen werden die Kupfer-Atome ausgehend von  $\text{CuCl}_2$ <sup>[65a, 102b, 109c, 173]</sup> und  $\text{CuBr}_2$ <sup>[102b, 108a, 174]</sup> in einer tetraedrischen oder in Richtung der quadratisch-planaren, verzerrt tetraedrischen Geometrie gebunden. Im Fall eines Bis-(Tetramethylguanidin)-Phenyl- $\text{CuCl}_2$ -Komplexes

liegen dabei Längen von 1.976(2) Å (av) der Cu-N<sub>Gua</sub>-Bindung und 2.241(1) Å (av) der Cu-Cl-Bindung vor,<sup>[102b]</sup> die mit den Werten von **K7** übereinstimmen (1.978(4) Å bzw. 2.2265(16) Å, vgl. Kap. 5.1.2). Der dazu äquivalente Komplex mit Bromid-Liganden zeigt minimal längere Bindungen zu den Halogenid-Ionen (2.371(1) Å).<sup>[102b]</sup> Dieses Verhalten wird ebenfalls bei dem hier vorgestellten Komplex **K11** beobachtet (2.3623(1) Å).

Literaturbekannte Kupfer(II)-Komplexe mit einer Koordination von zwei miteinander verknüpften Guanidin-Funktionen und zwei Acetat-Liganden bilden eine stark verzerrte tetraedrische oder quadratisch-planare Geometrie, wie **K13** und **K14**, aus.<sup>[108a, 174b]</sup> Die durchschnittlichen Bindungslängen stimmen mit Werten von 1.956(2) (Cu-N<sub>Gua</sub>) und 1.962(2) Å (Cu-O)<sup>[174b]</sup> mit den Daten von **K13** überein (1.978(6) bzw. 1.969(5) Å, vgl. Kap. 5.1.2).

Guanidin-Komplexe mit NiCl<sub>2</sub>-Einheiten sind ebenfalls sehr häufig beschrieben.<sup>[93a, 108c, 109c, 175]</sup> Wie bei **K15**, ist die Koordinationsgeometrie in diesen Verbindungen immer nahezu ideal tetraedrisch. In einem Bis-(Tetramethylguanidin)-Phenyl-NiCl<sub>2</sub>-Komplex betragen die mittleren Bindungslängen beispielsweise 1.997(4) Å (Ni-N<sub>Gua</sub>) und 2.2492(15) Å (Ni-Cl)<sup>[93a]</sup> (**K15**: 2.065(5) bzw. 2.236(3) Å, vgl. Kap. 5.1.2).

Übereinstimmend mit der tetraedrischen Geometrie von **K16** und **K17** bilden auch die literaturbekannten Bis-Guanidin-ZnCl<sub>2</sub>-Komplexe<sup>[64b, 77, 89b, 93b, 96d, 101c, 101d, 108e, 109c, 173b, 176]</sup> diese Geometrie aus. Der Bis-(Dimethylethylenguanidin)-Phenyl-ZnCl<sub>2</sub>-Vergleichskomplex<sup>[93b]</sup> weist mit **K17** (2.043(4) Å (Zn-N<sub>Gua</sub>) und 2.225(3) Å (av) (Zn-Cl)) vergleichbare Bindungslängen im Durchschnitt von 2.033 Å (Zn-N<sub>Gua</sub>) und 2.238 Å (Zn-Cl) auf.

Insgesamt sind die Koordinationsgeometrien der einzelnen Metall-Ionen der dargestellten Verbindungen **K7** bis **K17** somit im Wesentlichen in der Literatur etabliert. Homonukleare Komplexe mit Stickstoff-Donorliganden, die Guanidin-Donorgruppen auf gegenüberliegenden Seiten besitzen, sind vor allem von HIMMEL *et al.*<sup>[77, 108a, 108e, 173a, 173b, 174b, 174c, 175, 176b]</sup> beschrieben. Komplexe mit Liganden, welche dabei zwei unterschiedliche Donorfunktionen auf gegenüberliegenden Seiten aufweisen, wie die hier eingesetzten Phenanthrolin-Guanidin-Hybride, sind bisher völlig unbekannt. Daher sind die hier beschriebenen Verbindungen eine neue Klasse der Guanidin-Komplexe mit zusätzlicher Phenanthrolin-Donoreinheit. Die dabei erhaltenen vierkernigen Kupfer(II)-Komplexe mit zentraler Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Einheit stellen eine Erweiterung zu den bislang bekannten reinen Phenanthrolin-Komplexen mit diesem verbrücktem Zentrum dar. Durch die zusätzliche Guanidin-Einheit am Phenanthrolin-Grundgerüst wird eine neuartige Gruppe dieser dimeren Komplexe erschaffen.



## 6 Aufbau von Elektronentransfersystemen

### 6.1 Die optisch anregbare Variante Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua

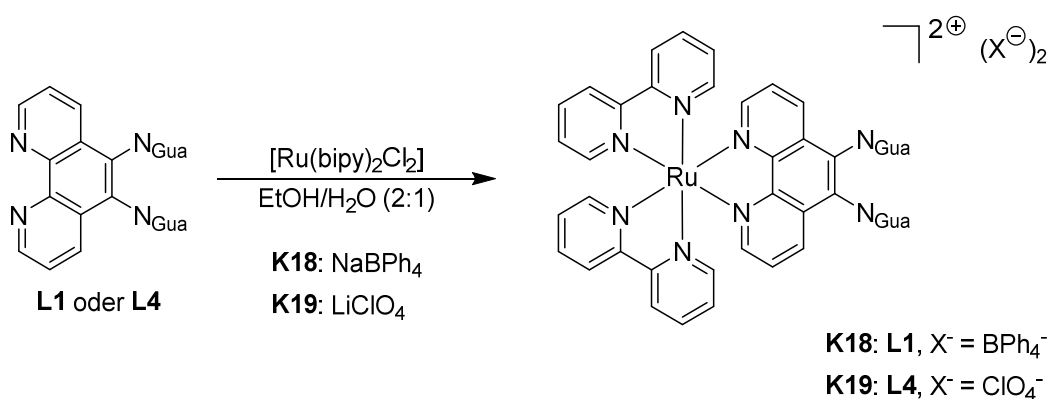
#### 6.1.1 Synthetische Aspekte

Für einen intramolekularen Elektronentransfer muss der Elektronendonator mit dem -akzeptor über den Phenanthrolin-Guanidin-Linker verknüpft werden (vgl. Kap. 1.6.2). Sowohl Donor als auch Akzeptor werden durch am Linker koordinierende Metall-Ionen und deren Liganden-Umgebung repräsentiert.

Der gezielte Aufbau dieser Elektronentransfersysteme wird über eine mehrstufige Syntheseroute erreicht. Aufgrund der beiden räumlich voneinander getrennten Stickstoff-Donor-Einheiten mit unterschiedlichen Affinitäten zur Koordination von Metall-Ionen erfolgt eine Bindung eines Metalls in Abhängigkeit von der eingesetzten Stöchiometrie. In einem äquimolaren Ansatz wird zunächst die Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden vorrangig durch ein Metall-Atom koordiniert, wie durch die Synthese von einkernigen Metall-Komplexen nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 4). Da dabei jedoch zwei Phenanthroline an das jeweilige Metall-Ion gebunden werden, muss bei der Darstellung der heterobimetallischen Systeme ein Precursor-Komplex eingesetzt werden, der ausreichend Liganden mit stabilen Ligand-Metall-Bindungen aufweist. Damit wird erreicht, dass ausschließlich ein Linker-Molekül koordiniert wird. Im zweiten Schritt kann dann ein anderes Metall-Atom auf der Guanidin-Seite gebunden werden. Dass diese Koordination möglich ist, konnte durch die Synthese von mehreren homometallischen Übergangsmetall-Komplexen belegt werden (vgl. Kap. 5). Um die teilweise in diesem Zusammenhang erfolgende Dimerisierung auf der Phenanthrolin-Seite zu vermeiden, sollte ebenfalls ein Precursor-Komplex mit stabilen Ligand-Metall-Bindungen verwendet werden. Dabei sind Liganden mit zusätzlichen Donorfunktionen oder überbrückende Atome bzw. Moleküle, wie Halogenide oder Acetat, sehr unvorteilhaft.

Des Weiteren werden an das Precursor-System besondere Anforderungen gestellt, die für einen erfolgreichen Elektronentransfer erfüllt werden müssen. Die optische Anregbarkeit steht dabei im Vordergrund. Das bereits vorgestellte Ruthenium(II)-Bipyridin-System [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> erfüllt diese Voraussetzungen besonders gut (vgl. Kap. 1.6.2).<sup>[40]</sup> Es kann durch geeignete Photonen angeregt werden und dann aus diesem Zustand ein Elektron

über den Linker auf den Elektronenakzeptor übertragen. Zur Verknüpfung mit dem Linker muss jedoch ein gebundenes Bipyridin-Molekül gegen die Phenanthrolin-Einheit der Hybrid-Liganden ausgetauscht werden. Dazu wird Dichloro-bis-(2,2')-Bipyridin-Ruthenium(II)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  als Precursor-Komplex eingesetzt, da die beiden Chlorid-Ionen wesentlich einfacher als ein Bipyridin durch die Phenanthrolin-Einheit zu substituieren sind. Diese Vorstufe wurde zuvor aus  $\text{RuCl}_3$  hergestellt.<sup>[177]</sup> Zusätzlich wird durch die Bipyridine am Ruthenium-Atom jegliche Dimerisierung oder Mehrfachkoordination der Phenanthrolin-Guanidin-Liganden vermieden.

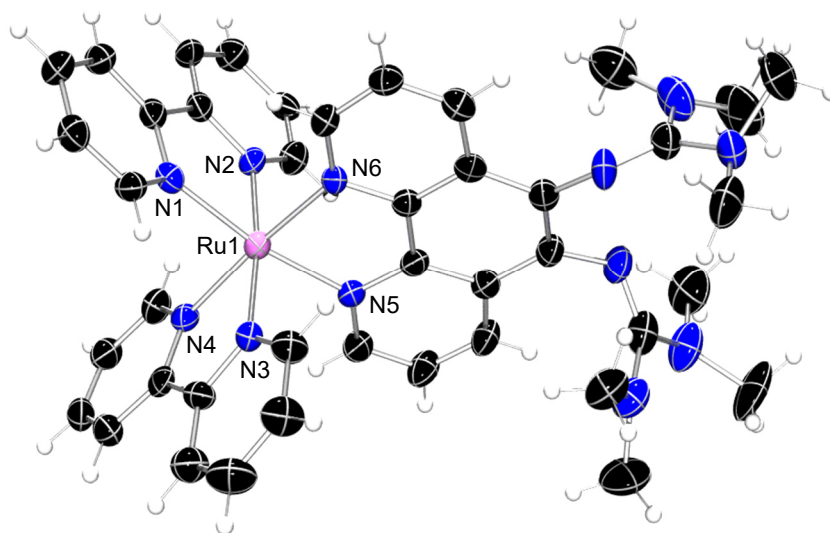


**Abb. 6-1:** Synthese der Ruthenium(II)-Verbindungen **K18** und **K19**.

Der  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ -Precursor wird zur Verknüpfung mit dem Phenanthrolin-Guanidin-Liganden im äquimolaren Verhältnis mit diesem umgesetzt (**Abb. 6-1**), um eine Koordination auf der Guanidin-Seite zu vermeiden. Exemplarisch wurden der PhenTMG- **L1** und PhenDMEG-Ligand **L4** zur Synthese eingesetzt, die unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen erfolgt und zu guten Ausbeuten führt. Dazu wird der jeweilige Ligand in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (2:1) vorgelegt und mit  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  versetzt, wobei eine sofortige Farbänderung der Lösung nach dunkelviolet zu beobachten ist, welche jedoch auf dem nicht reagierten Precursor beruht. Das Produkt ist erst nach Rühren der Reaktionslösung unter Rückfluss über Nacht an einer dunkelroten Verfärbung der Lösung zu erkennen. Nach Austausch der Chlorid-Gegenionen durch Tetraphenylborat bzw. Perchlorat kann ein orange-roter Feststoff ausgefällt werden. Eine über Aluminiumoxid durchgeführte präparative Dünnschichtchromatographie oder Säulenchromatographie zur Abtrennung von Verunreinigungen und nicht umgesetzten Edukt führt zu den einkernigen Ruthenium-Komplexen **K18** (PhenTMG) und **K19** (PhenDMEG) (**Abb. 6-1**). Beide Verbindungen wurden bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC<sup>[127]</sup> synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert. Die gewünschte Koordination der Phenanthrolin-Einheit am Ruthenium-Ion und der damit gelungene Aufbau des Elektronendonors konnte dabei erfolgreich erreicht werden.

### 6.1.2 Kristallstrukturen

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung von **K18** konnten innerhalb von zwei Wochen zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Kristalle von **K19** resultierten nach wenigen Tagen durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Dichlormethan-Lösung.



**Abb. 6-2:** Molekülstruktur von **K18** im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

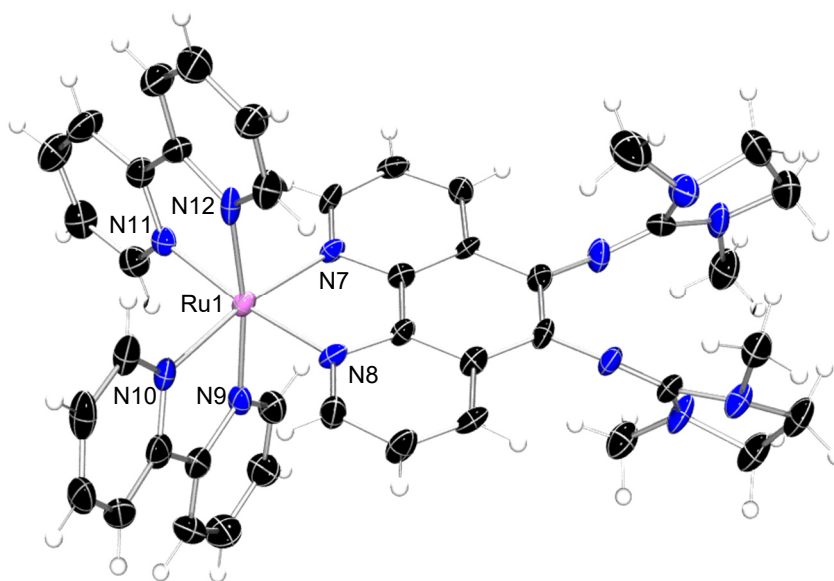
**K18** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P3_121$  mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es liegt ein einkerniger Ruthenium(II)-Komplex vor, wobei das zentrale Ru-Ion (Ru1) von zwei Bipyridin-Liganden und von der Phenanthrolin-Einheit eines Hybrid-Liganden koordiniert wird (**Abb. 6-2**). Dabei ist die Koordinationsgeometrie oktaedrisch mit sechs N-Donorfunktionen (N1 bis N6). Als Gegenionen sind zwei Tetraphenylborat-Anionen vorhanden. Zusätzlich sind innerhalb der Zelle Acetonitril- und Diethylether-Moleküle enthalten. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 6-1** und **Tab. 6-2** zusammengefasst. Während die Bindungslängen zwischen dem Ruthenium-Ion und den Phenanthrolin-Stickstoff-Atomen im Mittel 2.055(4) Å betragen, sind die Bindungen zu den Bipyridin-Stickstoffen im Durchschnitt 2.060(4) Å lang. Somit sind zwischen den Bindungslängen zu den verschiedenen Liganden keine Unterschiede zu erkennen. Der gemittelte Bindungswinkel von 90.1° zwischen den axialen und äquatorialen Stickstoff-Atomen und innerhalb der äquatorialen Ebene stimmt mit dem ideal-typischen Wert für oktaedrische Anordnungen von 90° überein. Die Stauchung der N1-Ru1-N2-, N3-Ru1-N4- und N5-Ru1-N6-Winkel wird durch den Bisswinkel des Phenanthrolin- bzw. der Bipyridin-Liganden hervorgerufen, wobei die  $N_{\text{bipy}}\text{-Ru1-}N_{\text{bipy}}$ -Winkel ca. 2° kleiner sind als der  $N_{\text{Phen}}\text{-Ru1-}N_{\text{Phen}}$ -Winkel. Entlang der Achsen zeigen sich Winkel von 172.6° im Mittel. Zwischen den Bipyridin-Ebenen N1-Ru1-N2 bzw. N3-Ru1-N4 und der Phenanthrolin-Ebene N5-Ru1-N6 liegen Diederwinkel von 89.3 bzw. 88.1° vor.

Insgesamt besteht somit eine leichte Verzerrung der oktaedrischen Geometrie. Der strukturelle Parameter  $\rho$  zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktion deutet mit einem Wert von  $\rho = 0.92$  (**Tab. 6-1**) auf lokalisierte Doppelbindungen hin. Dabei werden die Guanidin-Funktionen durch die Koordination nicht beeinflusst.

**Tab. 6-1:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K18** und **K19**.

	<b>K18</b> PhenTMG	<b>K19</b> PhenDMEG
Ru1-N <sub>Phen</sub> (av)	2.055(4)	2.055(3)
Ru1-N <sub>Bipy</sub> (av)	2.060(4)	2.045(4)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.275(7)	1.290(5)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.380(7)	1.375(5)
$\rho$	0.92	0.94

Für **K19** wird ebenfalls ein oktaedrisch koordinierter einkerniger Ruthenium(II)-Komplex mit zwei Bipyridin- und einem PhenDMEG-Hybrid-Liganden erhalten (**Abb. 6-3**). Außerdem liegen zwei Perchlorat-Anionen als Gegenionen und zwei Dichlormethan-Moleküle vor. Die Kristallisation erfolgt triklin in der Raumgruppe *P1* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 6-1** und **Tab. 6-2** zusammengefasst.



**Abb. 6-3:** Molekülstruktur von **K19** im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tab. 6-2: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K18** und **K19**.

<b>K18</b>		<b>K19</b>	
N1-Ru1-N2	78.63(15)	N7-Ru1-N8	80.10(14)
N3-Ru1-N4	78.98(16)	N9-Ru1-N10	79.31(15)
N5-Ru1-N6	80.52(15)	N11-Ru1-N12	79.02(15)
N1-Ru1-N3	97.91(15)	N7-Ru1-N9	96.10(14)
N1-Ru1-N4	90.03(15)	N7-Ru1-N11	94.97(13)
N1-Ru1-N6	92.61(14)	N7-Ru1-N12	91.19(14)
N2-Ru1-N4	94.66(16)	N8-Ru1-N10	91.67(14)
N2-Ru1-N6	90.95(15)	N10-Ru1-N11	93.55(13)
N3-Ru1-N6	95.50(16)	N10-Ru1-N12	94.08(15)
N2-Ru1-N5	95.28(16)	N8-Ru1-N9	89.18(14)
N3-Ru1-N5	88.87(16)	N8-Ru1-N12	96.54(14)
N4-Ru1-N5	97.38(15)	N9-Ru1-N11	95.80(15)
N1-Ru1-N5	170.81(15)	N7-Ru1-N10	170.69(14)
N2-Ru1-N3	172.83(17)	N8-Ru1-N11	173.37(15)
N4-Ru1-N6	174.17(16)	N9-Ru1-N12	171.42(14)

Im Vergleich zu **K18** sind die Bindungslängen von **K19** vom zentralen Ruthenium-Atom (Ru1) zu den N-Donorfunktionen der Bipyridin-Liganden (N9 bis N12) etwas kleiner (2.045 Å (av)). Die Bindungen zu den N-Donorfunktionen der Phenanthrolin-Einheit (N7 und N8) sind dagegen im Mittel exakt gleich lang (2.055 Å). Dennoch sind auch hier diese minimalen Unterschiede zwischen den Bindungslängen zu den verschiedenen Liganden nicht relevant. Wiederum stimmt der mittlere Bindungswinkel mit 90.1° mit dem ideal-typischen Wert für oktaedrische Anordnungen von 90° überein. Der Bisswinkel des Phenanthrolin- bzw. der Bipyridin-Liganden ist erneut für die Stauchung der N7-Ru1-N8-, N9-Ru1-N10- und N11-Ru1-N12-Winkel verantwortlich. Im Fall von **K19** sind die  $N_{\text{bipy}}\text{-Ru1-}N_{\text{bipy}}$ -Winkel etwa 1° kleiner als der  $N_{\text{phen}}\text{-Ru1-}N_{\text{phen}}$ -Winkel. Die Winkel entlang der Achsen betragen im Durchschnitt 171.8°. Die Diederwinkel zwischen den Bipyridin-Ebenen N9-Ru1-N10 bzw.

N11-Ru1-N12 und der Phenanthrolin-Ebene N7-Ru1-N8 sind 89.0 und 89.4° groß. Somit liegt auch in **K19** eine leicht verzerrte oktaedrische Geometrie vor, deren Parameter mit **K18** vergleichbar sind. Mit einem Wert von  $\rho = 0.94$  (Tab. 6-1) ergeben sich für die Guanidin-Funktionen durch die Koordination ebenfalls keine Auswirkungen. Innerhalb der Guanidin-Funktion sind die Doppelbindungen lokalisiert.

### 6.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

Dichlormethan-Lösungen mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  von **K18** und **K19** wurden bei Raumtemperatur für UV/Vis-spektroskopische Messungen eingesetzt. In Tab. 6-3 sind die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

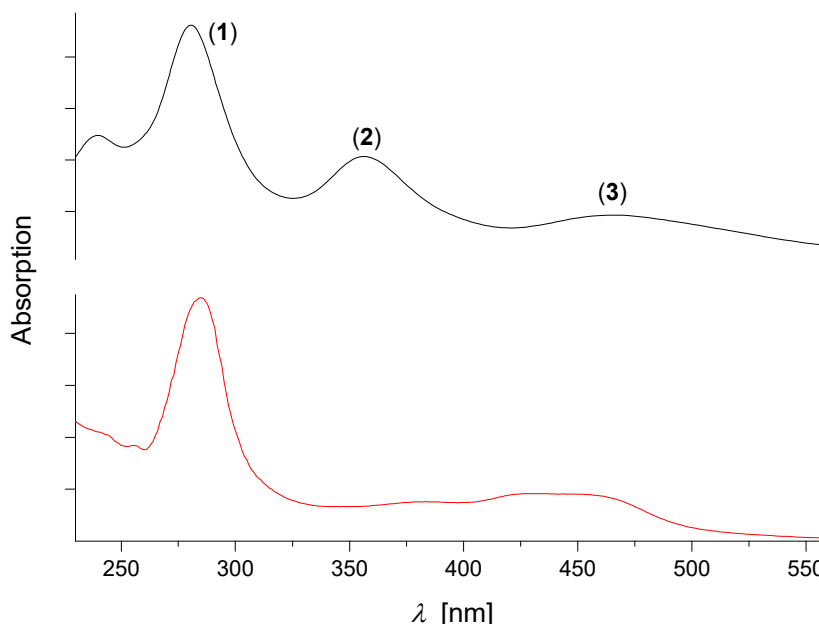
Tab. 6-3: UV/Vis-Daten der Ruthenium-Komplexe **K18** und **K19**.

Komplex	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
<b>K18</b> PhenTMG	464 (sh), 430, 383, 285, 244 (sh)	10360, 11380, 9420, 58290, 25410
<b>K19</b> PhenDMEG	467 (sh), 431, 288, 243	15420, 19020, 86270, 37150

Für die beiden Ruthenium-Bipyridin-Komplexe **K18** und **K19** wird ein übereinstimmendes Verhalten beobachtet mit Extinktionskoeffizienten von  $10^4$  bis über  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionsmaxima im Bereich von 290 und 240 nm resultieren hauptsächlich aus den  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Liganden. Zusätzlich liegen intensive Maxima bei ca. 460 und 430 nm vor, deren Anregung einem  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Übergang entspricht. Dieser Vorgang gleicht den Anregungen ähnlicher Ruthenium-Bipyridin-Systeme, die üblicherweise zwischen 450 und 500 nm erfolgen (vgl. Kap. 1.6.2).<sup>[40]</sup> Der etwas schwächere Übergang von **K18** bei 383 nm ist bei **K19** nicht zu erkennen.

Zur genaueren Charakterisierung der Anregungen wurden an **K18** TD-DFT-Berechnungen in Kooperation mit Herrn Dr. Alexander Oppermann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerald Henkel durchgeführt. Dazu wurden die Startgeometrien aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen entnommen, die Strukturen geometrieoptimiert und die spektroskopischen Daten daraus berechnet (vgl. Kap. 8.2). Die Rechnungen erfolgten mit dem Austausch-Korrelationsfunktional TPSSh und dem Basissatz def2-TZVP. Aufgrund der absorbierten Lichtenergie können die Molekülorbitale identifiziert werden, welche beim Anregungsprozess beteiligt sind. Daher können die genauen Übergänge charakterisiert werden. Im Vergleich der experimentellen UV/Vis-Daten mit den berechneten zeigt sich eine große

Übereinstimmung (**Abb. 6-4**). Die Absorptionsmaxima im berechneten Spektrum bei 465, 281 und 240 nm zeigen eine sehr große Analogie zu den experimentellen Banden in ihrer Intensität und der Wellenlänge der Absorption. Lediglich das Maximum bei 356 nm ist im experimentellen Spektrum rotverschoben und nur mit geringer Intensität zu erkennen.



**Abb. 6-4:** Experimentelles (rot) und mittels TD-DFT berechnetes UV/Vis-Spektrum (schwarz) von **K18** (TPSSh, def2-TZVP).

Unter der Bande bei 281 nm im berechneten Spektrum (**Abb. 6-4, (1)**), welcher 285 nm im Experiment entsprechen, vermischen sich sehr viele Elektronenanregungen. Der größte Teil sind mit 63 % Inner-Ligand-Übergänge, wobei die stärksten im Einzelnen Anregungen vom HOMO-4 ins LUMO+8 (8 %), vom HOMO-2 ins LUMO+8 (7 %) und vom HOMO-10 ins LUMO+2 (6 %) sind (**Abb. 6-5**). Die verbleibenden 42 % der Inner-Ligand-Anregungen verteilen sich auf weitere 17 Übergänge innerhalb des Liganden-Systems mit durchschnittlich 3 %. Zusätzlich liegen mit zusammen etwa 8 % Ru<sup>II</sup>-MLCT-Übergänge vor, die ungefähr zu gleichen Teilen aus den d-Orbitalen des Rutheniums erfolgen (HOMO-7 in LUMO+11 (2 %), HOMO-6 in LUMO+12 (4 %), HOMO-5 in LUMO+8 (2 %)). Die Absorptionsbande bei 356 nm (**Abb. 6-4, (2)**) entspricht der Bande aus dem experimentellen Spektrum bei 383 nm und vereinigt Inner-Ligand-Übergänge mit 43 % und MLCT-Anregungen mit 29 % unter sich. Innerhalb des Ligandensystems erfolgt der stärkste Übergang dieser Absorptionsbande mit 21 % zwischen HOMO und LUMO+8 (**Abb. 6-5**). Des Weiteren liegen eine Anregung vom HOMO-2 ins LUMO+6 mit 8 % und drei weitere Übergänge mit durchschnittlich 5 % vor. Die MLCT-Anregungen teilen sich zu 20 % auf Ru<sup>II</sup>-Bipy- und zu 9 % auf Ru<sup>II</sup>-Phen-MLCT-Übergänge aus den d-Orbitalen des Rutheniums auf. Mit 10 % ist der HOMO-6 in LUMO+5-Übergang (Ru<sup>II</sup>-Bipy) am stärksten vertreten. Zusätzlich erfolgen fünf weitere

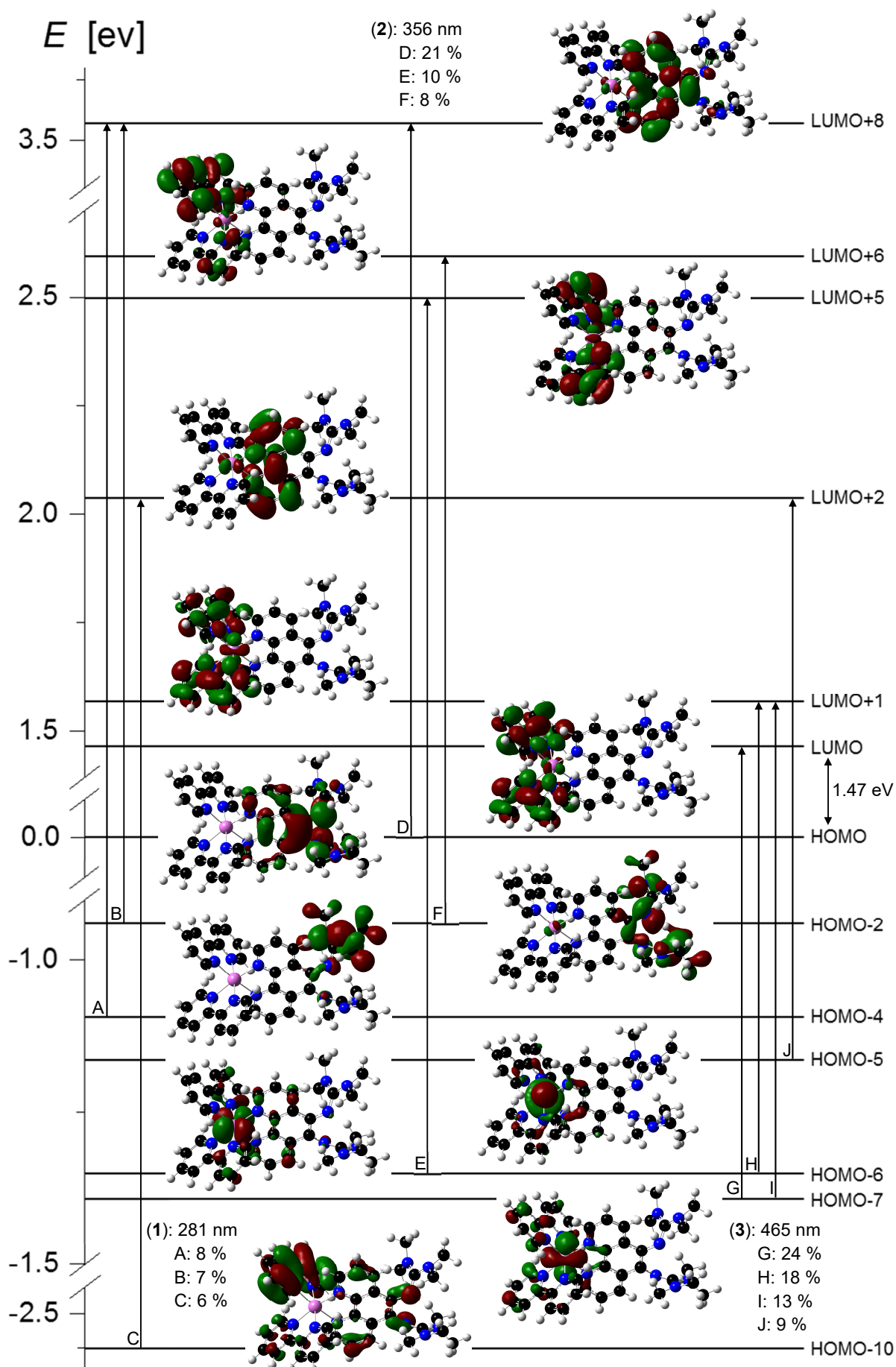
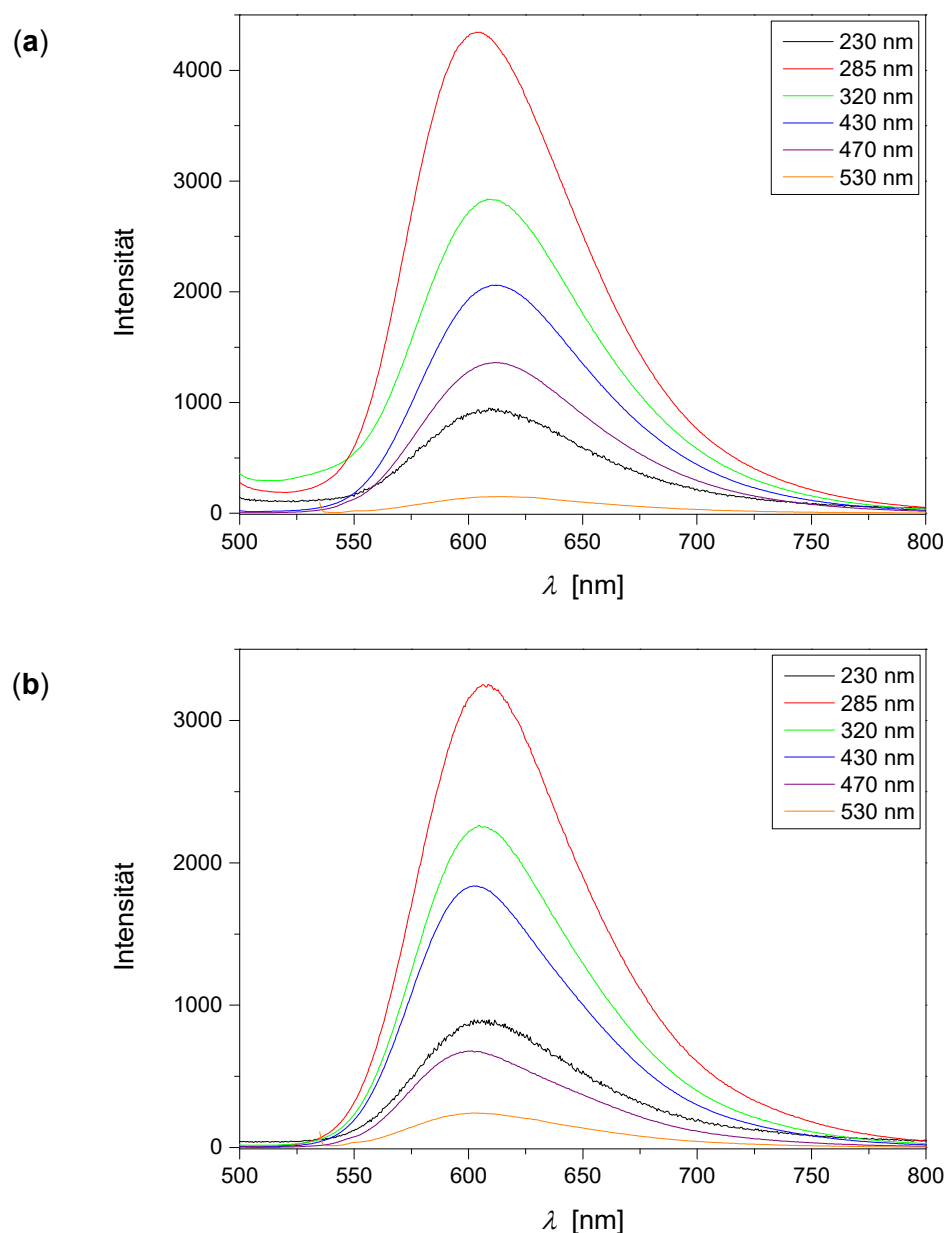


Abb. 6-5: Ausgewählte Absorptionsübergänge aus TD-DFT-Rechnungen von K18.



Ru<sup>II</sup>-Bipy-MLCT-Anregungen mit im Mittel 2 %. Der Ru<sup>II</sup>-Phen-MLCT-Übergang ist durch zwei Anregungen vertreten (HOMO-7 in LUMO+4 (6 %) und HOMO-6 in LUMO+4 (3 %)). Das experimentelle Absorptionsmaximum bei 430 nm entspricht der berechneten Bande bei 465 nm (**Abb. 6-4, (3)**). Während 64 % dieser Bande MLCT-Übergänge sind, liegen 22 % Inner-Ligand-Anregungen vor. Die Elektronenanregungen innerhalb des Ligandensystems verteilen sich auf fünf Übergänge mit 4 % im Durchschnitt. Eine Anregung von den d-Orbitalen des Rutheniums in die Liganden erfolgt zu 55 % in die Bipyridin-Liganden und zu 9 % ins Phenanthrolin. Die Ru<sup>II</sup>-Bipy-MLCT-Übergänge laufen mit 24 % vom HOMO-7 ins LUMO, mit 18 % vom HOMO-6 ins LUMO+1 und mit 13 % vom HOMO-7 ins LUMO+1 (**Abb. 6-5**). Der Ru<sup>II</sup>-Phen-MLCT-Übergang (9 %) läuft vom HOMO-5 ins LUMO+2 ab. Somit liegen unter allen Banden des Absorptionsspektrums Anregungen aus den d-Orbitalen des Rutheniums in ein Liganden-zentriertes  $\pi^*$ -Orbital, wobei das Ruthenium-Atom formal zu Ruthenium(III) photo-oxidiert wird. Die stärkste Anregung aus diesen Orbitalen erfolgt jedoch im Bereich von 450 nm. Damit ist der Nachweis erbracht, dass die Ruthenium-Komplexe **K18** und **K19** photoinduziert in den angeregten Zustand (Ru<sup>\*</sup>) überführt (vgl. Kap. 1.6.2) und daher als Elektronendonator eingesetzt werden können.

Zur Untersuchung der Emissionseigenschaften wurden die Dichlormethan-Lösungen von **K18** und **K19** mit einer Konzentration von ca.  $1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> zunächst bei einer Wellenlänge angeregt und darauf folgend das Fluoreszenz-Spektrum aufgenommen. Beide Verbindungen zeigen eine sehr starke Fluoreszenz (**Abb. 6-6**) im Vergleich zu den eingesetzten Liganden **L1** und **L4** (vgl. Kap. 3.5). Durch die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge schwanken die Emissionsmaxima bei verschiedenen Anregungswellenlängen minimal. Für **K18** liegt sie durchschnittlich bei ca. 610 nm und für **K19** bei ungefähr 604 nm. Damit sind die Maxima im Vergleich zum reinen Liganden zu höheren Wellenlängen verschoben. Eine wesentlich größere Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge wird hinsichtlich der Intensität der Fluoreszenz-Signale beobachtet. In beiden Fällen erfolgt die stärkste Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 285$  nm. Mit zunehmender Anregungswellenlänge wird dann die Emissions-Intensität geringer. Bei einer Anregung bei  $\lambda_{Ex} = 230$  nm fällt die Intensität der Fluoreszenz ebenfalls gering aus. Somit beruht die Emission hauptsächlich auf Elektronenübergängen, die zwischen 280 und 480 nm angeregt werden. Dabei sorgt eine Anregung mit höherer Energie für eine stärkere Fluoreszenz-Intensität. Aus den mittels TD-DFT berechneten UV/Vis-Daten ist bekannt, dass unter allen Absorptionsbanden MLCT-Übergänge des Rutheniums und Anregungen innerhalb des Phenanthrolin-Guanidin-Liganden vorhanden sind. Da die Fluoreszenz eine wesentlich stärkere Intensität aufweist, bei einer höheren Wellenlänge erfolgt und nur ein Maximum im Vergleich zum reinen Liganden zeigt (vgl. Kap. 3.5), ist das Emissionsverhalten der Ruthenium-Komplexe



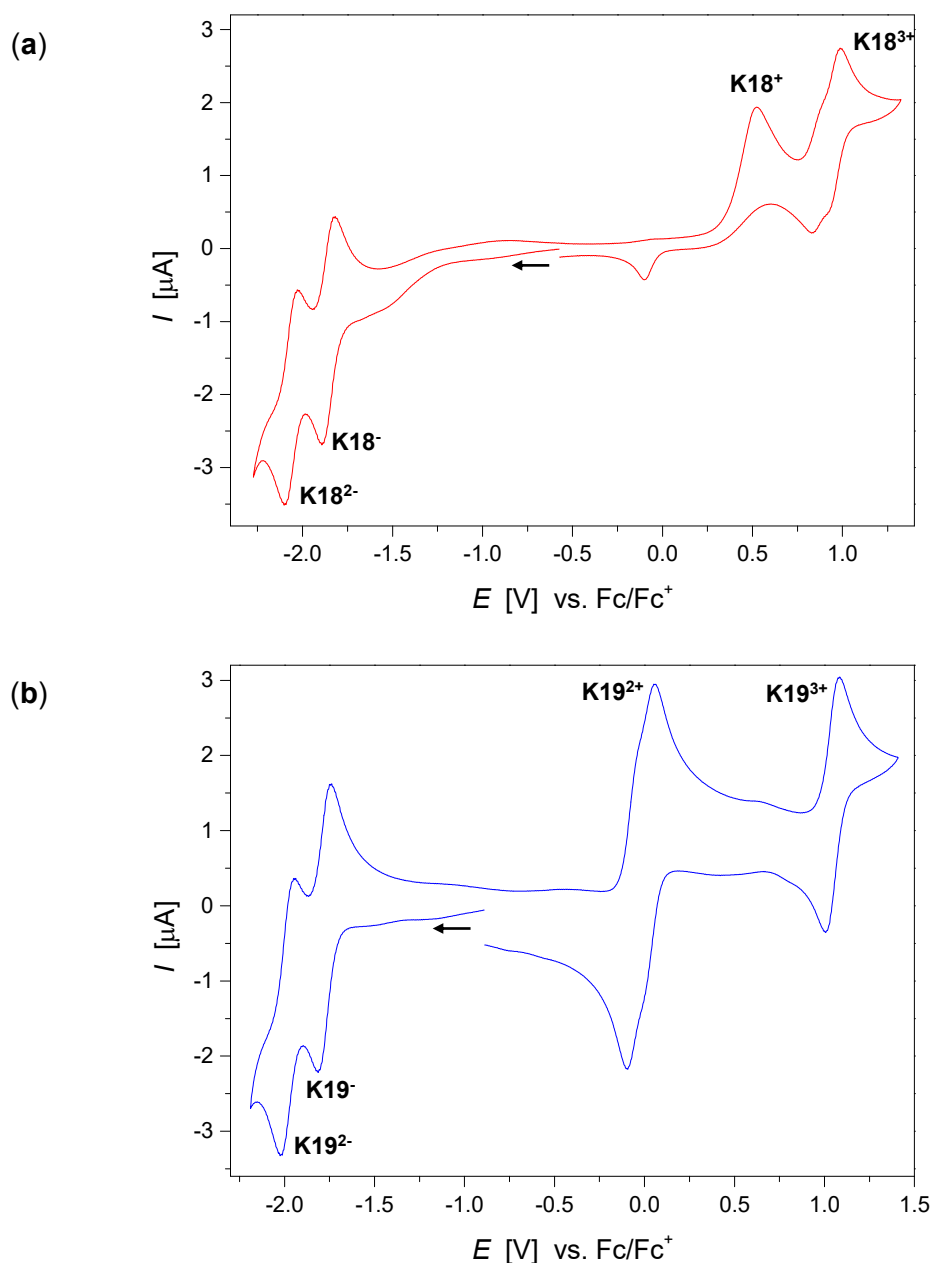
**Abb. 6-6:** Fluoreszenz-Spektren der Komplexe **K18** (a) und **K19** (b) in Dichlormethan bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.

sehr stark von dem  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Übergang abhängig. Diese Anregung liefert den größten Beitrag zur Fluoreszenz der Komplexe, wobei das angeregte Ruthenium-System ( $\text{Ru}^*$ ) in seinen Grundzustand zurückfällt. Das angeregte Elektron konnte nicht auf einen Akzeptor übertragen werden, da auf der Guanidin-Seite kein Metall-Ion gebunden ist.

#### 6.1.4 Redox-Verhalten

Die elektrochemischen Untersuchungen von **K18** und **K19** wurden bei Raumtemperatur mit einer Konzentration von 0.001 M in einer Acetonitril-Lösung durchgeführt. Tetrabutylammo-

niumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; 0.1 M) diene als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard. Für beide Komplexe wird ein überwiegend reversibles Redox-Verhalten erhalten (**Abb. 6-7**). **K18** zeigt nach dem Start zwei reversible Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.85$  und  $-2.07$  V (**Abb. 6-7, (a), K18<sup>-</sup>** und **K18<sup>2-</sup>**, **Tab. 6-4**), die jeweils einer Ein-Elektronen-Reduktion eines Bipyridin-Liganden entsprechen. Es folgt ein irreversibler Oxidationspeak bei  $E_{1/2} = 0.52$  V (**K18<sup>+</sup>**), dessen Rückreduktion bei  $E_{1/2} = -0.10$  V erfolgt. Bei  $E_{1/2} = 0.91$  V liegt ein Zwei-Elektronen-Prozess vor (**K18<sup>3+</sup>**), wobei vermutlich zwei reversible Oxidationen sehr nah beieinander ablaufen. Die Prozesse im positiven Potentialbereich lassen sich nicht eindeutig dem Phenanthrolin-Liganden oder dem Ruthenium zuordnen, da die Tetraphenylborat-Gegenionen ebenfalls stark Redox-aktiv sind.



**Abb. 6-7:** Cyclovoltammogramme von **K18** (a) und **K19** (b) in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Tab. 6-4: Redox-Prozesse von **K18** und **K19**.

Redox-Prozess	<b>K18</b>		<b>K19</b>	
	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]
<b>K<sup>-</sup></b>	-1.85	76	-1.76	76
<b>K<sup>2-</sup></b>	-2.07	66	-1.97	76
<b>K<sup>+</sup></b>	0.52 (Ox) -0.10 (Red)	(623)	---	---
<b>K<sup>2+</sup></b>	---	---	-0.01	146 (2e <sup>-</sup> -Prozess)
<b>K<sup>3+</sup></b>	0.91	159 (2e <sup>-</sup> -Prozess)	1.06	78

**K19** lässt sich nach dem Start ebenfalls zweimal reversibel reduzieren. Die Reduktionen erfolgen bei  $E_{1/2} = -1.76$  und  $-1.97$  V (**Abb. 6-7, (b)**, **K19<sup>-</sup>** und **K19<sup>2-</sup>**, **Tab. 6-4**) und entsprechen erneut den Ein-Elektronen-Reduktionen der Bipyridin-Liganden. Im Gegensatz zu **K18** folgt bei  $E_{1/2} = -0.01$  V ein reversibler Zwei-Elektronen-Prozess (**K19<sup>2+</sup>**), der aufgrund der Übereinstimmung mit dem Oxidationsverhalten des reinen PhenDMEG-Liganden (vgl. Kap. 3.6) die Oxidation des Phenanthrolin-Guanidin-Liganden repräsentiert. Bei  $E_{1/2} = 1.06$  V liegt eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation (**K19<sup>3+</sup>**), die der Oxidation von Ruthenium(II) zu Ruthenium(III) entspricht. Im Vergleich zu **K19** werden die Redox-Prozesse von **K18** im positiven Potential-Bereich durch die BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenionen beeinflusst, so dass eine Verschiebung bzw. Irreversibilität eintritt.

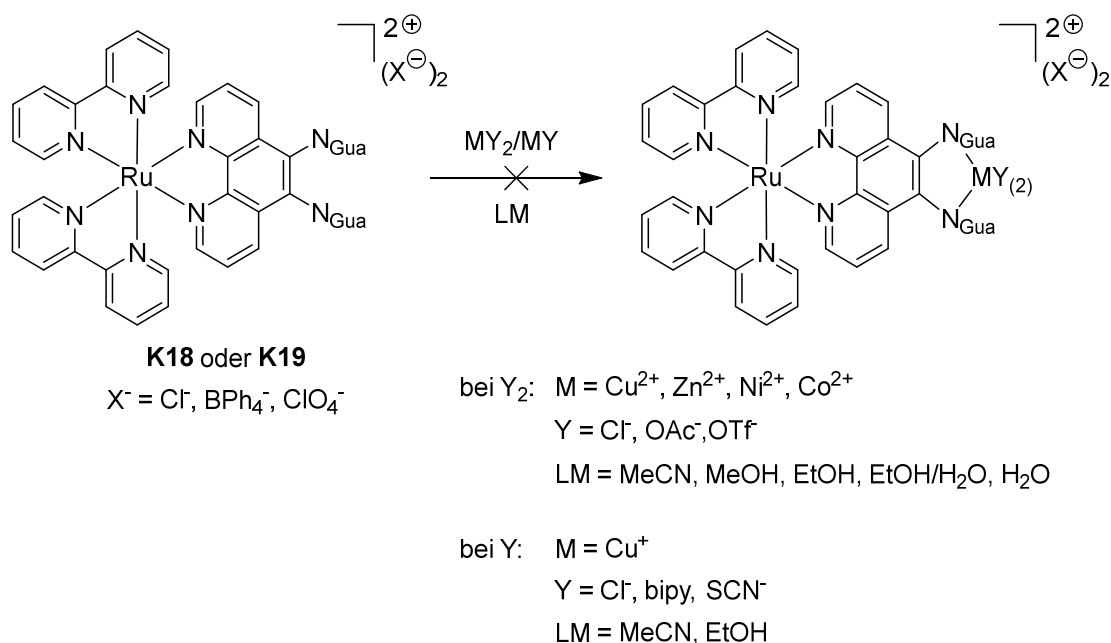
Durch die Untersuchung des Redox-Verhaltens der Ruthenium-Komplexe **K18** und **K19** konnte bestätigt werden, dass die Liganden der Verbindungen in der Lage sind Elektronen reversibel aufzunehmen und wieder abzugeben. Das zentrale Ruthenium(II)-Ion kann ebenfalls ein Elektron, wie für die Elektronentransfersysteme benötigt, reversibel abgeben.

### 6.1.5 Verknüpfung mit Akzeptor-Einheit

Die Ruthenium-Zwischenstufen **K18** und **K19** weisen sehr gute optische Eigenschaften und ein reversibles Redox-Verhalten auf. Sie lassen sich im gewünschten Wellenlängenbereich in den angeregten Zustand Ru\* überführen (vgl. Kap. 6.1.3). Dabei wird nach der DFT-Analyse ein Elektron in unbesetzte Orbitale der Liganden angehoben. Diese Fähigkeit zeigt

sich auch bei der Bestimmung des Redox-Verhaltens (vgl. Kap. 6.1.4), wobei die Liganden in der Lage sind Elektronen reversibel aufzunehmen und wieder abzugeben. Ohne Akzeptor wird dieses Elektron zurück zum Ruthenium-Atom transferiert. Im optischen Verhalten ist die Übertragung des Elektrons zurück zum Ruthenium bei fehlendem Akzeptor durch Fluoreszenz ebenfalls deutlich zu erkennen. Mit diesen guten Voraussetzungen für ein Elektronentransfermodell kann die Verknüpfung mit der Akzeptor-Einheit erfolgen. Dafür ist eine hohe Elektronendichte an den Guanidin-Gruppen nötig, um eine Bindung zum Akzeptor aufbauen zu können. Die DFT-Ergebnisse zeigen, dass mehrere besetzte Orbitale dazu zur Verfügung stehen (vgl. **Abb. 6-5**: HOMO, HOMO-2, HOMO-4 und zusätzlich HOMO-1, HOMO-3, HOMO-8, HOMO-11 bis HOMO-13 usw.).

Als Akzeptor werden dem biologischen Vorbild der Cytochrom-c-Oxidase entsprechend (vgl. Kap. 1.4) Kupfer-Ionen verwendet. In der Synthese wird dazu der entsprechende  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenGua})]^{2+}$ -Komplex mit einem Metall-Salz umgesetzt. Die Verknüpfung mit der Kupfer-Akzeptor-Einheit schlägt jedoch in allen Fällen fehl (**Abb. 6-8**). Es wurden Reaktionen von **K18** bzw. **K19** mit Kupfer(II)-, Kupfer(I)-, Zink(II)-, Nickel(II)- und Cobalt(II)-Salzen mit verschiedenen Gegenionen äquimolar oder im Überschuss in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ansätze wurden bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss mehrere Stunden bis mehrere Tage gerührt. Durch Zusatz von  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  als Katalysator oder in äquimolaren Mengen konnte ebenfalls kein Erfolg erzielt werden. Eine nach der Literatur zur Bildung von zweikernigen Ruthenium-Komplexen<sup>[139]</sup> durchgeführte Strategie mit Hilfe einer Mikrowelle blieb auch ohne erwünschtes Produkt. Aus erneuten Umsetzungen mit  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  resultierten gleichermaßen keine zweikernigen Komplexe.



**Abb. 6-8:** Fehlgeschlagene Synthesen zum Aufbau des Ruthenium-Elektronentransfersystems.

Die nicht mögliche Koordination von Metall-Ionen an den Guanidin-Gruppen könnte auf einer zu geringen Elektronendichte am Liganden beruhen, durch die keine koordinative Bindung zum Metall aufgebaut werden kann. Eine ausreichende Elektronendichte ist jedoch durch eine DFT-Analyse eindeutig nachgewiesen worden. Aber es liegen keine unbesetzten Orbitale an den Guanidin-Gruppen vor, wodurch eine eventuelle Rückbindung vom Metall-Ion zum Liganden erschwert wird. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch die zweifach positive Ladung des Rutheniums an der Phenanthrolin-Einheit eine Bindung von einem weiteren positiv geladenen Metall-Ion an der Guanidin-Seite verhindert wird.

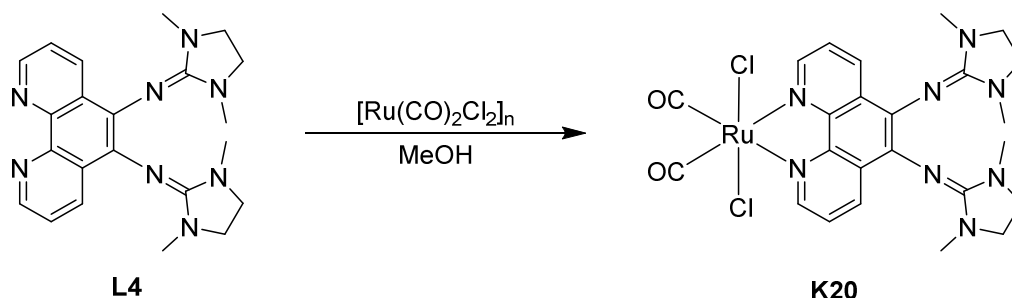
## 6.2 Ladungskompensation durch Anionen am Ruthenium

### 6.2.1 Synthetische Aspekte

Durch die Unfähigkeit der Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua-Variante auf der Guanidin-Seite Metall-Ionen zu koordinieren (vgl. Kap. 6.1), obwohl die Koordination an diesen Donorfunktionen eindeutig möglich ist (vgl. Kap. 5), liegt die Vermutung nahe, dass die zweifach positive Ladung des Rutheniums dafür verantwortlich ist. Daher wurden Ruthenium-Precursor-Systeme ausgewählt, in denen durch ihre Ligandenumgebung die positive Ladung am Ruthenium teilweise oder vollständig kompensiert ist. Die Synthese erfolgt ebenfalls in einem äquimolaren Ansatz, damit nur die Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden vorrangig durch die Ruthenium-Komponente koordiniert wird. Um die Anbindung von mehr als einer Phenanthrolin-Einheit am Ruthenium-Atom und die Dimerisierung auf der Phenanthrolin-Seite zu verhindern, werden erneut Precursor-Komplexe eingesetzt, die ausreichend Liganden mit stabilen Ligand-Metall-Bindungen aufweisen. Sofern möglich, kann dann im zweiten Schritt ein anderes Metall-Atom auf der Guanidin-Seite gebunden werden.

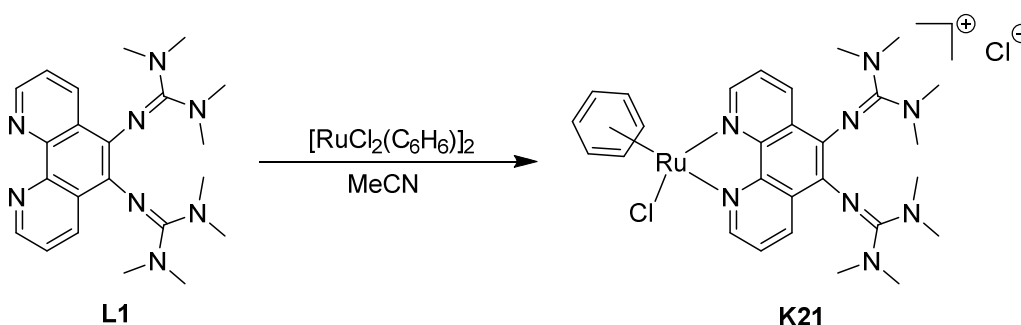
Als Ruthenium-Precursor-Komplex mit ladungskompensierenden Anionen wurde zur vollständigen Kompensation der positiven Ladung das [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-Polymer<sup>[178]</sup> ausgewählt. Zur Verknüpfung mit dem Phenanthrolin-Guanidin-Liganden wurde exemplarisch der PhenDMEG-Ligand **L4** im Überschuss mit dem Polymer in Methanol bei Raumtemperatur unter Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen umgesetzt (**Abb. 6-9**). Der Überschuss an Ligand ist dabei entscheidend, um eine Koordination auf der Guanidin-Seite zu verhindern. Die Temperatur darf während der Synthese und der Aufarbeitung nicht gravierend ansteigen, da eine weitere Reaktion auf der Guanidin-Seite jederzeit möglich ist und zu einem undefinierbaren Produktgemisch führen kann. Das Produkt ist nach einer Stunde unter Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur an einer dunkelroten Verfärbung der Lösung

zu erkennen. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung über Aluminiumoxid resultiert das Produkt **K20** als roter Feststoff. Die gewünschte einkernige Koordination der Phenanthrolin-Einheit am Ruthenium-Ion konnte dabei erfolgreich erreicht werden. Zwei Chlorid-Ionen am Ruthenium sorgen für die vollständige Kompensation der positiven Ladung des Rutheniums.



**Abb. 6-9:** Synthese des Ruthenium(II)-Carbonyl-Komplexes **K20**.

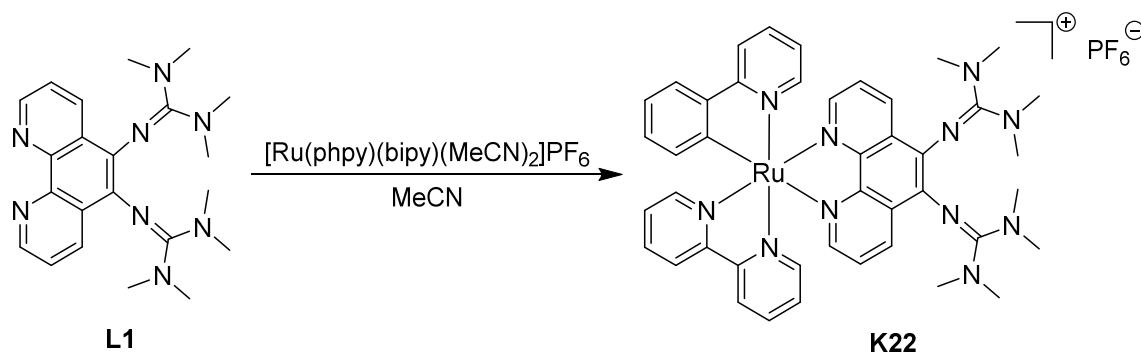
Zum teilweisen Ausgleich der positiven Ladung des Rutheniums wurde der  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ -Precursor<sup>[179]</sup> eingesetzt. In diesem Fall wurde die Umsetzung mit dem PhentMG-Liganden **L1** in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen in Acetonitril durchgeführt (**Abb. 6-10**). Nach Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht hat sich die Lösung stark dunkelbraun verfärbt. Durch Ausfällen mit Diethylether kann das Produkt **K21** in Form eines braunen Feststoffes erhalten werden. Auch hierbei wird die gewünschte einkernige Koordination der Phenanthrolin-Einheit am Ruthenium realisiert, wobei ein Chlorid-Ion die zweifache positive Ladung des Ruthenium-Ions zur Hälfte aufhebt.



**Abb. 6-10:** Synthese des Ruthenium(II)-Aryl-Komplexes **K21**.

Eine weitere Möglichkeit die positive Ladung des Rutheniums teilweise zu kompensieren ist der Ruthenium-Precursor-Komplex  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ .<sup>[180]</sup> Die Verknüpfung mit dem PhentMG-Liganden **L1** erfolgt durch Austausch der beiden Acetonitril-Moleküle gegen die Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden. Dazu wird der Ru-Komplex mit **L1**

in äquimolaren Mengen in Acetonitril bei Rückfluss unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen über Nacht umgesetzt (**Abb. 6-11**). Die Bildung des Produktes ist anhand einer stark violetten Verfärbung der Lösung zu beobachten. Eine säulenchromatographische Aufreinigung über Aluminiumoxid liefert **K22** als dunkel violetten Feststoff. Der deprotonierte Phenylpyridin-Ligand gleicht ebenfalls mit seiner negativen Ladung die zweifache positive Ladung des Ruthenium-Ions zur Hälfte aus, wobei wiederum die gewünschte einkernige Koordination der Phenanthrolin-Einheit am Ruthenium-Ion gelungen ist.



**Abb. 6-11:** Synthese des Ruthenium(II)-Phenylpyridin-Bipyridin-Komplexes **K22**.

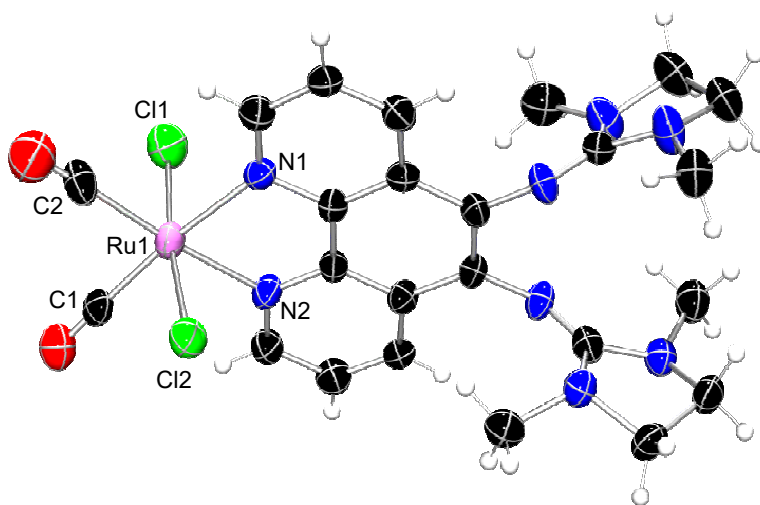
### 6.2.2 Kristallstrukturen

**K20** konnte durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Dichlormethan-Lösung innerhalb von mehreren Tagen kristallisiert werden. Ebenfalls zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **K21** wurden durch Gasphasendiffusion von Isopropylether in eine Acetonitril-Lösung innerhalb von einer Woche erhalten.

Die Kristallisation von **K20** erfolgt triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei liegt ein einkerniger Ruthenium(II)-Komplex mit einer oktaedrischen Koordination des zentralen Ru-Ions (Ru1) vor, wobei eine Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden (N1 und N2), zwei Chlorid-Ionen (Cl1 und Cl2) und zwei Carbonyle über Kohlenstoff (C1 und C2) koordinieren (**Abb. 6-12**). Zusätzlich ist in der Zelle ein Dichlormethan-Molekül enthalten. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 6-5** und **Tab. 6-6** zusammengefasst. Während sich in den äquatorialen Positionen die N-Donorfunktionen des Phenanthrolins und die Kohlenstoff-Atome der Carbonyl-Moleküle befinden, liegen die beiden Chlorid-Ionen in den axialen Positionen. Die Bindungslängen zwischen Ruthenium und Chlorid betragen im Mittel 2.390(3) Å und sind damit die längsten Bindungen der Ruthenium-Umgebung. Im Vergleich zu **K18** und **K19** sind die Ru-N<sub>Phen</sub>-Bindungen (2.121(5) Å (av)) etwas länger (vgl. Kap. 6.1.2, 2.055(4) Å (av)). Mit 1.945(8) Å im Durchschnitt sind die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindungen die kürzesten am Ruthenium. Zwischen den axialen



Chlorid-Ionen und den äquatorialen Atomen und den äquatorialen Atomen untereinander liegt ein mittlerer Bindungswinkel von  $89.9^\circ$  vor, so dass der ideal-typische Wert für oktaedrische Anordnungen von  $90^\circ$  nahezu erreicht wird. Die Stauchung des N1-Ru1-N2-Winkels wird auch hier durch den Bisswinkel des Phenanthrolin-Liganden hervorgerufen. Der durchschnittliche Winkel entlang der Achsen beträgt  $174.4^\circ$ . Somit besteht insgesamt eine leichte Verzerrung der oktaedrischen Geometrie, die durch einen Diederwinkel von  $3.7^\circ$  zwischen der Carbonyl-Ebene C1-Ru1-C2 und der Phenanthrolin-Ebene N1-Ru1-N2 bestätigt wird.



**Abb. 6-12:** Molekülstruktur von **K20** im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Für den strukturellen Parameter  $\rho$  wird für **K20** ein Wert von 0.93 erhalten (**Tab. 6-5**). Dies deutet auf lokalisierte Doppelbindungen innerhalb der Guanidin-Funktion, welche wie erwartet nicht durch die Koordination beeinflusst sind, hin.

**Tab. 6-5:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete  $\rho$ -Werte von **K20** und **K21**.

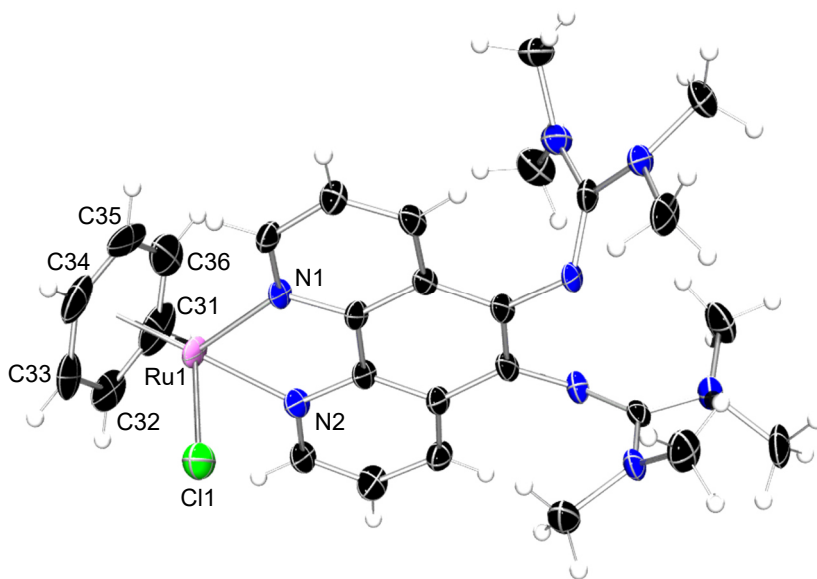
	<b>K20</b> PhenDMEG	<b>K21</b> PhenTMG
Ru1-N <sub>Phen</sub> (av)	2.121(5)	2.097(4)
Ru1-Cl	2.390(3) (av)	2.411(2)
Ru1-C (av)	1.945(8)	2.199(5)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.286(8)	1.331(5)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.381(9)	1.370(5)
$\rho$	0.93	0.97

Tab. 6-6: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **K20** und **K21**.

<b>K20</b>		<b>K21</b>	
N1-Ru1-N2	78.6(2)	N1-Ru1-N2	77.86(14)
C1-Ru1-C2	87.7(3)	Cl1-Ru1-N1	83.64(12)
N1-Ru1-C2	97.1(3)	Cl1-Ru1-N2	85.88(12)
C1-Ru1-N2	96.7(3)	Cl1-Ru1- $\eta^6$ -Ph	128.95
Cl1-Ru1-Cl2	173.59(8)	N1-Ru1- $\eta^6$ -Ph	131.63
Cl1-Ru1-N1	90.17(17)	N2-Ru1- $\eta^6$ -Ph	130.69
Cl1-Ru1-N2	88.66(17)		
Cl1-Ru1-C1	93.0(2)		
Cl1-Ru1-C2	89.3(3)		
Cl2-Ru1-N1	83.94(16)		
Cl2-Ru1-N2	87.69(17)		
Cl2-Ru1-C1	92.6(2)		
Cl2-Ru1-C2	93.9(3)		
N1-Ru1-C1	174.3(3)		
N2-Ru1-C2	175.3(3)		

Für **K21** resultiert eine orthorhombische Kristallisation in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur zeigt dabei ebenfalls einen einkernigen Ruthenium(II)-Komplex mit einem Chlorid-Gegenion und einem Wasser-Molekül in der Zelle. Das zentrale Ruthenium-Ion (Ru1) ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Stickstoff-Donorfunktionen (N1 und N2), einem Chlorid-Ion (Cl1) und einem  $\eta^6$ -Phenyl-Ring (C31 bis C36) umgeben (**Abb. 6-13**). Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 6-5** und **Tab. 6-6** zusammengefasst. Die Ru-Cl-Bindungslänge ist minimal länger als bei **K20** (2.411(2) Å) und somit erneut die längste Bindung der Ruthenium-Umgebung. Im Gegensatz dazu sind die Bindungen von Ruthenium zu den N-Donorfunktionen des Phenanthrolins mit 2.097(4) Å im Durchschnitt etwas kürzer als bei **K20**, aber immer noch länger im Vergleich zu **K18** und **K19**. Die Abstände zwischen Ruthenium und Kohlenstoff in **K21** sind wesentlich

länger als in **K20**, da eine  $\eta^6$ -Phenyl-Koordination vorliegt. Der Abstand zwischen dem Ruthenium-Ion und der Phenyl-Ebene beträgt 1.687 Å und ist damit aufgrund des konjugierten  $\pi$ -Systems um einiges kürzer als der direkte Ru-C-Abstand in **K20**. Zwischen dem koordinierten Chlorid-Ion und den N-Donorfunktionen (Cl1-Ru1-N<sub>Phen</sub>) besteht ein mittlerer Winkel von 84.76(12)°. Das Chlorid-Ion steht daher nahezu senkrecht auf der Phenanthrolin-Ebene (genauer Winkel: 84.1°). Die zentrale Bindung zum Phenyl-Ring bildet mit den N-Donorfunktionen einen durchschnittlichen Winkel von 131.16° (N-Ru1- $\eta^6$ -Ph). Der Winkel zum Chlorid-Ion beträgt 128.95° (Cl1-Ru1- $\eta^6$ -Ph). Es wird ein mittlerer Bindungswinkel von 106.4° erhalten, welcher etwas kleiner als der ideal-typische Wert für tetraedrische Anordnungen von 109.4° ist. Damit ergibt sich eine verzerrte tetraedrische Geometrie am Ruthenium aufgrund der Bisswinkel der Liganden und ihrem Raumbedarf. Die Ebene des Phenyl-Rings steht mit einem Winkel von 55.9° auf der Phenanthrolin-Ebene. Der strukturelle Parameter  $\rho$  zur Beschreibung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktion weist einen Wert von  $\rho = 0.97$  auf (**Tab. 6-5**). Dies lässt sich mit leicht durch die Koordination beeinflussen und damit weniger lokalisierten Doppelbindungen erklären.



**Abb. 6-13:** Molekülstruktur von **K21** im Festkörper (ohne Gegenion, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 6.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

Von **K20** und **K22** wurden Dichlormethan-Lösungen bzw. von **K21** eine Acetonitril-Lösung mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur für UV/Vis-spektroskopische Messungen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 6-7** zusammengefasst. Es werden Extinktionskoeffizienten zwischen  $10^3$  und  $10^5$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> erhalten. **K20** zeigt die üblichen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Liganden bei 273 nm. Die schwache Bande bei

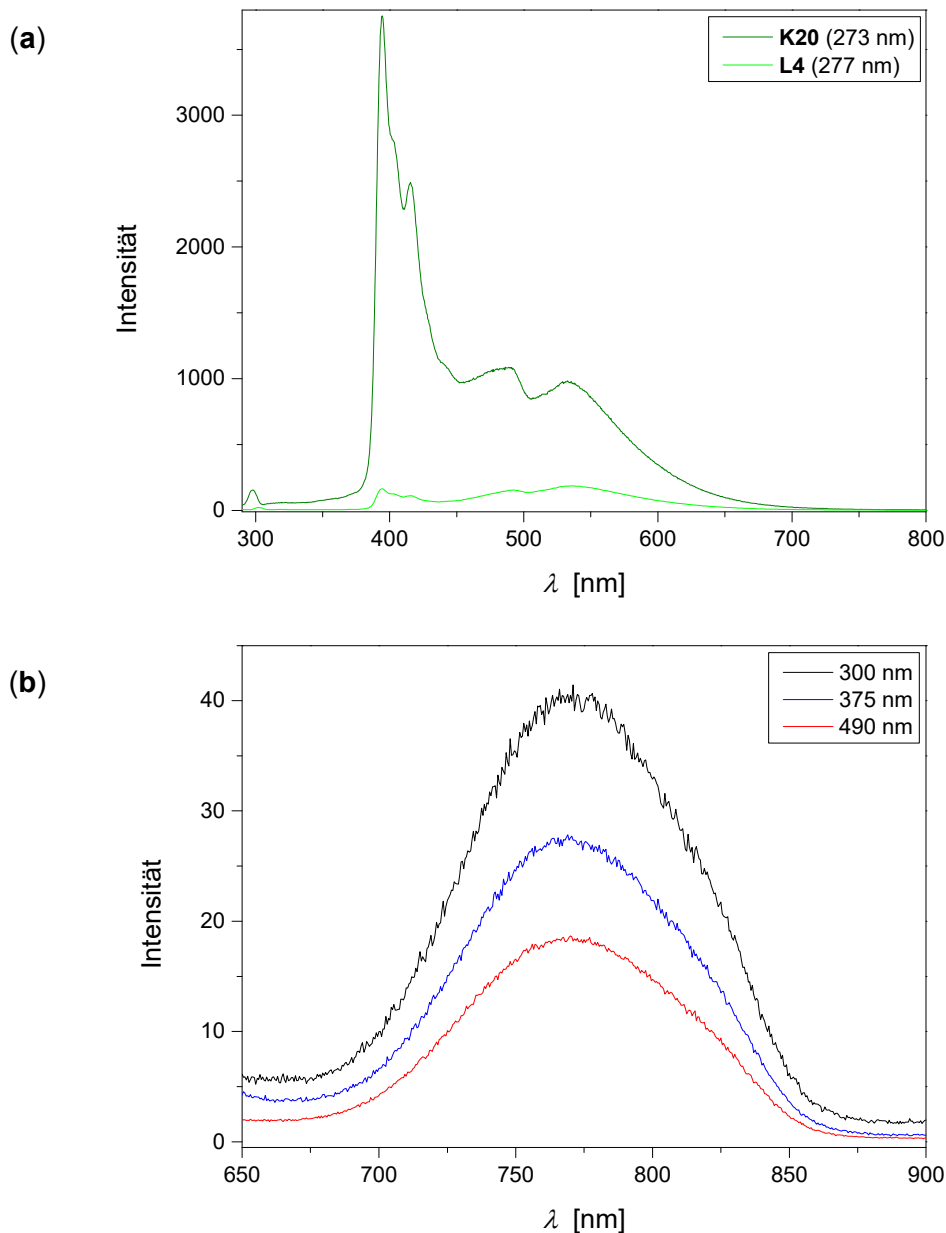
428 nm resultiert hauptsächlich aus den  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Anregungen, welche im Gegensatz zu **K18** und **K19** schwach ausgeprägt sind (vgl. Kap. 6.1.3). Für **K21** sind die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ebenfalls im gleichen Bereich (281 nm) zu beobachten und die  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Anregungen sind leicht blauverschoben (393 nm), wobei unter dieser Bande wahrscheinlich zusätzlich  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cl-MLCT}$ -Übergänge liegen. Im Fall von **K22** ergeben sich stärkere  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Anregungen (554 und 491 nm), die in ihrer Intensität mit **K18** und **K19** vergleichbar sind. Die  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cl-MLCT}$ - (374 nm),  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (289 nm) sind erneut vorhanden.

*Tab. 6-7: UV/Vis-Daten der Ruthenium-Komplexe K20 bis K21 (ohne Schultern).*

Komplex	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
<b>K20</b> PhenDMEG	428, 273	3880, 26860
<b>K21</b> PhenTMG	393, 281	6590, 35200
<b>K22</b> PhenTMG	554, 491, 374, 289	8740, 8060, 11240, 48030

Die Emissionseigenschaften von **K20**, **K21** und **K22** wurden durch Anregung und Aufnahme eines Fluoreszenz-Spektrums von den jeweiligen Lösungen mit einer Komplex-Konzentration von ca.  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  bestimmt. Im Vergleich zum reinen Liganden zeigt **K20** bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Ex}} = 273 \text{ nm}$  eine über zwanzig Mal höhere Intensität der Signale bei 395, 404 und 412 nm (**Abb. 6-14, (a)**). Die Intensität der Signale bei 490 und 533 nm ist lediglich um den Faktor fünf höher. Im reinen Liganden sind die Intensitäten aller Signale etwa gleich (vgl. Kap. 3.5). Somit werden die für die Fluoreszenz verantwortlichen Orbitale durch die Koordination des Ruthenium-Carbonyl-Precursors unterschiedlich stark beeinflusst. Dabei führt die Bildung des Ruthenium-Komplexes immer zu einer intensiveren Emission. In **K21** ist die Fluoreszenz bei  $\lambda_{\text{Ex}} = 281 \text{ nm}$  der Signale bei 490 und 536 nm verglichen mit dem reinen Liganden nahezu vollständig verschwunden. Es entsteht jedoch ein neues Signal bei 357 nm, etwa wie bei der Protonierung des Liganden (vgl. Kap. 3.7). **K22** weist im hohen Energiebereich bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Ex}} = 300 \text{ nm}$  einzelne Emissions-Signale auf (355, 370 und 533 nm). Interessanter ist jedoch das Fluoreszenz Signal bei 771 nm (**Abb. 6-14, (b)**), dessen Intensität analog zu **K18** und **K19** bei steigender Anregungswellenlänge abnimmt und damit ebenfalls hauptsächlich auf Elektronenübergängen, die zwischen 300 und 600 nm angeregt werden, beruht. Diese Emission kann auch für **K22** mit dem  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Übergang korreliert werden, wobei durch die

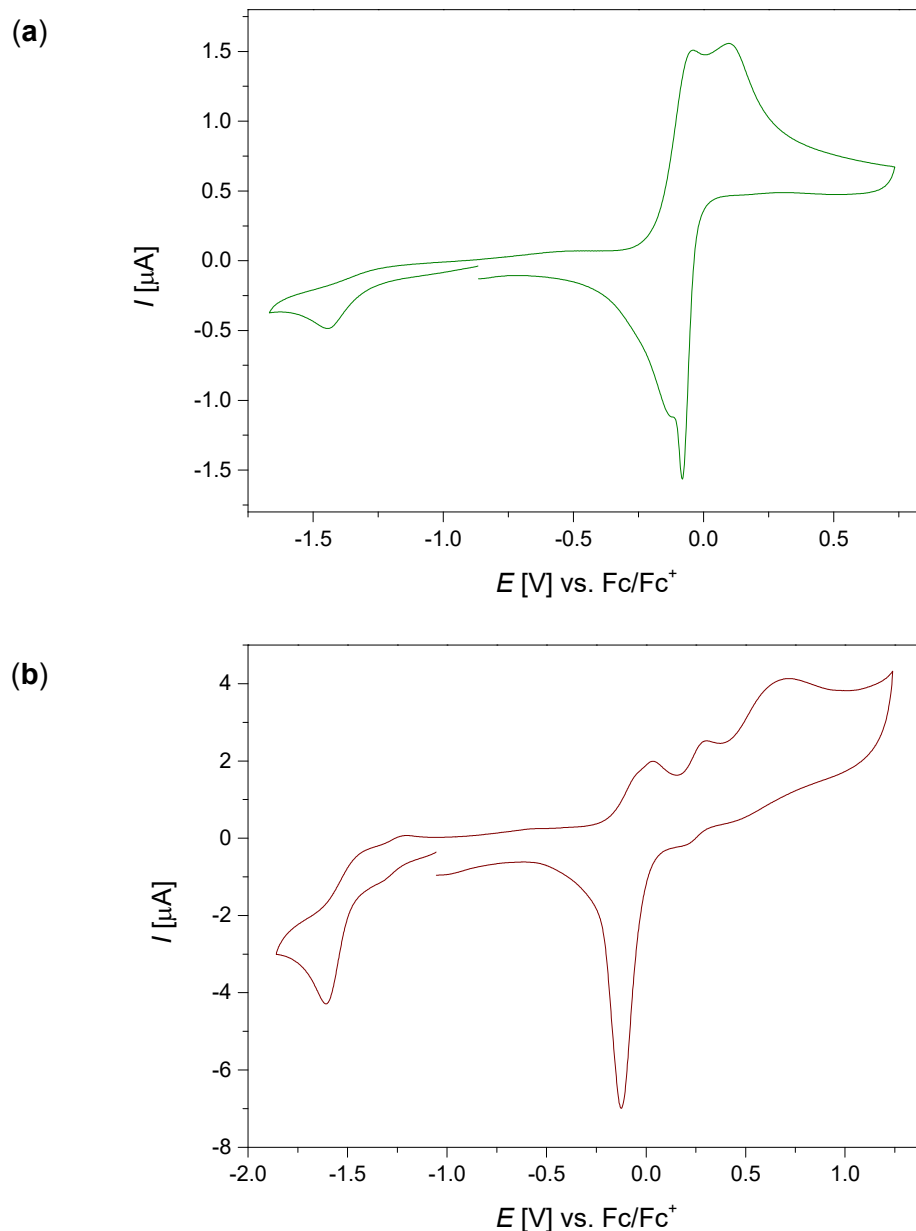
Anregung des Elektrons in unbesetzte Liganden-Orbitale ebenfalls ein angeregtes Ruthenium-System ( $\text{Ru}^*$ ) gebildet wird. Wenn das angeregte Elektron in seinen Grundzustand zurückfällt, entsteht die beobachtete Emission.



**Abb. 6-14:** Fluoreszenz-Spektren der Komplexe **K20** im Vergleich zu **L4** (a) und Ausschnitt von **K22** bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (b) in Dichlormethan.

#### 6.2.4 Redox-Verhalten

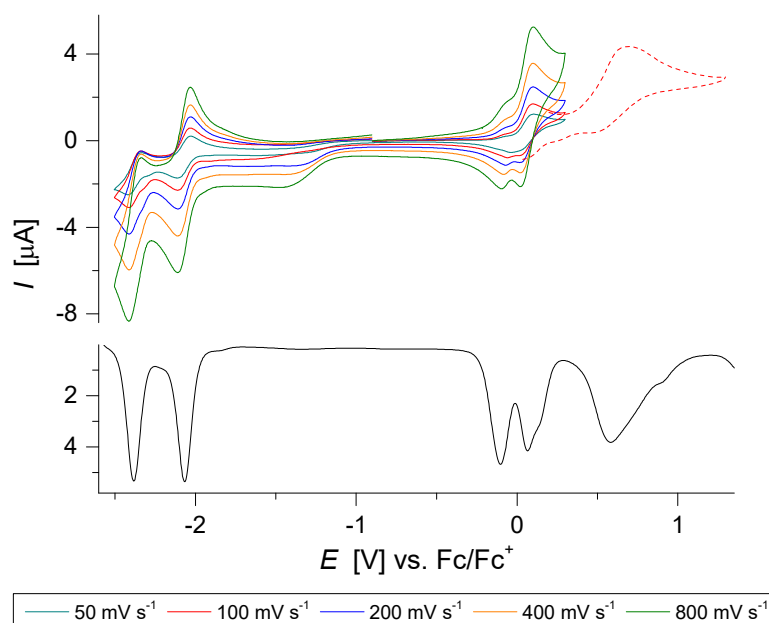
Für **K20** bis **K22** wurden die elektrochemischen Untersuchungen bei Raumtemperatur in einer Acetonitril-Lösung (0.001 M) mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; 0.1 M) als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard durchgeführt.



**Abb. 6-15:** Cyclovoltammogramme von **K20** (a) und **K21** (b) in Acetonitril bei 25 °C  
( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; **K21**: Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff-Elektrode).

Die beiden Komplexe **K20** und **K21** zeigen, wie erwartet, ein weitestgehend irreversibles Verhalten. **K20** weist zunächst nach dem Start bei -1.45 V einen kleinen irreversiblen Reduktionspeak auf (**Abb. 6-15, (a)**). Wesentlich größere Peaks folgen im oxidativen Bereich bei -0.04 und 0.10 V, welche ebenfalls irreversiblen Charakter besitzen. Der scharfe Stromanstieg bei -0.08 V deutet auf Ablagerungen auf der Elektrode hin, die durch die Elektrodenreaktionen gebildet werden. Unter diesem scharfen Signal liegt ein weiterer Reduktionspeak, dessen Position auf einen möglicherweise reversiblen Übergang zusammen mit dem Oxidationspeak bei -0.04 V hindeuten könnte. Verglichen mit der Lage der reversiblen Oxidation des reinen Liganden (vgl. Kap. 3.6) könnten dies ebenfalls die Redox-Prozesse

des Liganden sein. Ebenfalls direkt nach dem Start zeigt **K21** einen irreversiblen Reduktionspeak bei -1.61 V (**Abb. 6-15, (b)**). Ein Zwei-Elektronen-Prozess bei 0.04 V und zwei weitere irreversible Oxidationen bei 0.30 und 0.72 V komplettieren zusammen mit einem scharfen Stromanstieg bei -0.13 V das Cyclovoltammogramm von **K21**. Der scharfe Stromanstieg kann erneut auf Ablagerung auf der Elektrode zurückgeführt werden. Die reversible Oxidation des reinen Liganden kann auch hier erahnt werden, wobei der Zwei-Elektronen-Prozess bei 0.04 V aufgrund seiner Lage und der beiden nah beieinanderliegenden Elektronenprozesse eine Übereinstimmung mit dem reinen Liganden aufweist. Der scharfe Stromanstieg könnte die zugehörigen Reduktionspeaks verdecken.



**Abb. 6-16:** Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (oben) und Square-Wave-Voltammogramm (unten) von **K22** in Acetonitril bei 25 °C.

Im Gegensatz dazu zeigt **K22** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ein nahezu vollständig reversibles Redox-Verhalten (**Abb. 6-16**). Die reversiblen Redox-Prozesse des Bipyridin- und des Phenylpyridin-Liganden liegen bei  $E_{1/2} = -2.37$  V ( $\Delta E = 78$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -2.38$  V) und  $E_{1/2} = -2.07$  V ( $\Delta E = 77$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = -2.07$  V). Im Cyclovoltammogramm ist bei  $E_{1/2} = 0.02$  V ( $\Delta E = 155$  mV) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup> ein Vorgang zu erkennen, der aufgrund der Lage den reversiblen Zwei-Elektronen-Redox-Vorgängen des PhenTMG-Liganden zuzuordnen ist (vgl. Kap. 3.6). Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten lässt sich die Aufspaltung in zwei einzelne Signale beobachten. Dieser Effekt tritt ebenfalls in der Square-Wave-Voltammetrie auf, wobei zwei voneinander getrennte Signale bei -0.10 und 0.07 V vorliegen. Zusätzlich erfolgt eine quasi-reversible Oxidation bei  $E_{1/2} = 0.57$  V ( $\Delta E = 245$  mV ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>),  $E_{SW} = 0.58$  V), welche dem Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Übergang entspricht.

### 6.2.5 Verknüpfung mit Kupfer(II)-chlorid auf der Guanidin-Seite

In **K20**, **K21** und **K22** wird die zweifach positive Ladung des Ruthenium-Ions teilweise oder vollständig durch dessen Ligandenumgebung kompensiert, so dass eine Koordination an den Guanidin-Gruppen möglich sein sollte. Im Fall von **K20** erfolgt der Ausgleich durch zwei Chlorid-Ionen. Während in **K21** die positive Ladung zur Hälfte durch ein Chlorid-Ion kompensiert wird, sorgt in **K22** ein einfach deprotonierter Phenylpyridin-Ligand für den Semi-Ausgleich. Die Eigenschaften von **K20** und **K21** deuten darauf hin, dass die beiden Komplexe nicht in der Lage sind, als Elektronendonoren in Elektronentransfersystemen zu fungieren. Durch ihre Ligandenumgebung werden die reversiblen Elektronenprozesse weitestgehend eingeschränkt. Auch die optischen Eigenschaften legen ein Fehlen eines stabilen angeregten Systems nahe. Im Gegensatz dazu weist **K22** mit **K18** und **K19** vergleichbare

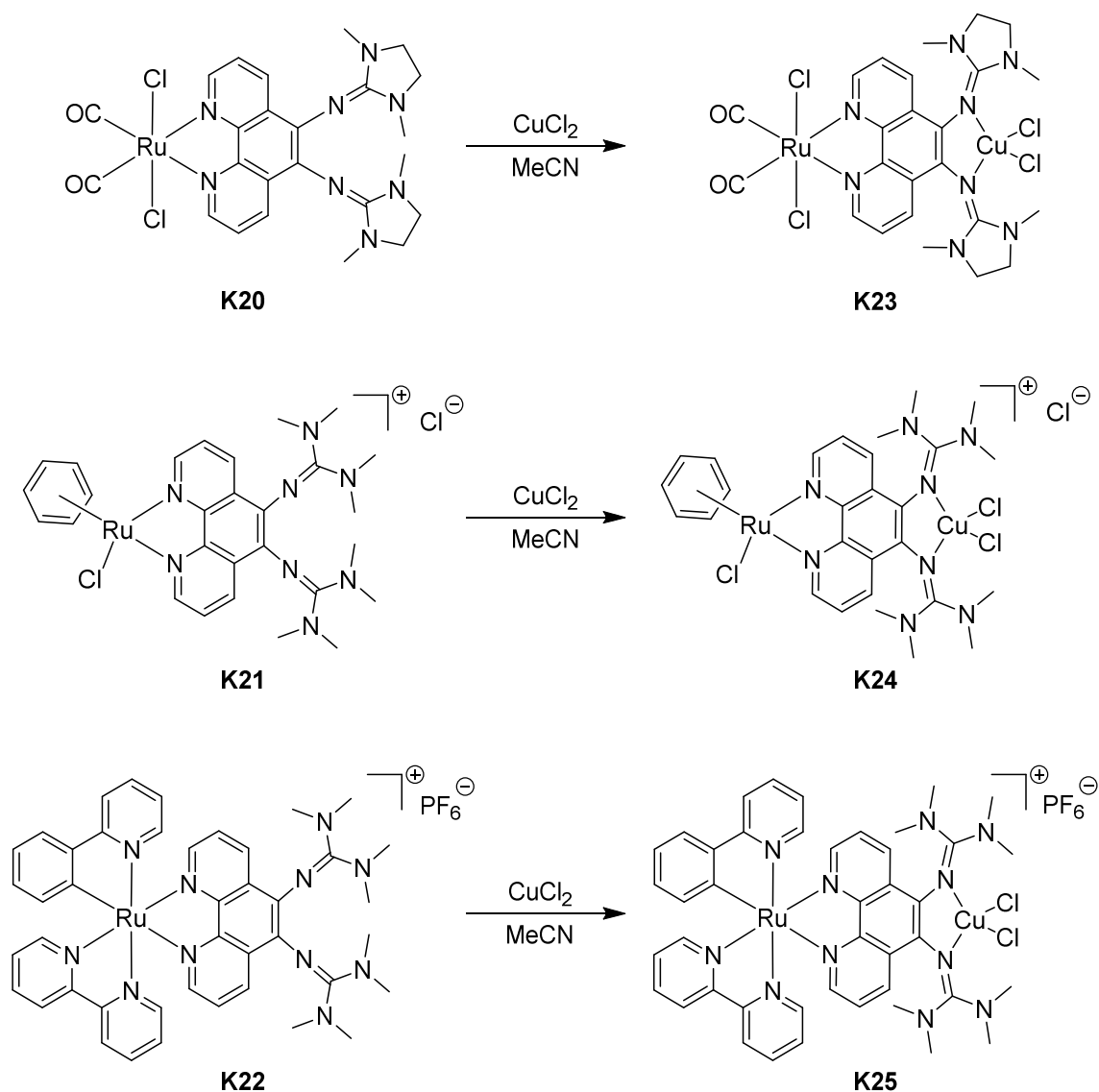


Abb. 6-17: Synthese der heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexe **K23**, **K24** und **K25**.



optische Eigenschaften auf, die zur Darstellung von Elektronentransfersystemen sehr vorteilhaft sind. Insgesamt sind **K20**, **K21** und **K22** sehr gut geeignet, um eine mögliche Koordination an den Guanidin-Gruppen bei einem Ruthenium-Ion mit ladungskompensierenden Liganden auf der Phenanthrolin-Seite zu bestätigen.

Zum Nachweis der Koordination auf der Guanidin-Seite wurden **K20**, **K21** und **K22** jeweils mit Kupfer(II)-chlorid in Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt (**Abb. 6-17**). Die Reaktionen sind in allen Fällen erfolgreich und führen zu den heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexen  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})\text{CuCl}_2]$  (**K23**),  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{Cl}$  (**K24**) und  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{PF}_6$  (**K25**), wobei das resultierende Produkt jeweils durch massenspektrometrische Analysen bewiesen ist. Somit ist der Aufbau von zweikernigen heterometallischen Komplexen mit den Phenanthrolin-Guanidin-Hybriden als Linker möglich, wenn die zweifach positive Ladung des Rutheniums durch Liganden mit einer negativen Ladung teilweise oder vollständig ausgeglichen wird. Im Fall von **K18** und **K19** ist das heterobimetallische System daher bisher nicht erreichbar.

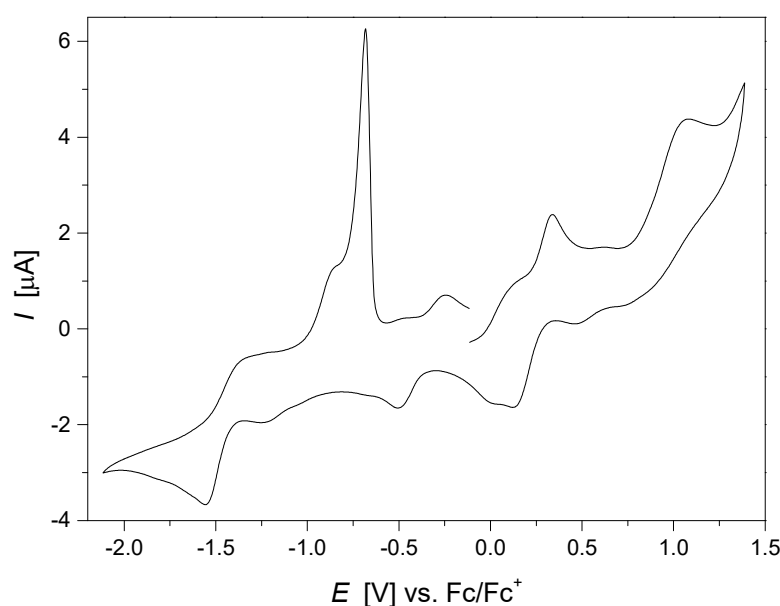
Acetonitril-Lösungen der Ru-Cu-Komplexe **K23** bis **K25** wurden bei Raumtemperatur für UV/Vis-spektroskopische Messungen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 6-8** zusammengefasst. Es werden bei allen Komplexen die üblichen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden erhalten (250 bis 300 nm). Zusätzlich liegen zwischen 370 und 460 nm  $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{N}$ - und  $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cl}$ -MLCT-Anregungen vor. Die Banden zwischen 590 und 860 nm weisen die kleinsten Extinktionskoeffizienten auf und resultieren aus  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergängen. Diese Anregungen sind ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Synthese der heterobimetallischen Ru-Cu-Systeme.

**Tab. 6-8:** UV/Vis-Daten der heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexe **K23** bis **K25**.

Komplex	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
<b>K23</b> PhenDMEG	615, 424 (sh), 389, 294	390, 4020, 5190, 19110
<b>K24</b> PhenTMG	592, 379, 295 (sh), 275	370, 4850, 14760, 18620
<b>K25</b> PhenTMG	851, 459, 287, 255	580, 4090, 19410, 19770

Der neutrale Ru-Cu-Komplex **K23** zeigt deutliche Unterschiede in den Emissionseigenschaften zu der Vorstufe **K20**, wobei alle Fluoreszenz-Signale von **K20** in **K23** nicht mehr vorhanden sind. Es entsteht aber ein neues Signal bei 343 nm ( $\lambda_{\text{Ex}} = 231$  nm), welches jedoch eine wesentlich geringere Intensität aufweist. Die schwachen Signale von **K21** sind

in **K24** nicht mehr zu beobachten. Somit besitzt **K24** keinerlei Fluoreszenz. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 255$  nm zeigt **K25** zwei nah beieinanderliegende Signale bei 353 und 367 nm, die in ihrer Lage mit **K22** übereinstimmen, jedoch um den Faktor zehn intensiver sind. Das auf den  $Ru^{II} \rightarrow N$ -MLCT-Anregungen beruhende Fluoreszenz-Signal von **K22** bei 771 nm ist in **K25** in keiner Weise zu erkennen. Dies kann damit erklärt werden, dass das vom Ruthenium in unbesetzte Ligandenorbitale angeregte Elektron nicht in seinen Grundzustand zurückfallen muss, sondern auf das Cu(II)-Ion an der Guanidin-Seite übertragen werden kann. Eine weitere Möglichkeit besteht in einem Energietransfer auf das Kupfer-Atom, wobei das angeregte Elektron in seinen Grundzustand zurückfällt.



**Abb. 6-18:** Cyclovoltammogramm von **K24** in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100$  mV s<sup>-1</sup>).

Exemplarisch wurde für **K24** eine elektrochemische Untersuchung bei Raumtemperatur in einer Acetonitril-Lösung (0.001 M) mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $NBu_4PF_6$ ; 0.1 M) als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard durchgeführt. Der Komplex zeigt ein sehr umfangreiches irreversibles Verhalten (**Abb. 6-18**). Nach dem Start laufen zwei irreversible Oxidationen bei 0.34 und 1.08 V ab. Darauf folgen mehrere irreversible Reduktionen bei 0.46, 0.12, 0.00, -0.51, -1.23 und -1.56 V und drei weitere Oxidationen bei -1.34, -0.87 und -0.24 V. Bei -0.68 V liegt ein scharfer Stromanstieg vor, welcher wiederum auf Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden kann. Die Vielzahl an Redox-Prozessen ist auf die große Anzahl an verschiedenen Komponenten, wie Ru- und Cu-Atom, den Hybrid-Liganden, unterschiedlich koordinierende Chlorid-Ionen, einen Phenyl-Liganden und Chlorid als Gegenion, zurückzuführen. Diese Komponenten beeinflussen sich gegenseitig stark, so dass die reversiblen Prozesse der einzelnen Komponenten nicht ablaufen können.

## 6.3 Die optisch anregbare Variante Ir(phpy)<sub>2</sub>PhenGua

### 6.3.1 Synthetische Aspekte

Die optisch anregbare Variante Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua ist nicht in der Lage auf der Guanidin-Seite Metall-Ionen zu koordinieren. Diese Bindung wird durch die zweifach positive Ladung des Ruthenium-Ions verhindert. Durch andere Ruthenium-Precursor-Komplexe konnte nachgewiesen werden, dass ein teilweiser oder vollständiger Ausgleich der positiven Ladung am Ruthenium durch Liganden mit einer negativen Ladung eine Koordination auf der Guanidin-Seite ermöglicht. Dies wird jetzt auf das ebenfalls optisch aktive Metall Iridium (vgl. Kap. 1.6.2) übertragen, wobei zur Ladungskompensation zwei Phenylpyridin-Liganden eingesetzt werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zu Bipyridin erfüllt Phenylpyridin zusätzlich die wesentlichen Anforderungen, um ein optisch optimal anregbares System zu generieren. Die Synthese wird wiederum in einem äquimolaren Ansatz durchgeführt, so dass nur die Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden von einem Iridium-Ion koordiniert wird. Durch die äußerst stabilen Bindungen zwischen Iridium und Phenylpyridin wird außerdem eine Dimerisierung und die Bindung von mehr als einer Phenanthrolin-Einheit am Iridium-Atom unterbunden.

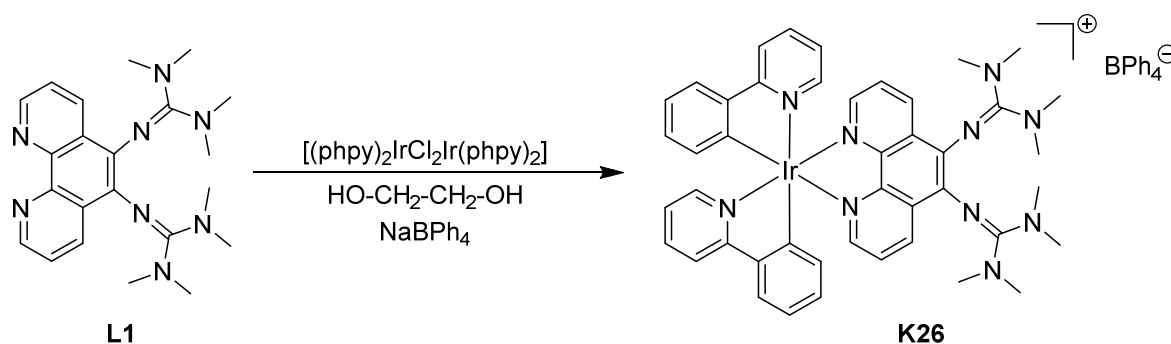


Abb. 6-19: Synthese des Iridium(III)-Phenylpyridin-Komplexes **K26**.

Um die gewünschte Koordination von zwei Phenylpyridin- und einem Phenanthrolin-Guanidin-Liganden zu erreichen, wird das  $\mu$ -Dichloro-Iridium-Dimer  $[(\text{phpy})_2\text{IrCl}_2\text{Ir}(\text{phpy})_2]^{[181]}$  eingesetzt. Das Dimer wird zur Anbindung der Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden **L1** im Verhältnis 1:2 mit diesem bei 150 °C in Ethylenglycol unter nicht Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen umgesetzt (**Abb. 6-19**). Das Produkt ist nach Abschluss der Reaktion (Rühren über Nacht unter Rückfluss) an einer stark rot gefärbten Lösung zu erkennen. Nachdem das nach der Reaktion vorliegende Chlorid-Gegenion gegen ein Tetraphenylborat-Ion ausgetauscht wurde, resultiert das Produkt **K26** als orangefarbener Feststoff. Am Iridium-Ion wurde dabei ebenfalls die gewünschte einkernige Koordination einer Phenanthro-

throlin-Einheit erfolgreich realisiert. Die dreifach positive Ladung des Iridium(III)-Ions wird durch die beiden jeweils einfach negativ geladenen Phenylpyridin-Liganden zu zwei Dritteln kompensiert.

### 6.3.2 Verknüpfung mit Kupfer(II)-chlorid auf der Guanidin-Seite

In den heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexen **K23**, **K24** und **K25** konnte nachgewiesen werden, dass eine Koordination an den Guanidin-Gruppen erfolgt, wenn die positive Ladung des Ruthenium-Atoms auf der Phenanthrolin-Seite durch die negative Ladung koordinierender Anionen ausgeglichen wird (vgl. Kap. 6.2.5). Diese Ladungskompensation trifft auch auf das Iridium-Phenylpyridin-System **K26** zu, wobei die positive Ladung des Iridium(III)-Ions nicht vollständig ausgeglichen wird. Somit sollte an den Guanidin-Gruppen von **K26** ebenfalls eine Koordination eines weiteren Metall-Ions möglich sein.

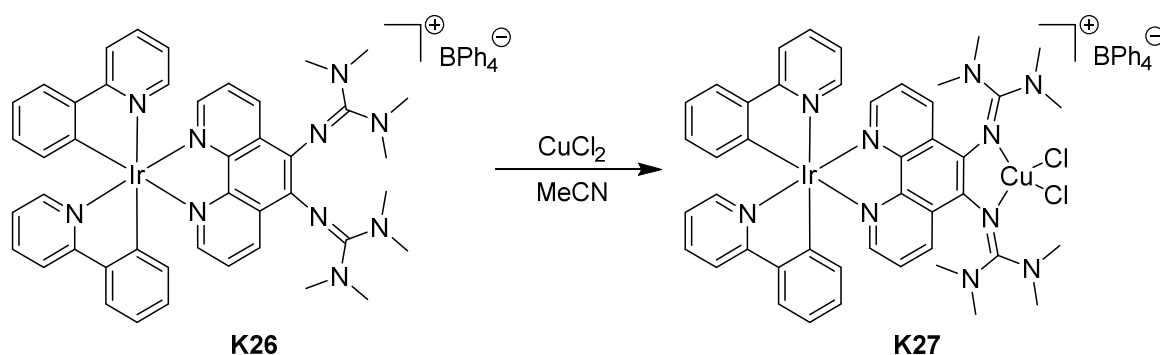


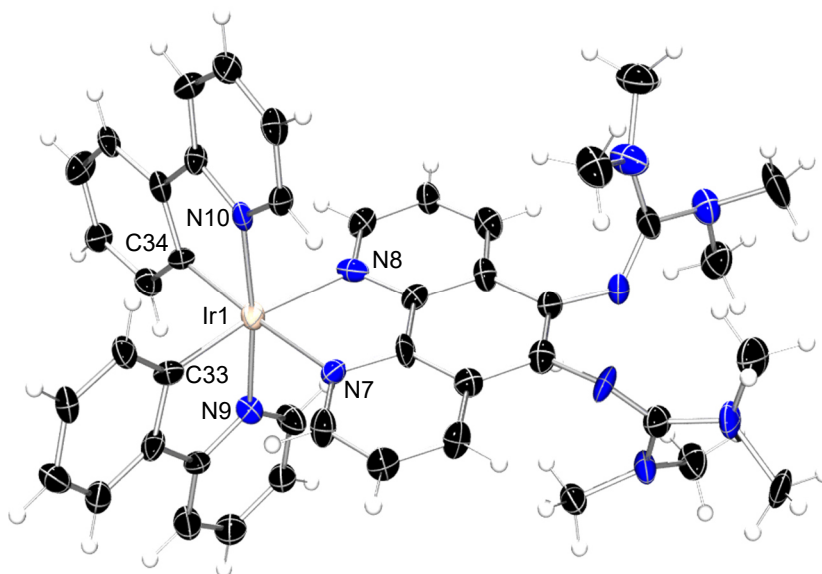
Abb. 6-20: Synthese des heterobinuklearen Ir-Cu-Komplexes **K27**.

**K26** wurde analog zu den Ruthenium-Systemen **K20**, **K21** und **K22** mit Kupfer(II)-chlorid in Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt (Abb. 6-20), um die Koordination auf der Guanidin-Seite nachzuweisen. Auch im Fall von **K26** ist diese Reaktion erfolgreich und führt zu dem heterobinuklearen Ir-Cu-Komplex  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{BPh}_4$  (**K27**). Auch dieses Produkt kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Daher ist auch der Aufbau von Iridium-enthaltenden zweikernigen heterometallischen Komplexen mit den Phenanthrolin-Guanidin-Hybriden als Linker möglich.

### 6.3.2 Kristallstrukturen

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **K26** resultieren nach zwei Wochen durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung. Die Kristallisation erfolgt monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der erhaltene einkernige Iridium(III)-Komplex weist eine oktaedrische Koordinationsgeo-

metrie des zentralen Ir-Ions (Ir1) auf. Dabei sind die beiden N-Donorfunktionen der Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden (N7 und N8) und die N-Donorfunktionen (N9 und N10) und die deprotonierten Kohlenstoff-Atome (C33 und C34) der beiden Phenylpyridin-Liganden am Iridium-Atom gebunden (**Abb. 6-21**). Zusätzlich ist das Tetraphenylborat-Gegenion und ein Diethylether-Molekül in der Zelle enthalten. Ausgewählte Strukturparameter sind in **Tab. 6-9** zusammengefasst. Die Längen der Bindungen zwischen Iridium-Ion und den Phenanthrolin-Stickstoff-Atomen betragen im Mittel 2.130(7) Å und sind damit etwas länger als in den Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua-Komplexen **K18** und **K19** (2.055(4) Å (av), vgl. Kap. 6.1.2) und dem Ruthenium-Aryl-Komplex **K21** (2.097(4) Å (av), vgl. Kap. 6.2.2). Im Vergleich zu **K20** wird eine etwa gleich lange Bindung erhalten (2.121(5) Å (av), vgl. Kap. 6.2.2). Die Bindungen zu den N-Donorfunktionen der Phenylpyridin-Liganden liegen mit durchschnittlich 2.050(7) Å (Ir1-N<sub>Phpy</sub>) im gleichen Bereich wie die Ru-N<sub>Bipy</sub>-Bindungen in **K18** und **K19** (2.060(4) Å bzw. 2.045(4) Å (av)). Der Abstand zu den Kohlenstoff-Atomen beträgt gemittelt 1.991(8) Å und ist damit etwas länger als im Ruthenium-Carbonyl-Komplex **K20** (1.945(8) Å (av)), obwohl am Phenylpyridin eine negative Ladung vorhanden ist. Der gemittelte Bindungswinkel von 90.1° stimmt mit dem ideal-typischen Wert für oktaedrische Anordnungen von 90° überein. Durch den Bisswinkel des Phenanthrolin- bzw. der Phenylpyridin-Liganden werden die N7-Ir1-N8-, N10-Ir1-C34- und N9-Ir1-C33-Winkel gestaucht, wobei die N<sub>Phpy</sub>-Ir1-C<sub>Phpy</sub>-Winkel über 2° größer sind. Entlang der Achsen liegt ein mittlerer Winkel von 173.0° vor, der im Vergleich zu **K18** und **K19** etwas größer (172.6 bzw. 171.8°, vgl. Kap. 6.1.2) und zu **K20** etwas kleiner ist (174.4°, Vgl. Kap. 6.2.2). Die Diederwinkel zwischen den Phenylpyridin-Ebenen N9-Ir1-C33 bzw. N10-Ir1-C34 und der Phenanthrolin-Ebene N7-Ir1-N8 betragen 89.6 bzw. 86.5°. Diese Werte stimmen nahezu mit dem



**Abb. 6-21:** Molekülstruktur von **K26** im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

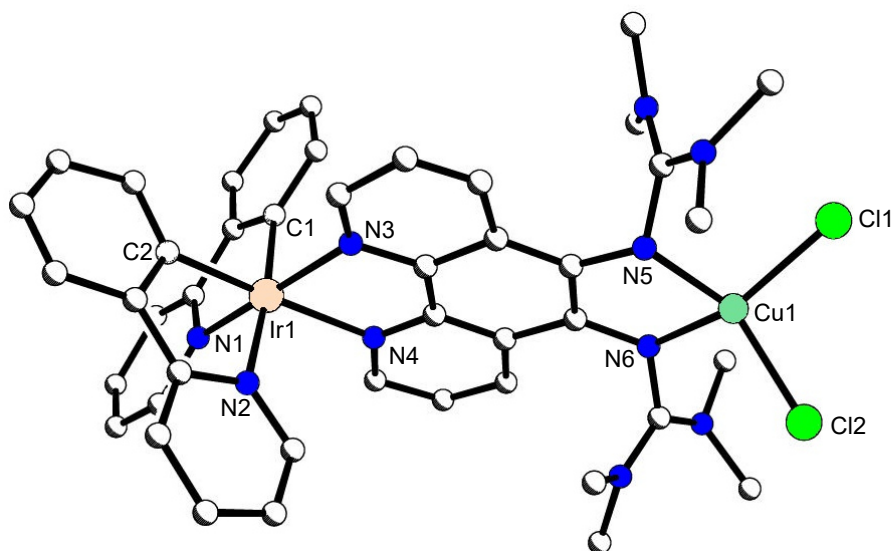
**Tab. 6-9:** Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° von **K26**.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ir1-N <sub>Phen</sub> (av)	2.130(7)	N7-Ir1-N8	77.7(3)
Ir1-N <sub>Phpy</sub> (av)	2.050(7)	C33-Ir1-C34	88.8(3)
Ir1-C <sub>Phpy</sub> (av)	1.991(8)	N7-Ir1-C33	93.0(3)
N <sub>Imin</sub> =C <sub>Imin</sub> (av)	1.302(10)	N8-Ir1-C34	100.7(3)
C <sub>Imin</sub> -N <sub>Amin</sub> (av)	1.371(10)	N <sub>Phpy</sub> -Ir1-C <sub>Phpy</sub> (av)	80.1(3)
		N9-Ir1-N7	90.0(3)
		N9-Ir1-N8	97.2(3)
		N9-Ir1-C34	93.8(3)
		N10-Ir1-N7	96.5(3)
		N10-Ir1-N8	87.8(2)
		N10-Ir1-C33	95.5(3)
		N7-Ir1-C34	176.1(3)
		N8-Ir1-C33	170.4(3)
		N9-Ir1-N10	172.5(3)
$\rho$	0.95		

Mittelwert der Diederwinkel der Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua-Komplexe **K18** und **K19** von 89.0° überein. Zwischen den Phenylpyridin-Ebenen besteht ein Winkel von 88.4°. Somit liegt auch in **K26** insgesamt eine leichte Verzerrung der oktaedrischen Geometrie vor. Mit einem Wert von  $\rho = 0.95$  (**Tab. 6-9**) deutet der strukturelle Parameter auf weniger lokalisierte Doppelbindungen innerhalb der Guanidin-Funktion hin. Dabei werden die Guanidin-Gruppen durch die Koordination an der Phenanthrolin-Einheit leicht beeinflusst. Dieser Effekt wird auch bei dem Ruthenium-Aryl-Komplex **K21** beobachtet, der in der Lage ist, auf der Guanidin-Seite ein Cu-Ion zu koordinieren. Somit könnte die Delokalisierung der Doppelbindungen der Guanidin-Funktionen ein Hinweis auf die Fähigkeit sein ein heterobinukleares System ausbilden zu können.

Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Dichlormethan-Lösung konnte eine Kristallisation von **K27** innerhalb von einer Woche erreicht werden. Die Röntgenstruktur-

analyse dieser Einkristalle liefert jedoch einen schlechten Datensatz, so dass nur eine isotrope Strukturverfeinerung möglich war. Dennoch ist die Qualität der Daten für einen Nachweis der Koordination von Kupfer(II)-chlorid auf der Guanidin-Seite absolut ausreichend (**Abb. 6-22**). Analog zu **K26** weist das Iridium-Ion (Ir1) von **K27** eine oktaedrische Koordinationsgeometrie an der Phenanthrolin-Einheit (N3 und N4) des Hybrid-Liganden auf. Zusätzlich sind weiterhin die beiden Phenylpyridin-Liganden (N1 und C1 bzw. N2 und C2) am Iridium-Atom koordiniert. Die Umgebung des Kupfer(II)-Ions auf der Guanidin-Seite ist tetraedrisch infolge der Koordination von zwei Chlorid-Liganden (Cl1 und Cl2) und den beiden N-Donorfunktionen der Guanidin-Gruppen (N5 und N6). Somit liegt auf der Guanidin-Seite eine mit den homonuklearen Kupfer-Komplexen übereinstimmende Geometrie vor (vgl. Kap. 5.1.2). Weitere verlässliche Aussagen zur Molekülstruktur lassen die Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht zu.



**Abb. 6-22:** Molekülstruktur von **K27** im Festkörper (ohne Wasserstoff-Atome und Gegenion).

### 6.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

Für UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden Dichlormethan-Lösungen von **K26** und **K27** mit einer Konzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  bei Raumtemperatur eingesetzt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 6-10** zusammengefasst. Es werden Extinktionskoeffizienten zwischen  $10^3$  und  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  erhalten.

In **K26** können die üblichen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden bei 270 und 231 nm beobachtet werden. Die restlichen Anregungen zwischen 385 und 295 nm resultieren hauptsächlich aus den  $\text{Ir}^{\text{II}} \rightarrow \text{N-MLCT}$ -Anregungen, welche im Gegensatz zu den Ruthenium-Varianten bei etwas höherer Energie erfolgen (vgl. Kap. 6.1.3 und 6.2.3). Im Fall von **K27** sind ebenfalls die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden bei 258 und 231 nm und

die Ir<sup>II</sup>→N-MLCT-Anregungen zwischen 370 und 295 nm vorhanden. Zusätzlich liegen die Banden der N→Cu<sup>II</sup>-LMCT- bei 296 nm und Cu<sup>II</sup>→Cl-MLCT-Übergänge bei 413 nm vor. Die Bande bei 475 nm weist einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten auf und resultiert somit aus einer Cu<sup>II</sup>-d-d-Anregung. Dieser Übergang bestätigt ebenfalls das heterodinukleare System (vgl. Kap. 6.2.5).

**Tab. 6-10:** UV/Vis-Daten der Iridium-Komplexe **K26** und **K27**.

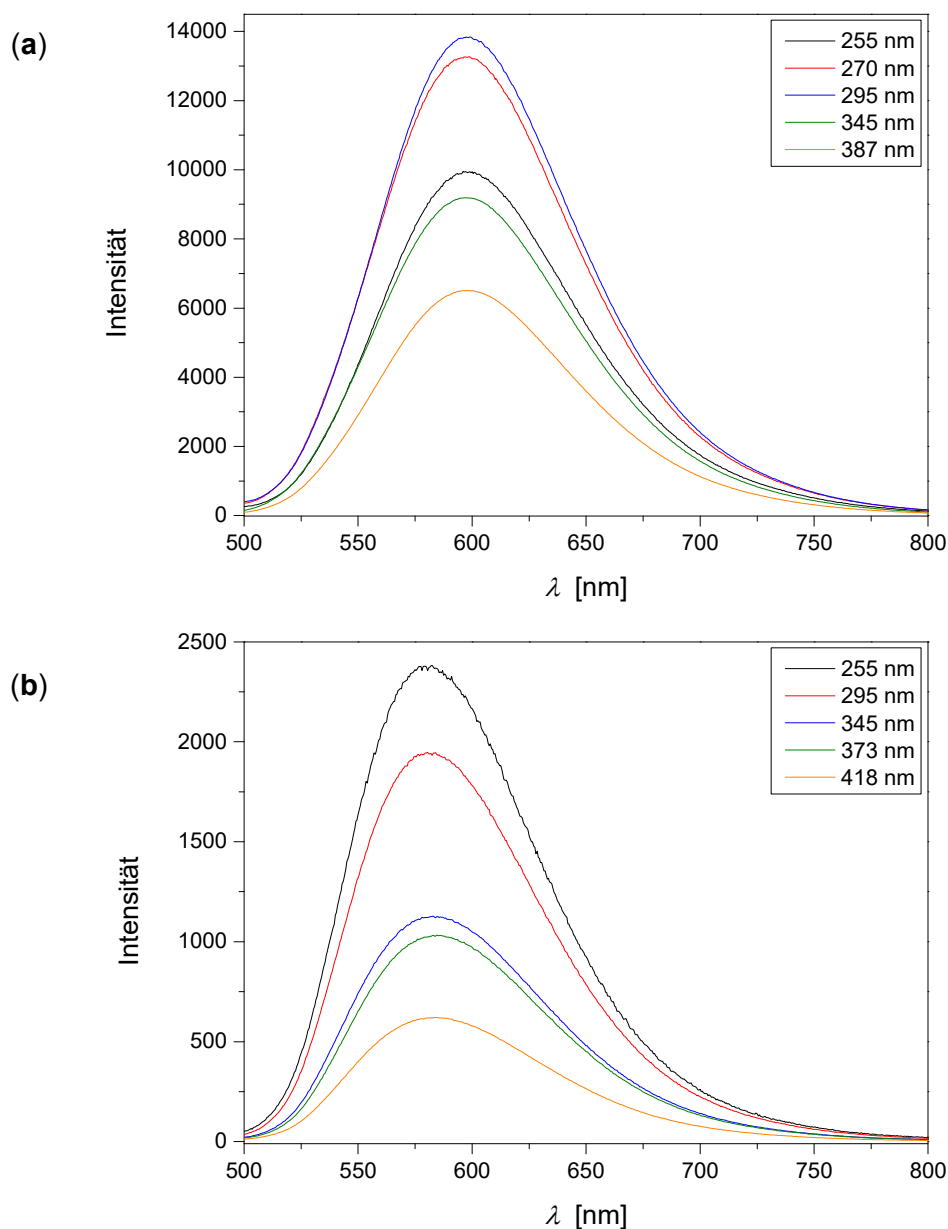
Komplex	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>K26</b>	385 (sh), 366 (sh), 343 (sh), 295 (sh), 270, 231	10540, 11520, 13710, 37620, 60720, 69120
<b>K27</b>	475, 413 (sh), 370, 351 (sh), 296, 258, 231	2940, 10590, 13400, 15910, 51060, 59040, 50130

Die Untersuchung der Emissionseigenschaften erfolgte durch Anregung bei verschiedenen Wellenlängen und Aufnahme eines Fluoreszenz-Spektrums von den jeweiligen Dichlormethan-Lösungen. **K26** zeigt, wie die Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua-Varianten **K18** und **K19** (vgl. Kap. 6.1.3), ein einzelnes Fluoreszenz-Signal bei 598 nm (**Abb. 6-23, (a)**). Die Lage dieses Signals ist weitestgehend konstant bei den verschiedenen Anregungswellenlängen und weist eine sehr hohe Intensität auf. Dabei besteht eine Abhängigkeit der Intensität der Emission von der Anregungswellenlänge. Zunächst nimmt die Intensität von  $\lambda_{Ex} = 255$  zu 295 nm zu, bei  $\lambda_{Ex} = 295$  nm erfolgt die stärkste Fluoreszenz und anschließend nimmt die Intensität wieder ab ( $\lambda_{Ex}$  bis 387 nm). Analog zu **K18** und **K19** kann diese Emission auf das angeregte Iridium-System (Ir<sup>\*</sup>) zurückgeführt werden, wobei das auf die Liganden übertragene Elektron in seinen Grundzustand am Iridium-Atom zurückfällt.

Im Vergleich zu **K26** zeigt **K27** ein sehr ähnliches Fluoreszenz-Verhalten mit einem Signal bei hoher Wellenlänge, wobei die Intensität der Emission wesentlich geringer ausfällt (**Abb. 6-23, (b)**). Die Lage des Maximums schwankt bei den verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 581 und 584 nm. Damit liegt das Signal bei einer etwas kleineren Wellenlänge als bei **K26**. Es zeigt sich ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Intensität der Emission von der Anregungswellenlänge. Dabei nimmt die Fluoreszenz-Intensität von  $\lambda_{Ex} = 255$  zu 418 nm ab. Aufgrund der übereinstimmenden Lage mit **K26** bildet dieses Signal das angeregte Iridium-System (Ir<sup>\*</sup>) ab, welches durch Energieabgabe in Form von Licht in seinen Grundzustand zurückfällt. Infolge der starken Intensitätsabnahme im Vergleich zu **K26** wird aber dennoch davon ausgegangen, dass das angeregte Elektron oder die Anregungsenergie hier auf den Kupfer-Akzeptor übertragen werden konnte. Die verbleibende Emis-



sion kann mit weiteren angeregten Zuständen, bei denen ein anderes Elektron aus einem Iridium-d-Orbital zu den Liganden übertragen wird, erklärt werden. Dieses Elektron oder dessen Anregungsenergie kann dann nicht zum Akzeptor transferiert werden und fällt in den Grundzustand zurück. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Übertragung des Elektrons oder der Energie aus dem angeregten System zum Akzeptor nicht in allen Fällen erfolgt, sondern statistisch verteilt abläuft. Die nicht übertragenen Elektronen fallen, wie in **K26** ohne Akzeptor-Einheit, in den Grundzustand zurück. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 295$  nm beträgt die Quote der transferierten Elektronen bzw. der Energie etwa 86 %. Im Vergleich dazu liegt bei einer Anregungswellenlänge von ca. 380 nm in ungefähr 84 % der Fälle ein Elektronen- bzw. Energietransfer vor.

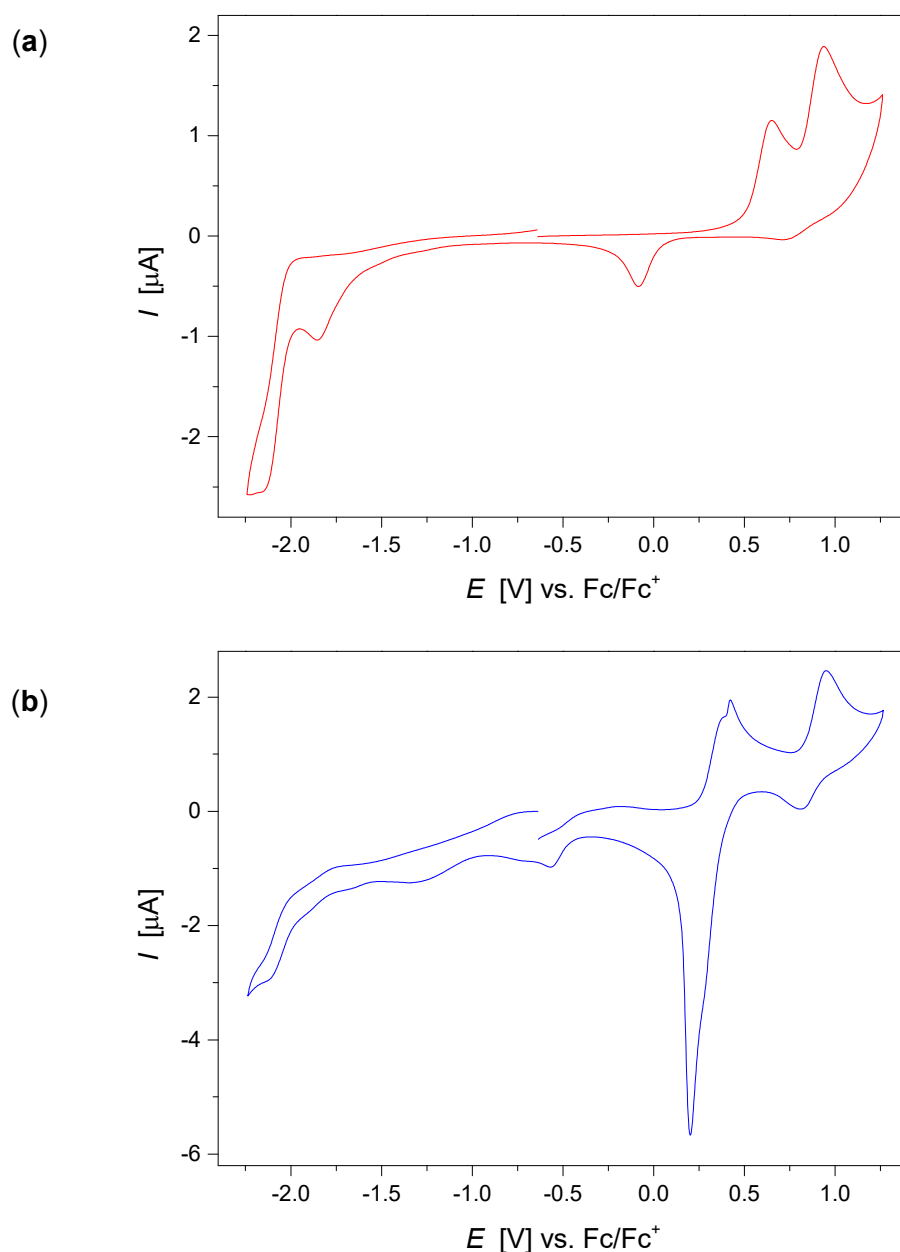


**Abb. 6-23:** Fluoreszenz-Spektren der Komplexe **K26** (a) und **K27** (b) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen in Dichlormethan.

### 6.3.4 Redox-Verhalten

Die elektrochemische Untersuchung von **K26** und **K27** wurde bei Raumtemperatur in einer Acetonitril-Lösung (0.001 M) mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>; 0.1 M) als Leitsalz und Ferrocen als interner Standard durchgeführt.

Der Iridium-Komplex **K26** zeigt ein irreversibles Verhalten (**Abb. 6-24, (a)**). Zunächst laufen zwei irreversible Oxidationen bei 0.65 und 0.94 V ab. Die erste irreversible Oxidation erfolgt vermutlich an den Guanidin-Funktionen innerhalb des Hybrid-Liganden. Da diese Gruppen durch die Koordination des Iridiums auf der Phenanthrolin-Seite bereits leicht beeinflusst



**Abb. 6-24:** Cyclovoltammogramme von **K26** (a) und **K27** (b) in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

werden (vgl. Kap. 6.3.2), weist der Ligand nicht mehr die reversiblen Eigenschaften des reinen PhenTMG-Moleküls auf (vgl. Kap. 3.6). Die zweite Oxidation entspricht der Umwandlung von Iridium(III) zu Iridium(IV). Anschließend folgen drei irreversible Reduktionen, von denen die erste bei -0.08 V eine Rückreduktion der beiden vorherigen Oxidationsprozesse sein könnte. Bei -1.86 und -2.16 V laufen die beiden anderen irreversiblen Reduktionen, welche die Phenylpyridin-Liganden betreffen, ab.

Für den Ir-Cu-Komplex **K27** resultiert ein weitestgehend irreversibles Verhalten (**Abb. 6-24, (b)**). Nach dem Start erfolgt bei 0.42 V eine irreversible Oxidation, die einen Zwei-Elektronen-Prozess darstellen könnte und daher vermutlich die Oxidation des Hybrid-Liganden repräsentiert. Darauf folgt ein quasi-reversibler Prozess bei  $E_{1/2} = 0.88$  V ( $\Delta E = 142$  mV), der erneut der Iridium-Oxidation entsprechen könnte. Des Weiteren liegen mehrere kleine irreversible Vorgänge bei Potentialen von -0.57, -1.30 und -2.10 V vor, die nicht weiter zugeordnet werden können. Bei 0.20 V liegt ein scharfer Stromanstieg vor, welcher auch hier auf Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden kann.

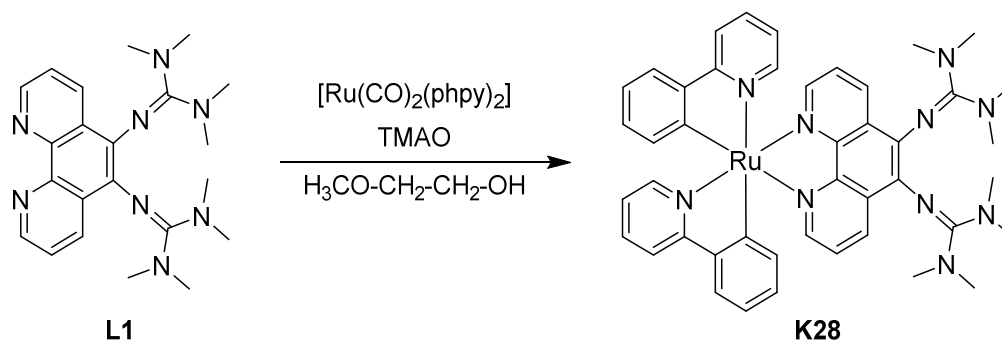
Zwischen den verschiedenen Komponenten von **K26** und **K27**, wie beispielsweise Ir- und Cu-Atom, Phenylpyridin, Chlorid-Ionen und Hybrid-Ligand, besteht eine starke gegenseitige Beeinflussung, so dass die reversiblen Prozesse der einzelnen Komponenten fast vollständig eingeschränkt werden bzw. erst gar nicht ablaufen. Daher können die Peaks nicht eindeutig bestimmten Prozessen zugeordnet werden. Zusätzlich ist das Tetraphenylborat-Gegenion der beiden Verbindungen stark Redox-aktiv, so dass Auswirkungen auf den gesamten Messbereich entstehen könnten.

## 6.4 Die Variante Ru(phpy)<sub>2</sub>PhenGua

### 6.4.1 Synthetische Aspekte

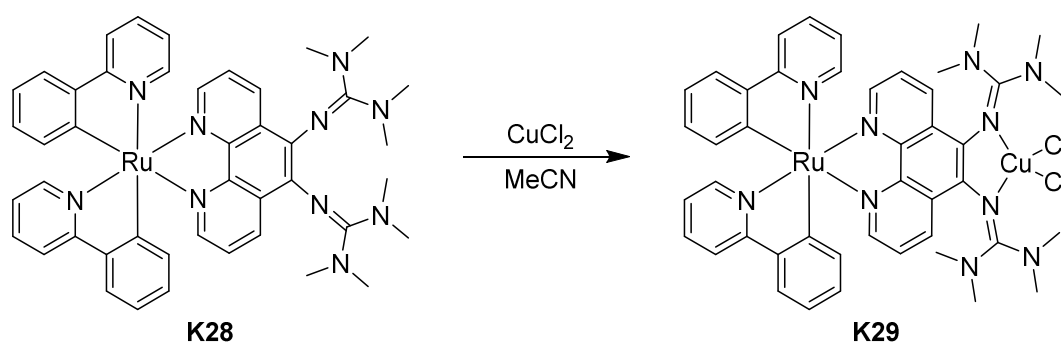
Der Einsatz von Phenylpyridin-Liganden zur Ladungskompensation von Iridium und der damit erfolgreichen Synthese eines heterobimetallischen Systems, das einen Elektronentransfer ermöglicht, kann auf Ruthenium übertragen werden. Dabei wird durch zwei Phenylpyridin-Liganden der Ausgleich der zweifach positiven Ladung des Ruthenium-Ions erreicht. Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass bei vollständiger Ladungskompensation eine Koordination auf der Guanidin-Seite möglich ist (vgl. Kap. 6.2). Im Falle der Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua-Varianten **K18** und **K19** konnte diese Koordination nicht erzielt werden, so dass ein Austausch der Liganden durch die große Übereinstimmung zwischen Phenylpyridin und Bipyridin dem gewünschten Ziel sehr nahekommt. Die Synthese wird erneut in

einem äquimolaren Ansatz durchgeführt, um nur eine Phenanthrolin-Einheit des Hybrid-Liganden am Ruthenium zu koordinieren und eine Dimerisierung zu verhindern.



**Abb. 6-25:** Synthese des Ruthenium(II)-Phenylpyridin-Komplexes **K28**.

Zur Synthese wird das Ruthenium(II)-Phenylpyridin-Carbonyl-System  $[\text{Ru}(\text{pypy})_2(\text{CO})_2]$ <sup>[182]</sup> eingesetzt, welches die gewünschte Koordination von zwei Phenylpyridin- und einem Hybrid-Liganden ermöglicht. Dazu wird der Phenanthrolin-Guanidin-Ligand **L1** mit dem Ruthenium-Phenylpyridin-Precursor und Trimethylamin-N-oxid (TMAO) in 2-Methoxyethanol ( $\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) bei 130 °C für 24 Stunden unter Wasser- und Sauerstoff-freien Bedingungen umgesetzt, wobei der stark violett gefärbte Ruthenium-Komplex **K28** erhalten wird (**Abb. 6-25**). Das eingesetzte TMAO dient während der Reaktion für die Oxidation des Carbonyl-Liganden, der anschließend als  $\text{CO}_2$  das Reaktionsgemisch verlässt, und wird dabei selbst zu Trimethylamin reduziert, welches ebenfalls gasförmig aus der Lösung austreten kann. **K28** resultiert nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung als dunkel violetter Feststoff. Dabei wurde der erwünschte einkernige Ruthenium-Komplex mit zwei Phenylpyridin- und einem Hybrid-Liganden dargestellt.



**Abb. 6-26:** Synthese des heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexes **K29**.

Bisher war eine Koordination eines weiteren Metall-Ions auf der Guanidin-Seite nur bei einer Kompensation der positiven Ladung des Ruthenium- bzw. Iridium-Atoms möglich (vgl. Kap. 6.2.5 und 6.3.2). Da dies auch für das Ruthenium-Phenylpyridin-System **K28** gilt, wurde durch Umsetzung mit Kupfer(II)-chlorid in Acetonitril unter Rückfluss ebenfalls eine

Koordination eines Kupfer-Atoms auf der Guanidin-Seite erreicht (**Abb. 6-26**). Dabei resultiert der heterobinukleare Ru-Cu-Komplex  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]$  **K29** als rotbrauner Feststoff.

**K28** und **K29** konnten nicht kristallisiert und somit nicht röntgenographisch untersucht werden. Die Bestätigung der Struktur ist daher schwierig, wobei **K28** eindeutig mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Das Signal von **K28** ist im Massenspektrum von **K29** vollständig verschwunden, wodurch ein Hinweis für die erfolgreiche Reaktion erhalten wird. Zusammen mit den weiteren Analysemethoden ist der Nachweis für **K29** ebenfalls erbracht. In der IR-Spektroskopie ist beispielsweise die typische Guanidin-Schwingung (C=N) durch die Koordination von  $\text{CuCl}_2$  an den Guanidin-Einheiten in **K29** stark eingeschränkt. Weitere Hinweise liefern die UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie, die im nachfolgenden Kapitel betrachtet werden.

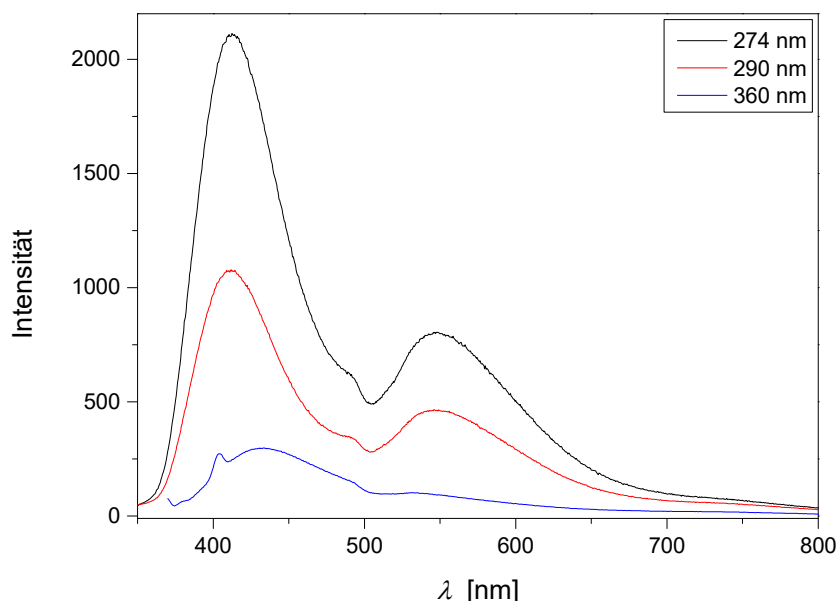
#### 6.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Messungen von Dichlormethan-Lösungen von **K28** und **K29** ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur sind in **Tab. 6-11** zusammengefasst. Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden liegen für **K28** bei 274 nm und für **K29** bei 279 nm vor. Zusätzlich zeigen beide Komplexe die  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{N}$ -MLCT-Anregungen zwischen 360 und 490 nm. Für **K29** werden weitere Übergänge erhalten, die den  $\text{N} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT- und den  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cl}$ -MLCT-Anregungen zugeordnet werden können. Eine weitere sehr kleine Bande ist als Schulter zu erkennen, welche dem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -d-d-Übergang entspricht. Die zusätzlichen Anregungen von **K29** im Vergleich zu **K28** bestätigen ebenfalls das heterobinukleare System.

**Tab. 6-11:** UV/Vis-Daten der Ruthenium-Komplexe **K28** und **K29**.

Komplex	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]
<b>K28</b>	488, 360, 274	4710, 10710, 51170
<b>K29</b>	533 (sh), 420 (sh), 381, 292, 279	3220, 9070, 14180, 50600, 50850

Die Fluoreszenz-Eigenschaften von **K28** und **K29** wurden ebenfalls untersucht, um zu ermitteln, ob ein Elektronen- bzw. Energietransfer im Fall von **K29** erfolgen kann. Dazu wurde auf die jeweilige Dichlormethan-Lösung bei verschiedenen Anregungswellenlängen eingestrahlt und anschließend ein Fluoreszenz-Spektrum aufgenommen.



**Abb. 6-27:** Fluoreszenz-Spektrum von **K28** bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen in Dichlormethan.

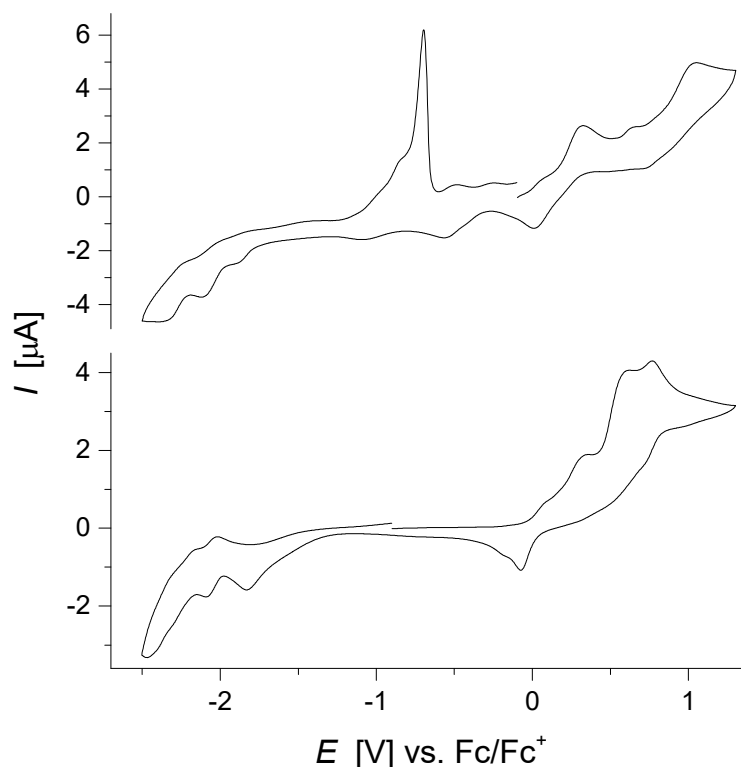
Im Gegensatz zu den Ru(bipy)<sub>2</sub>PhenGua-Varianten **K18** und **K19** und der Ir(phpy)<sub>2</sub>Phen-TMG-Variante **K26** zeigt **K28** zwei Fluoreszenz-Signale (**Abb. 6-27**). Dieses Verhalten wurde bereits bei der Ru(phpy)(bipy)PhenTMG-Variante **K22** beobachtet. Auch für **K28** resultiert eine Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungswellenlänge, wobei mit sinkender Anregungsenergie (steigende Wellenlänge) die Intensität abnimmt. Während das erste Signal bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 274$  nm bei 413 nm liegt, ist das weniger intensive Signal bei 548 nm zu sehen. Im Vergleich mit  $\lambda_{Ex} = 290$  nm ist die Lage der Signale sehr konstant. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Ex} = 360$  nm sind die Maxima minimal zu kleineren Wellenlängen verschoben. Verglichen mit den bisherigen Systemen kann vor allem die zweite Emission auf das angeregte Ruthenium-System (Ru\*) zurückgeführt werden. Bei Auftreten dieser Fluoreszenz fällt das angeregte Elektron in seinen Grundzustand zurück, da kein Akzeptor auf der Guanidin-Seite vorhanden ist.

Das heterobinukleare Ru-Cu-System **K29** weist nahezu gar keine Fluoreszenz mehr auf. Allenfalls kann die Emission gerade noch erahnt werden mit Maxima, die mit denen von **K28** ungefähr übereinstimmen. Die Signale zeigen dabei etwa 2-3 % der Intensität der Emissionen von **K28**. Somit wurde das vom Ruthenium angeregte Elektron oder dessen Anregungsenergie auf den Kupfer-Akzeptor übertragen. Dieser Transfer erfolgte nahezu in 100 % der angeregten Moleküle.

### 6.4.3 Redox-Verhalten

**K28** und **K29** wurden ebenfalls bei Raumtemperatur in einer Acetonitril-Lösung (0.001 M) mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>; 0.1 M) als Leitsalz und Ferrocen

als internem Standard untersucht. Für beide Komplexe resultiert ein irreversibles Verhalten (**Abb. 6-28**). Nach dem Start durchläuft **K28** zunächst eine aufgrund der Lage dem Phen-TMG-Liganden zuzuordnende Oxidation bei 0.36 V gefolgt von zwei weiteren Oxidationen mit einem hohen Strom bei 0.62 und 0.77 V, von denen eine den Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Übergang repräsentiert. Bei -0.07 V bzw. -1.83 und -2.09 V laufen Reduktionen des PhenTMG-Liganden bzw. der Phenylpyridin-Liganden ab. Ein möglicher reversibler Vorgang der Phenylpyridin-Liganden wird durch Oxidationen auf dem Rückweg bei -2.16 und -2.02 V angedeutet. Der Ru-Cu-Komplex **K29** zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Die Oxidation des Ruthenium-Ions (1.05 V) ist ebenso zu erkennen, wie die Reduktionen der Phenylpyridin-Liganden (-1.87 und -2.12 V). Lediglich der Redox-Prozess des PhenTMG-Liganden bei 0.17 V ist quasi-reversibel ( $\Delta E = 315$  mV). Dieser Vorgang kann aber auch von einem Redox-Prozess des Kupfers überlagert werden. Zusätzlich liegt bei -0.70 V ein scharfer Stromanstieg vor, der ebenfalls auf Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche hindeutet.



**Abb. 6-28:** Cyclovoltammogramme von **K28** (unten) und **K29** (oben) in Acetonitril bei 25 °C.

## 6.5 Vergleich mit Elektronentransfersystemen aus der Literatur

Die dargestellten heterobinuklearen Komplexe **K25**, **K27** und **K29** könnten als Elektronentransfersysteme dienen. Der Nachweis dieser Eigenschaft erfolgt über die Fluoreszenzspektroskopie, in der die Vorstufen dieser Verbindungen aufgrund des angeregten Systems (Ru<sup>\*</sup>/Ir<sup>\*</sup>) eine sehr starke Emission zeigen. Dieses Fluoreszenz-Signal ist in den hetero-

binuklearen Komplexen dann nicht mehr oder mit minimaler Intensität im Vergleich zu den Vorstufen zu beobachten. Somit ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass ein Transfer stattgefunden hat. Dabei kann - wie gewünscht - ein Elektronentransport zum Kupfer-Akzeptor abgelaufen sein. Es besteht aber auch die Möglichkeit eines Energietransfers zum Akzeptor, wobei das angeregte Elektron nach Abgabe der Anregungsenergie in seinen Grundzustand zurückfällt. Durch einen Literaturvergleich sollen diese und weitere Eigenschaften weiterführend diskutiert werden.

Für Ruthenium(II)-Polypyridin-Chromophore wurde bereits sehr oft die starke Emission bei ungefähr 600 nm beschrieben, welche in den hier dargestellten Komplexen zum Aufbau der Elektronentransfersysteme ebenfalls zu beobachten ist. Dieses Fluoreszenz-Signal resultiert eindeutig aus der  $Ru^{II} \rightarrow N$ -MLCT-Anregung ( $Ru^*$ ).<sup>[41b]</sup>

2003 stellten KASUGA *et al.*<sup>[149]</sup> heterobinukleare Systeme vor, die aus einer  $Ru(bipy)_2$ -Spezies einem Phenanthrolin-Schiffbase-Hydroxy-Linker und verschiedenen Akzeptor-Metallen bestehen (vgl. Kap. 3.8). Dabei wurden Kupfer-, Nickel- und Zink-Ionen auf der Akzeptor-Seite eingesetzt. Ein Vergleich der Fluoreszenz-Intensität zu den Vorstufen ohne koordinierten Akzeptor war nicht möglich, da die Darstellung der Systeme *in-situ* erfolgte. Daher verglichen die Autoren die Emission der heteronuklearen Komplexe bei ca. 670 nm mit der Intensität der Fluoreszenz von  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ , wobei die heterobinuklearen Systeme mit Kupfer- und Nickel-Akzeptor lediglich etwa 2 % der Intensität von  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  aufweisen. Dieser Effekt des Fluoreszenz-Quenchings wurde durch das gebundene Akzeptor-Metall erklärt, das als Akzeptor innerhalb eines Elektronen- oder Energietransfers fungiert. Dabei wurde eine sehr kurzlebige angeregte Spezies nachgewiesen, welche einen Transfer von Energie bzw. eines Elektrons ermöglicht. Für beide Vorgänge wird ein freies d-Orbital benötigt. Im Fall des heterobinuklearen Komplexes mit Zink-Akzeptor liegt daher kein Transfer vor. Ein Elektronentransport wurde aufgrund von großen Differenzen zwischen der  $Ru^{II}/Ru^{III}$ -Oxidation und der  $Cu^{II}/Cu^I$ - bzw.  $Ni^{II}/Ni^I$ -Reduktion als weniger wahrscheinlich eingestuft. Der Energietransfer beruht auf der Überlappung von Orbitalen des angeregten Chromophors und der Akzeptor-Seite, wobei das angeregte Elektron kurzzeitig in das Orbital des Akzeptors verschoben wird, die Anregungsenergie abgibt und zurück in seinen Grundzustand am Ruthenium-Atom springt. Bei diesem Energietransfer liegt somit indirekt ebenfalls ein Elektronentransport vor. Eine langlebige ladungsseparierte Spezies konnte hingegen nicht detektiert werden.

Ein sehr ähnliches System von LEIBL und AUKAULO *et al.*,<sup>[148b]</sup> dessen Linker im Vergleich zu KASUGA *et al.*<sup>[149]</sup> lediglich um vier *tert*-Butyl-Gruppen erweitert ist, zeigt ein analoges Verhalten. Es konnte jedoch in diesem Fall die Vorstufe des heterobinuklearen Systems



ohne Akzeptor-Metall (Kupfer) synthetisiert werden, so dass die Emissionen der beiden Systeme direkt verglichen werden können. Dabei zeigt sich kein signifikanter Unterschied in den Intensitäten der Fluoreszenz-Signale, wodurch ebenfalls nur ein Energietransfer vorliegt. Dies wird durch die geringfügigen Unterschiede im elektrochemischen Verhalten und in den optischen Spektren unterstützt. Die auf das Kupfer-Atom übertragene Energie wird dabei wiederum als Fluoreszenz abgegeben. Somit liegt auch in diesem Fall keine langlebige ladungsseparierte Spezies vor. Die Vorstufe ohne Akzeptor-Metall ist jedoch in der Lage dauerhaft ein Elektron auf einen zusätzlich zugegebenen Elektronenakzeptor zu übertragen.

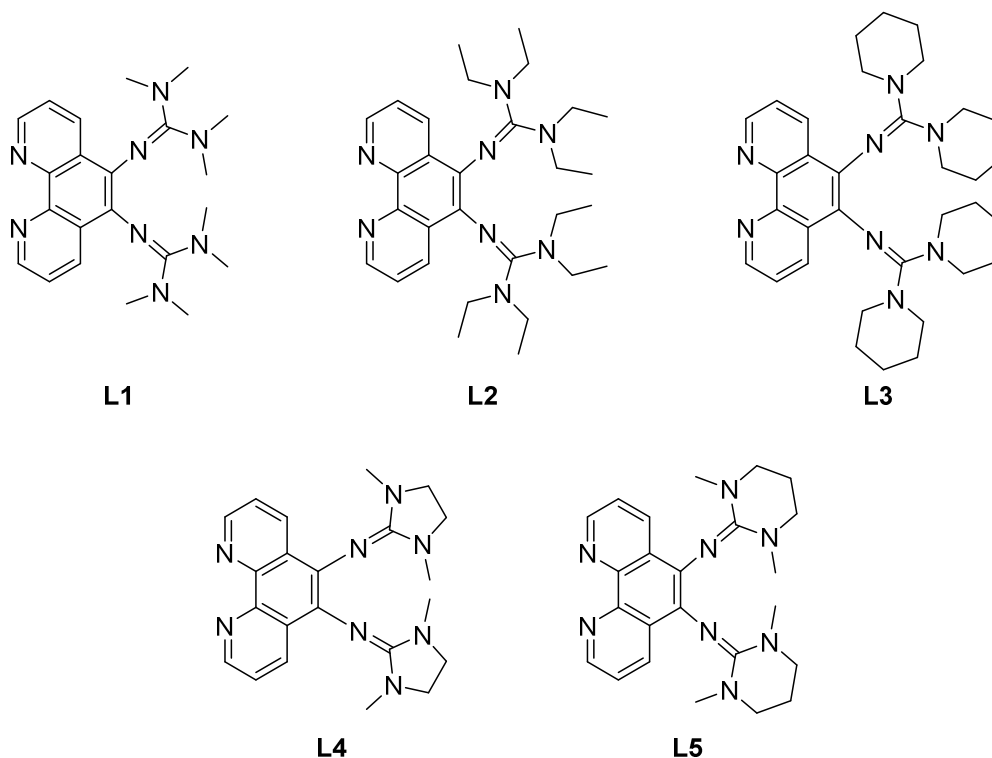
COMBA *et al.*<sup>[148d]</sup> beschrieben 2006 ein Ru(bipy)<sub>2</sub>-Phenanthrolin-System mit einem erweiterten Phenanthrolin-Liganden. Die zusätzlichen Donorfunktionen am Phenanthrolin (Amid- und Pyridin-Gruppen) können weitere Metalle binden. Daher wurde das System von den Autoren als Sensor für Metall-Ionen, wie beispielsweise Kupfer oder Nickel, eingesetzt. Durch fortlaufende Koordination dieser Metalle auf der Seite der Amid- und Pyridin-Gruppen nimmt die Emissionsintensität des charakteristischen Signals bei ungefähr 600 nm kontinuierlich ab. Bei genau einem Äquivalent des Metalls ist nur noch ein sehr geringer Anteil der ursprünglichen Intensität vorhanden. Infolge weiterer Zugabe kommt es zu einem vollständigen Quenching dieses Fluoreszenz-Signals (bei 1.2 Äquivalenten). Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Elektronentransfer zum Kupfer-Akzeptor stattgefunden hat.

Heterobinukleare Ruthenium-Mangan-Komplexe von ALMGREN, STYRING und ÅKERMARK *et al.*<sup>[183]</sup> zeigen ebenfalls Eigenschaften eines Elektronentransfers. Die dargestellten Systeme bestehen aus einer Ru(bipy)<sub>2</sub>-Spezies, verschiedenen auf Bipyridin basierenden Linkern und einem daran gebundenen Mangan-Ion. Der Elektronentransfer erfolgt jedoch in diesem Fall zunächst nach der Anregung des Ruthenium-Systems zu einem zusätzlich in der Lösung vorhandenen Akzeptor. Anschließend wird ein Elektron von dem koordinierten Mangan-Ion auf das Ruthenium-System übertragen. Im Vergleich zwischen der Vorstufe ohne Mangan-Ion und dem binuklearen System wird die Fluoreszenz-Intensität deutlich beeinflusst. Der heterobinukleare Komplex weist eine sehr viel geringe Intensität auf, die auf einer minimalen Dissoziation des Mangan-Ions beruht. Ab einer Zugabe von 1.2 Äquivalenten ist die Emissionsintensität - ähnlich dem zuvor vorgestellten System - konstant. Der ablaufende Elektronentransfer konnte durch die Zugabe des externen Akzeptors und der Untersuchung der Rückreduktion von Ru<sup>III</sup> zu Ru<sup>II</sup> nachgewiesen werden, wobei das Mangan-Ion zu Mn<sup>III</sup> oxidiert wird. Zunächst erfolgt ein intermolekularer Elektronentransfer zu dem externen Akzeptor. Danach dient das dabei oxidierte Ruthenium(III)-System als Akzeptor für den intramolekularen Elektronentransfer.

Im Vergleich mit der Literatur ist somit für die dargestellten heterobinuklearen Komplexe **K25**, **K27** und **K29** eindeutig nachgewiesen, dass ein Transfer stattgefunden hat. Diese Bestätigung lässt sich ohne Einschränkungen über die Fluoreszenz-Spektroskopie erbringen. Dabei ist das Fluoreszenz-Signal, wie in den beschriebenen literaturbekannten Verbindungen, in den heterobinuklearen Komplexen dann im Gegensatz zu den jeweiligen Vorstufen nicht mehr (**K25** und **K29**) oder mit minimaler Intensität (**K27**) zu erkennen. Dabei ist ein intramolekularer Elektronentransport zwischen dem Ruthenium-System und dem Kupfer-Akzeptor sehr wahrscheinlich. Der Energietransfer kann in Übereinstimmung mit der Literatur beruhend auf den durchgeführten Untersuchungsmethoden nahezu ausgeschlossen werden. Mit den dargestellten heterobinuklearen Verbindungen liegen somit Elektronentransfersysteme vor, die den ersten Schritt zur Modellierung des Elektronentransfers des Cu<sub>A</sub>-Zentrums darstellen.

## 7 Zusammenfassung

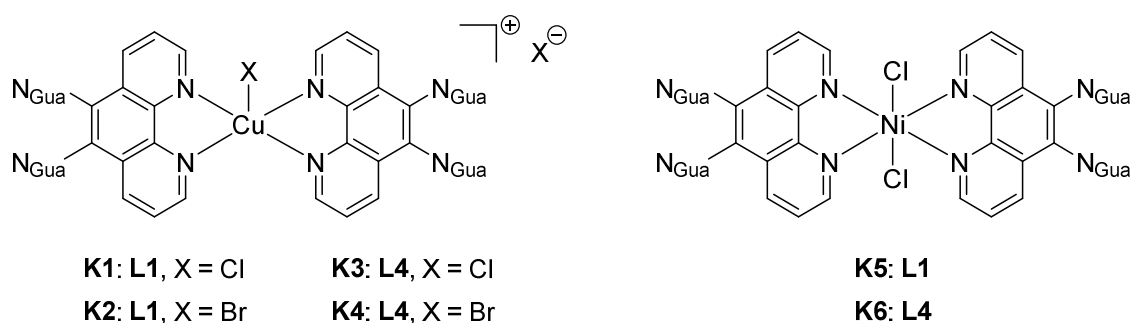
Der Aufbau von Elektronentransfersystemen besteht aus mehreren Komponenten. Dazu gehören der Elektronendonator und -akzeptor, sowie der Linker zur Verknüpfung dieser beiden Bausteine. Die Wahl eines geeigneten Linkersystems ist daher von entscheidender Bedeutung zur erfolgreichen Synthese der Elektronentransfersysteme. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu die innovativen tetradentaten Phenanthrolin-Guanidin-Hybride entwickelt (**Abb. 7-1**), die zwei voneinander getrennte Donorgruppen aufweisen und somit eine selektive Koordinationsreihenfolge ermöglichen. Dieser außergewöhnliche Aufbau ist essentiell, um zwei differenzierte Metall-Zentren miteinander verbinden zu können. Zusätzlich erfüllen die enthaltenen Donorfunktionen die geforderten biomimetischen Eigenschaften zur Darstellung von Elektronentransfer-Modellsystemen nach dem Vorbild der Cytochrom-c-Oxidase in besonderem Maße.



**Abb. 7-1:** Überblick über die synthetisierten Linkersysteme.

Diese neue Klasse der Guanidin-Hybridliganden kann hinsichtlich der aliphatischen Reste des Amin-Stickstoff-Atoms der Guanidin-Einheiten in zwei Gruppen unterteilt werden. Während PhenTMG (**L1**), PhenTEG (**L2**) und PhenDPG (**L3**) die Vertreter des offenen Typs darstellen, bilden PhenDMEG (**L4**) und PhenDMPG (**L5**) aufgrund der Verknüpfung der Amin-Stickstoffe einer Guanidin-Einheit durch eine Ethylen- (**L4**) bzw. Propylen-Brücke (**L5**)

die Guanidine des geschlossenen Typs. Insgesamt wurden die synthetisierten Linkersysteme umfassend charakterisiert. Dazu gehört auch die Bestimmung und Bestätigung der Molekülstruktur mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, welche vollständig für die dargestellten Phenanthrolin-Guanidin-Hybride gelingen konnte. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Moleküldynamik mittels der NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei konnten die Koaleszenz-Temperaturen und die freien Aktivierungsenergien der *syn-anti*-Isomerisierung der Guanidin-Einheiten ermittelt werden, wobei die Aktivierungsenergien der Vertreter des geschlossenen Typs im Vergleich zum offenen Typ insgesamt geringer sind. Des Weiteren wurde das Redox-Verhalten ausführlich in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Leitsalzes charakterisiert. Die Liganden zeigen zwei reversible Redox-Prozesse, die unmittelbar nacheinander ablaufen. In diesem Zusammenhang konnte eindeutig bestätigt werden, dass diese Vorgänge an je einer Guanidin-Gruppe ablaufen. Außerdem liegt eine stark ausgeprägte Fluoreszenz vor, welche sich zwischen den beiden Gruppen der Guanidin-Hybride deutlich unterscheidet. Im Fall von **L1** wurde dieses Emissionsverhalten genutzt, um die Protonierungsreihenfolge der Donorfunktionen genauer zu untersuchen. Eine spektroskopische Titration mit einer Trifluoressigsäure-Lösung führt zu einem Quenching der vorliegenden Fluoreszenz-Signale und der Entstehung einer neuen Emission, deren Intensität durch weitere Säure-Zugabe zunimmt. Mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, NMR-spektroskopischen Messungen, DFT-Rechnungen und zusätzlichen optischen und elektrochemischen Untersuchungen konnte die primäre Protonierung der Guanidin-Funktionen bestätigt werden. Erst nachdem beide Guanidin-Funktionen protoniert sind, können durch weitere Säure-Zugabe die Stickstoff-Donorfunktionen der Phenanthrolin-Einheit protoniert werden.



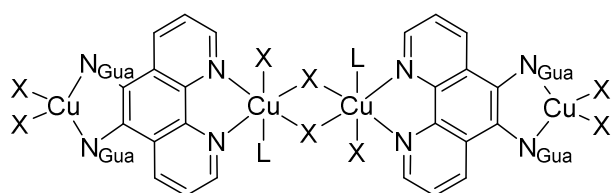
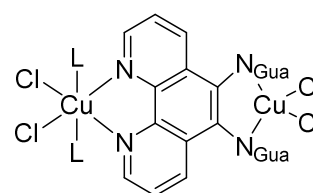
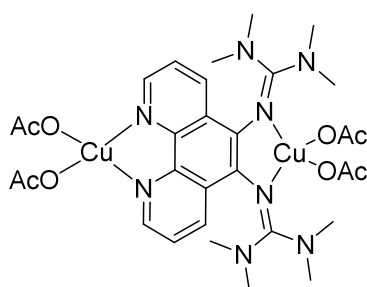
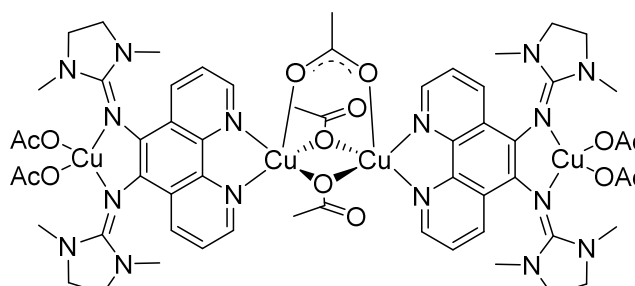
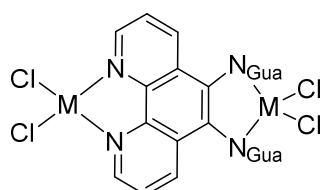
**Abb. 7-2:** Überblick über die synthetisierten einkernigen Komplexe.

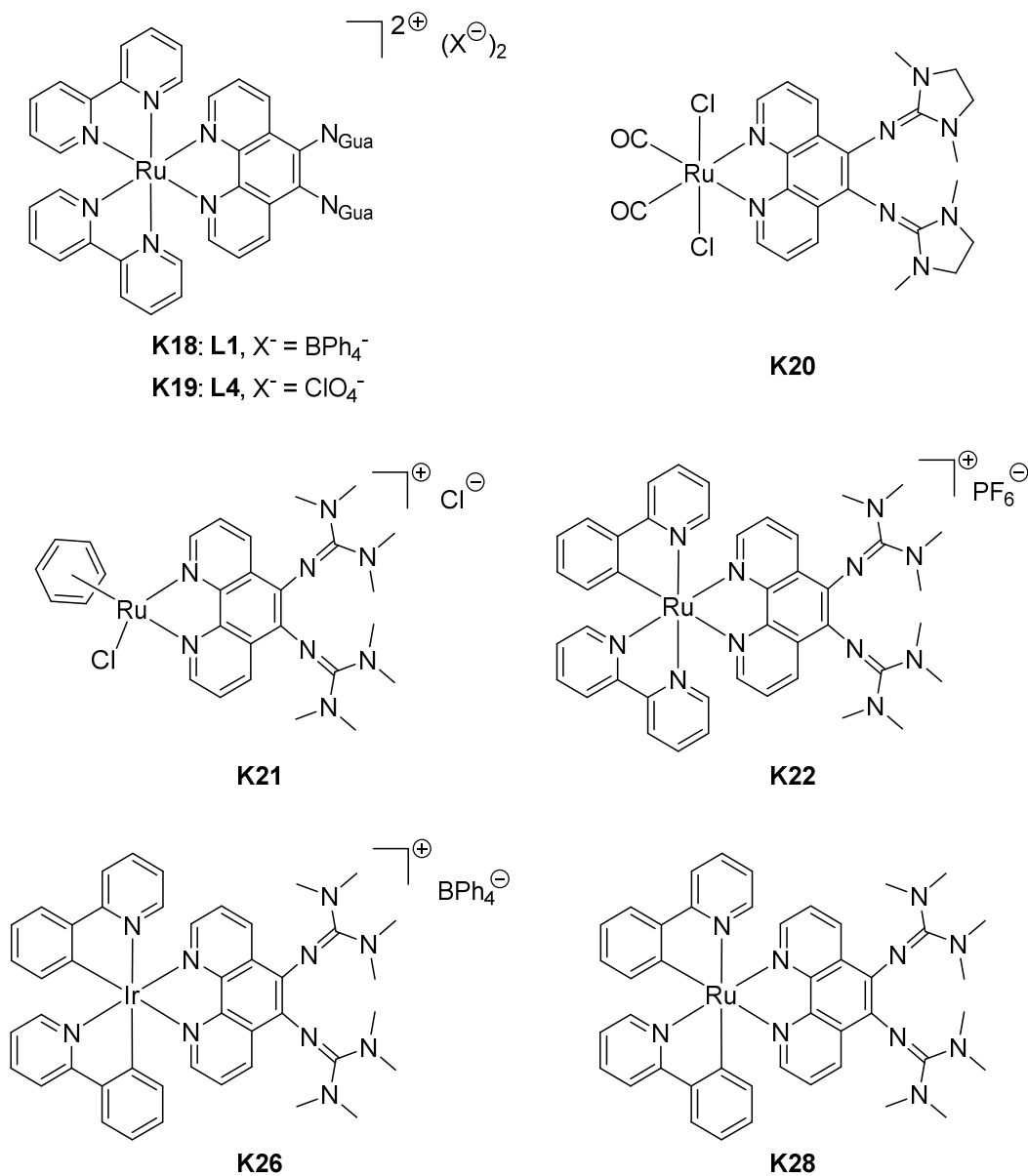
Zunächst war es von entscheidender Bedeutung die Koordinationseigenschaften der Ligandensysteme genau zu untersuchen, um anschließend die geplanten Elektronentransfersysteme gezielt in mehrstufigen Synthesen aufbauen zu können. Dazu wurden verschiedene Umsetzungen mit Übergangsmetallsalzen durchgeführt. Da die beiden räumlich voneinander getrennten Stickstoff-Donor-Einheiten unterschiedliche Affinitäten zur Koordina-

tion von Metall-Ionen aufweisen, konnte die bevorzugte Koordination der Phenanthrolin-Einheit durch die Reaktion von **L1** oder **L4** mit Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-bromid und Nickel(II)-chlorid im Verhältnis von Hybridligand zu Metall-Salz von 1:1 oder 1:0.5 nachgewiesen werden. Daraus resultierten die einkernigen Komplexe **K1** bis **K6** mit einer Koordination von zwei Hybridliganden über deren Phenanthrolin-Einheiten und weiteren Halogenid-Liganden (**Abb. 7-2**). Die Molekülstruktur von **K4** und **K6** konnte zusätzlich mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Durch eine Koordination eines Metall-Ions auf der Phenanthrolin-Seite kommt es ebenfalls zu einem Fluoreszenz-Quenching der Liganden-Emission. Des Weiteren konnte das magnetochemische Verhalten mittels EVANS-Methode<sup>[184]</sup> untersucht werden. Für die Kupfer(II)-Komplexe **K1** bis **K4** wird dabei jeweils ein ungepaartes Elektron und für die Nickel(II)-Komplexe **K5** und **K6** werden jeweils zwei ungepaarte Elektronen erhalten. Elektrochemische Untersuchungen zeigen neben irreversiblen und quasi-reversiblen Redox-Prozessen reversible Vorgänge, die hauptsächlich auf die Hybridliganden zurückzuführen sind.

Durch Umsetzungen der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride mit zwei Äquivalenten der Metall-Salze Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-acetat, Nickel(II)-chlorid und Zink(II)-chlorid konnte eine Koordination auf der Guanidin-Seite erreicht werden, womit die vollständige Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Ligandensysteme möglich wurde. Diese Reaktionen führten zu den zweikernigen Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Komplexen **K8**, **K9** und **K13** sowie **K15** bis **K17** (**Abb. 7-3**), die röntgenographisch vollständig charakterisiert wurden. In einigen Ausnahmen liegen vierkernige Kupfer(II)-Verbindungen vor (**K7**, **K10**, **K11** und **K14**), deren Molekülstrukturen ebenfalls mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vollständig bestimmt wurden. Die vierkernigen Kupfer(II)-Komplexe verfügen über einen symmetrischen Aufbau mit einer zentralen  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ - (**K7** und **K10**: X = Cl, **K11**: X = Br) bzw.  $\text{Cu}(\mu_2\text{-OAc})_2(\mu_1\text{-OAc})$ -Einheit (**K14**), wobei jeweils die Phenanthrolin-Seiten der Hybridliganden an der zentralen Einheit koordiniert sind. Innerhalb der dimeren Struktur liegt meist eine oktaedrische Koordinationsgeometrie der Kupfer-Atome auf der Phenanthrolin-Seite vor. Lediglich **K10** zeigt eine quadratisch-pyramidale Umgebung des Phenanthrolin-gebundenen Kupfer-Ions aufgrund der nicht vorhandenen Dichlormethan-Liganden. Während die zweikernigen Kupfer-Komplexe **K8**, **K9** und **K13** auf der Phenanthrolin-Seite infolge der Ligandeneinflüsse auch eine oktaedrische oder quadratisch-planare Geometrie aufweisen, sind die Nickel(II)- bzw. Zink(II)-Verbindungen **K15** bis **K17** vollständig tetraedrisch aufgebaut. Die Koordinationsgeometrie auf der Guanidin-Seite ist in den Kupfer-Komplexen verzerrt tetraedrisch und in den Koordinationsverbindungen der anderen Metalle ideal-typisch tetraedrisch. Bei der Umsetzung von **L4** mit Kupfer(II)-bromid kommt es zu einer Deguanidinisierung des Liganden, wobei der Linker zum Phenanthrolin-

Dion oxidiert wird. Der resultierende Komplex **K12** weist ebenfalls eine zentrale  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Einheit auf. Durch die vollständige Koordination aller Donorfunktionen der tetradentaten Liganden kommt es ebenfalls zu einem Fluoreszenz-Quenching, das für die Verbindungen **K7** und **K14** zu einer minimalen Fluoreszenz-Intensität im Vergleich zu den reinen Liganden führt. Die Komplexe **K8** bis **K11**, **K13** und **K15** zeigen im Gegensatz dazu keine Emission mehr. Ähnlich dem Quenching der Fluoreszenz durch Protonierung erfolgt bei den homonuklearen Zink(II)-Komplexe **K16** und **K17** eine Abnahme der bestehenden Signale und die Entstehung einer neuen Emission. Des Weiteren konnte mit der EVANS-Methode<sup>[184]</sup> bestätigt werden, dass die Kupfer-Atome der zentralen Einheit nicht antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Guanidin-gebundenen Kupfer-Ionen besitzen Cu(I)-Charakter aufgrund einer formalen Reduktion des Kupfers durch den Redox-aktiven Liganden. Somit leisten nur die Kupfer-Atome der Phenanthrolin-Seite einen Beitrag zum magnetischen Moment der Verbindungen. Das elektrochemische Verhalten der homonuklearen Komplexe ist hauptsächlich durch irreversible und quasi-reversible Vorgänge geprägt, da alle Donorfunktionen an der Koordination beteiligt sind. Lediglich die Zink(II)-Komplexe **K16** und **K17** weisen einen vollkommen reversiblen Redox-Prozess auf.

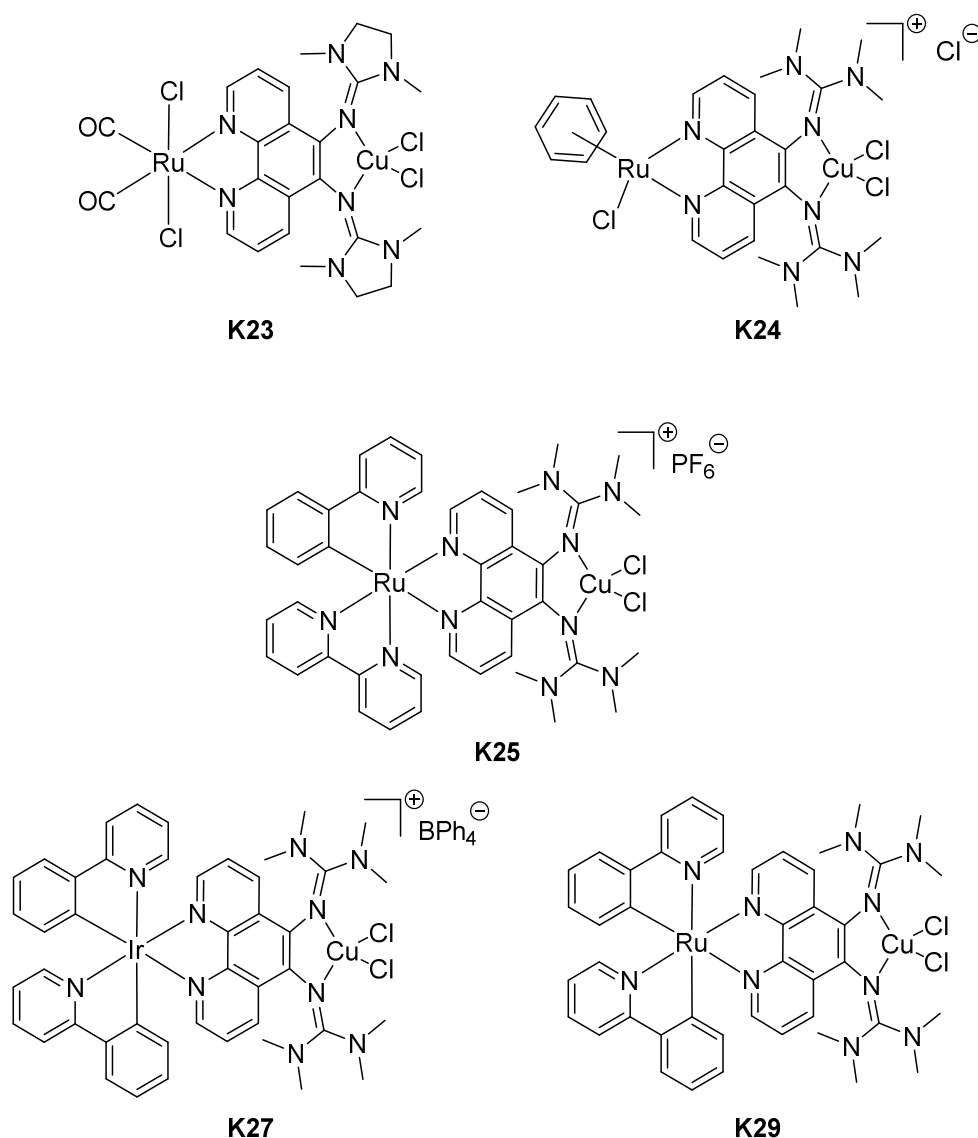
**K7:** L1, X = Cl, L =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **K10:** L4, X = Cl, L = - - -**K11:** L1, X = Br, L =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **K8:** L2, L =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **K9:** L3, L = - - -**K13****K14****K15:** L1, M = Ni**K16:** L1, M = Zn**K17:** L4, M = Zn**Abb. 7-3:** Überblick über die synthetisierten mehrkernigen Phenanthrolin-Guanidin-Komplexe.



**Abb. 7-4:** Überblick über die synthetisierten Ruthenium- und Iridium-Vorstufen.

Für die Synthese der Elektronentransfersysteme, welche einen intramolekularen Elektronentransport ermöglichen, wurde im letzten Teil dieser Arbeit der Elektronendonator mit dem -akzeptor über den Phenanthrolin-Guanidin-Linker verknüpft. Als Donor wurden verschiedene Ruthenium- sowie ein Iridium-Precursor-System eingesetzt, die optisch anregbar sind. Der Akzeptor basierte nach dem Vorbild der Cytochrom-c-Oxidase in allen Fällen auf Kupfer. Im ersten Syntheseschritt wurde der Elektronendonator mit dem Linker auf der Phenanthrolin-Seite verbunden. Erst danach konnte der Kupfer-Akzeptor auf der Guanidin-Seite koordiniert werden. Das gewählte Ru(bipy)<sub>2</sub>-System führte zu den Vorstufen **K18** und **K19** (Abb. 7-4), deren Molekülstruktur durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Die Komplexe zeigen die für Ruthenium(II)-Polypyridin-Chromophore typische Fluoreszenz mit sehr hoher Intensität bei ca. 600 nm.<sup>[41b]</sup> Diese Emission konnte mit Hilfe von

DFT-Rechnungen auf die  $Ru^{II} \rightarrow N$ -MLCT-Anregung zurückgeführt werden, die für die gewünschte Elektronenübertragung essentiell ist ( $Ru^*$ ). Für beide Komplexe resultierte ein überwiegend reversibles Redox-Verhalten. Es war jedoch aufgrund der positiven Gesamtladung nicht möglich, auf der Guanidin-Seite ein Akzeptor-Metall zu binden. Um diese Ladung zu kompensieren, wurden die Vorstufen **K20** bis **K22** synthetisiert. Dabei wird die zweifach positive Ladung des Ruthenium-Atoms vollständig (**K20**) oder teilweise (**K21** und **K22**) durch die koordinierenden Liganden kompensiert. Einkristalle von **K20** und **K21** konnten röntgenographisch untersucht werden. In spektroskopischen Messungen lässt sich lediglich für **K22** aufgrund der Ligandensphäre die Emission des angeregten Systems ( $Ru^*$ ) bei etwa 770 nm beobachten, wobei die Ligandenfluoreszenz durch die Komplexbildung in **K20** extrem verstärkt und in **K21** nahezu vollständig gequenchet wird. Die Verknüpfung mit Kupfer(II)-chlorid war in allen drei Fällen erfolgreich, so dass die heterobinuklearen Ru-Cu-



**Abb. 7-5:** Überblick über die synthetisierten heterobinuklearen Ru-Cu- bzw. Ir-Cu-Systeme.



Systeme **K23** bis **K25** erhalten werden konnten (**Abb. 7-5**). Das auf den Ru<sup>II</sup>→N-MLCT-Anregungen beruhende Fluoreszenz-Signal von **K22** ist in **K25** nicht zu erkennen. Da die Ladungskompensation des optisch aktiven Metalls durch geeignete Liganden zu einem erfolgreichen Aufbau von heterobinuklearen Komplexen geführt hat, wurden die Vorstufen **K26** und **K28** synthetisiert und mit Kupfer(II)-chlorid zu den heterobinuklearen Systemen **K27** und **K29** umgesetzt. Im Fall von **K27** konnte mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Koordination eines Kupfer-Ions auf der Guanidin-Seite eindeutig bestätigt werden. Die Vorstufen **K26** und **K28** weisen ebenfalls das zum Elektronentransfer erforderliche Fluoreszenz-Signal bei ungefähr 600 (Ir\*) bzw. 550 nm (Ru\*) auf. Diese Emission ist in den heterobinuklearen Komplexen **K27** und **K29** nicht mehr oder mit minimaler Intensität vorhanden. Ein Literaturvergleich<sup>[41b, 148b, 148d, 149, 183]</sup> zeigt, dass diese Eigenschaften zweifelsfrei auf Elektronentransferprozesse zurückzuführen sind. Damit konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die dargestellten heterobinuklearen Komplexe **K25**, **K27** und **K29** als Elektronentransfersysteme fungieren können. Ob der intramolekulare Elektronentransport von der Ruthenium- bzw. Iridium-Donoreinheit bei dem Kupfer-Akzeptor endet oder das Elektron das gesamte System verlässt, konnte durch diese ersten Charakterisierungen des Elektronentransfers nicht abschließend geklärt werden. Dazu sind weitere Untersuchungen der heterobinuklearen Systeme wie transiente optische Messungen, zeitaufgelöste Fluoreszenz-Messungen und *Pump-Probe*-EXAFS-Messungen nötig, um das Absorptionsverhalten und die Lebenszeiten der angeregten Zustände und die Oxidationsstufen der Metall-Atome genau bestimmen zu können. Mit den dargestellten heterobinuklearen Verbindungen liegen aber Elektronentransfersysteme vor, die den ersten Schritt zur Modellierung des Elektronentransfers nach dem Vorbild der Cytochrom-c-Oxidase - von Cytochrom-c zum Cu<sub>A</sub>-Zentrum - darstellen. In diesem Zusammenhang müsste der Akzeptor über eine Thiolat-Verbrückung zu einem zweikernigen Kupfer-System erweitert werden.

Zusammenfassend wurden fünf neuartige innovative Phenanthrolin-Guanidin-Linkersysteme dargestellt und zur Synthese von 29 neuen Übergangsmetall-Komplexen eingesetzt. Sowohl die Hybridliganden als auch deren Koordinationsverbindungen wurden umfassend mit den verschiedensten Untersuchungsmethoden charakterisiert. Daraus resultierten drei außergewöhnliche heterobinukleare Systeme, die einen Elektronentransfer ermöglichen und damit einen weiteren Schritt in der biomimetischen Kupfer-Komplexchemie darstellen.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Bemerkungen zu Apparaturen und Chemikalien

Die Darstellung der synthetisierten Verbindungen erfolgte teilweise aufgrund von Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der eingesetzten Substanzen unter anaeroben und wasserfreien Bedingungen. Es wurde dazu in abgeschlossenen und ausgeheizten Glasapparaturen unter Schlenk-Bedingungen mit Argon als Schutzgas gearbeitet. Die verwendeten absolutierten Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben<sup>[185]</sup> getrocknet oder aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage von *MBraun* vom Typ *MB SPS 800* (Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether) entnommen. Der Einsatz von Schlenk-Techniken und trockenen Lösungsmitteln ist bei den jeweiligen Synthesen vermerkt.

Die eingesetzten Chemikalien konnten kommerziell von *Sigma-Aldrich*, *abcr*, *TCl*, *Fisher Scientific* und *AlfaAesar* bezogen werden. Diese wurden ohne weitere Reinigung zur jeweiligen Synthese eingesetzt.

### 8.2 Analytische und spektroskopische Methoden

#### *NMR-Spektroskopie:*

Zur Charakterisierung der Produkte wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit dem Kernresonanzspektrometer *Avance 500* von *Bruker* aufgenommen, wobei bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mit einer Frequenz von 500 MHz und bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie mit einer Frequenz von 125 MHz gearbeitet wird. Zur Messung der Spektren wurden die Produkte in geeigneten deuterierten Lösungsmitteln, welche bei der jeweiligen Verbindung explizit angegeben sind, gelöst. Die im weiteren Verlauf in ppm angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala. Dabei wurden die Spektren bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie über den nicht deuterierten Anteil der Lösungsmittel in Bezug auf Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0$  ppm) kalibriert. Die Kalibrierung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte anhand der Signale des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels ebenfalls in Bezug auf TMS. Anschließend erfolgte die Darstellung und Auswertung der Spektren mit der Software *Topspin* (Version 2.1) von *Bruker*. Dabei konnten die einzelnen Signale den zugehörigen Atomen bzw. Molekülgruppen unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Spektren (COSY, HMQC, HMBC) zugeordnet werden. Zur Durchführung der Tieftemperatur-Messungen wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Wärmetauscher an den Messkopf an-

geschlossen, wodurch  $^1\text{H}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen bis zum Gefrierpunkt des jeweiligen Lösungsmittels aufgenommen werden konnten. Über eine Line-Shape-Analyse mit Hilfe der Software *Topspin* (Version 2.1) konnten kinetische Daten bei den jeweiligen Temperaturen zur Moleküldynamik berechnet werden. Die dabei erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (in  $\text{s}^{-1}$ ) liefern mit Hilfe der EYRING-Gleichung (8.1) über den EYRING-Plot ( $\ln k/T$  gegen  $1/T$  (8.2)) die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  in  $\text{J mol}^{-1}$ .<sup>[63]</sup>

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (8.1)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta G^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (8.2)$$

$k_B$ : BOLTZMANN-Konstante

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

$T$ : Temperatur in K

$R$ : allgemeine Gaskonstante

#### *Massenspektrometrie:*

Die Aufnahmen der ESI-Massenspektren wurden mit einem Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer (QTOF) *Synapt 2G* von *Waters* durchgeführt. Auch hierbei werden die jeweils verwendeten Lösungsmittel bei den Verbindungen angegeben.

#### *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:*

Die Intensitätsdaten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden mit einem Diffraktometer des Typs *Bruker AXS SMART APEX* bei 130(2) K gemessen. Dabei wurde  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\varphi = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und ein Graphit-Monochromator verwendet. Die erhaltenen Daten wurden einer Datenreduktion und Absorptionskorrektur mit *SAINT* und *SADABS* unterzogen.<sup>[186]</sup> Damit konnten die Strukturen mit direkten und konventionellen Fouriermethoden gelöst und alle nicht Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden.<sup>[186-187]</sup> Die Wasserstoffatom-Positionen wurden aus Differenzfouriersynthesen abgeleitet und dann auf idealisierten Lagen verfeinert ( $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ , C-H-Abstände 0.95-0.99  $\text{\AA}$ ). Eine problemlose Verfeinerung war bei der Verbindungen **K8** aufgrund einer starken Fehlordnung eines Dichlormethan-Moleküles nicht möglich. Dabei konnte eine sinnvolle Verfeinerung durch Behandlung der Daten mit dem *SQUEEZE*-Programm<sup>[188]</sup> erreicht werden.

#### *IR-Spektroskopie:*

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer *Vertex 70* von *Bruker*. Dabei wurden KBr-Presslinge eingesetzt oder die ATR-Technik verwendet.

*UV/Vis-Spektroskopie:*

Das Spektrometer *Cary 50* von *Varian* diente zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit verschiedenen Lösungsmitteln, welche bei den jeweiligen Verbindungen angegeben sind. Zugeordnet wurden die einzelnen Übergänge unter Zuhilfenahme literaturbekannter Daten.<sup>[189]</sup>

*Fluoreszenz-Spektroskopie:*

Untersuchungen zu den Emissionseigenschaften wurden bei Raumtemperatur mit dem *Jasco Spectrofluorometer FP-8300* durchgeführt. Die Anregungswellenlänge sowie die verwendeten Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Verbindungen angegeben.

*Elementaranalyse:*

Elementaranalysen wurden an dem Gerät *vario MICRO Cube* von *Elementar* vermessen.

*Schmelzpunkte:*

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit dem *BÜCHI Melting Point B-545*.

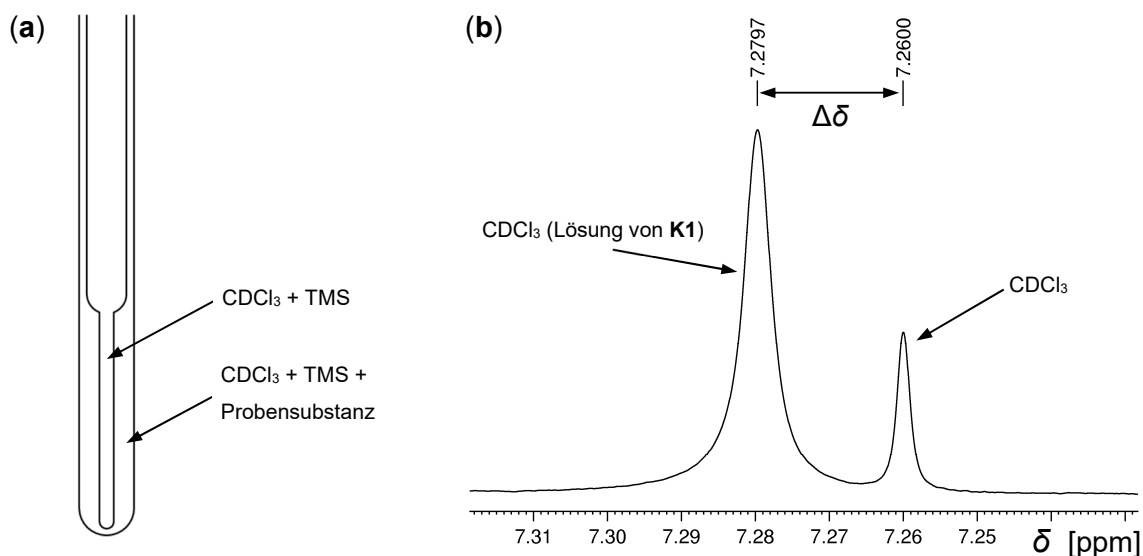
*Elektrochemie:*

Die Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem *Metrohm-Autolab Potentiostat PGSTAT 101* mit einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Platin-Arbeits Elektrode ( $d = 1 \text{ mm}$ ), einer  $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3/\text{MeCN}$ -Referenzelektrode und einer Platin-Gegenelektrode aufgenommen. Es wurde unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in trockenen und entgasten Lösungsmitteln mit einer Komplexkonzentration von  $0.001 \text{ M}$  und einer Leitsalzkonzentration von  $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$  gearbeitet. Ferrocen wurde als interner Standard nach den Messungen zugegeben und die Potentiale relativ gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) angegeben. Das Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurde entsprechend der Literatur synthetisiert und aufgereinigt.<sup>[134a]</sup> Die dazu nötigen Ausgangsverbindungen wurden zuvor ebenfalls entsprechend dargestellt.<sup>[134b]</sup>

*Magnetochemische Messungen mittels EVANS-Methode:*

Paramagnetisches Material innerhalb einer NMR-Probe sorgt für einen Shift der Peaks, wobei die Größe der Verschiebung charakteristisch für die Menge der gelösten paramagnetischen Substanz ist. Diese Eigenschaft macht sich die EVANS-Methode zunutze, durch die das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  der gelösten Verbindung bestimmt werden kann.<sup>[184]</sup> Zur Auswertung wird die Verschiebung eines Signals einer inerten Referenzsubstanz im Vergleich zum Signal dieser Substanz ohne die Einflüsse der paramagnetischen Verbindung ermittelt. Als Referenz dient in den meisten Fällen das Lösungsmittel selbst oder ein Zusatz von TMS. Bei der Wahl eines geeigneten deuterierten Lösungsmittels, wie z.B.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ist auf die Löslichkeit der paramagnetischen Verbindung

(mindestens  $2.5 \text{ mg mL}^{-1}$  bei einem ungepaarten Elektron) und die Vermeidung von Überlagerungen der Referenz- durch Proben-Signale zu achten. Um gleichzeitig die Signale des Lösungsmittels bzw. Tetramethylsilans mit und ohne paramagnetischer Verbindung messen zu können, wird ein spezielles NMR-Röhrchen verwendet (**Abb. 8-1, (a)**). Dieses besteht aus einem dünnwandigen Außen-Röhrchen und einem coaxialen Einsatz. Zur Messung wird die paramagnetische Probe in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst, mit einer minimalen Menge an TMS versetzt (Entnahme von TMS mittels Pipette aus der Gasphase des Vorratsgefäßes ausreichend) und in das Außen-Röhrchen gegeben. Der coaxiale Einsatz wird nur mit Lösungsmittel und TMS befüllt. Anschließend wird ein normales  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und die Verschiebung des Lösungsmittel-Signals  $\Delta\delta$  (**Abb. 8-1, (b)**) der Probe-Lösung zum reinen Lösungsmittel bzw. der TMS-Signale von Außen- zu Innen-Röhrchen bestimmt.



**Abb. 8-1:** Befüllung des NMR-Röhrchens mit coaxialem Einsatz (a) und Beispiel zur Verschiebung der Lösungsmittelsignale von **K1** in  $\text{CDCl}_3$  (b).

Zur genauen Auswertung muss die Konzentration der gelösten Probensubstanz exakt bekannt sein. Daher wird die Probe mit einer Mikrowaage abgewogen und in einem 2 mL- oder 5 mL-Messkolben in dem jeweiligen deuterierten Lösungsmittel gelöst. Die so vorbereitete Probenlösung wird, wie oben bereits beschrieben, mit TMS versetzt und in das NMR-Röhrchen überführt. Eine direkte Einwaage in das NMR-Röhrchen und Lösen in einem definierten Lösungsmittelvolumen ist ebenfalls möglich, führt jedoch zu ungenaueren Ergebnissen. Durch die gelöste paramagnetische Verbindung erfolgt eine Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta$  (in ppm) des Lösungsmittel- bzw. TMS-Signals, aus der sich die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  in  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  nach Gleichung 8.3 berechnen lässt. Für  $\Delta\delta$  wird der Mittelwert aus Lösungsmittel- und TMS-Verschiebung eingesetzt.

$$\chi_m = \frac{3M}{2\pi Qc} \cdot \frac{\Delta\delta}{10^6} \quad (8.3)$$

$M$ : Molare Masse der paramagnetischen Verbindung in  $\text{g mol}^{-1}$

$Q$ : 2 für einen supraleitenden Magneten

$c$ : Konzentration der paramagnetischen Verbindung in  $\text{g mL}^{-1}$

Die molare Suszeptibilität des Metall-Atoms  $\chi_{Me}$  kann durch eine diamagnetische Korrektur erhalten werden. Dazu wird die Summe der diamagnetischen Beiträge  $\chi_d$  von der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m$  subtrahiert (Gleichung 8.4). Die diamagnetischen Beiträge der einzelnen Atome sind in der Literatur tabelliert.<sup>[190]</sup>

$$\chi_{Me} = \chi_m - \chi_d \quad (8.4)$$

Das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  wird daraus nach Gleichung 8.5 berechnet. Die Anzahl ungepaarter Elektronen  $n$  kann nach Gleichung 8.6 bestimmt werden.

$$\mu_{eff} = 2.83 \cdot \sqrt{\chi_{Me} \cdot T} \quad (8.5)$$

$$n = \sqrt{1 + 8T \cdot \chi_{Me}} - 1 \quad (8.6)$$

$T$ : Temperatur in K

Zur Vermeidung von Fehlern wird jede Bestimmung dreifach mit jeweils einer neu angesetzten Probenlösung durchgeführt und der Mittelwert der erhaltenen Werte gebildet.

#### *DFT-Rechnungen:*

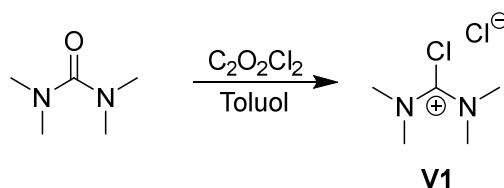
Ausgangspunkt der Rechnungen ist die DFT und TD-DFT-Implementierung in dem Programmpaket Gaussian09/RevD.01.<sup>[191]</sup> Damit wurden Optimierungen zur Geometrie, Berechnungen der Molekülorbitale und spektroskopischen Daten des protonierten Liganden **L1** und von **K18** im Grundzustand in der Gasphase und in Lösung durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten in Kooperation mit Herrn Martin Rohrmüller aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt (Theoretische Materialphysik, Universität Paderborn) für die Protonierungsvarianten von **L1** und in Kooperation mit Herrn Dr. Alexander Oppermann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerald Henkel für **K18**. In beiden Fällen wurden die Rechnungen mit dem Austausch-Korrelationsfunktional TPSSh und dem Basissatz def2-TZVP vollzogen.<sup>[192]</sup> Bei den Rechnungen mit Lösungsmittel (Protonierung von **L1**) wurde das PCM (polarizable continuum model) für Acetonitril angewendet (Epsilon = 35.688). Alle Strukturen wurden, wenn nicht anders angegeben, vollständig relaxiert. Frequenzrechnungen bestätigen die gefundenen stationären Punkte als Minima auf der Potentialhyperfläche.

## 8.3 Synthese der VILSMEIER-Salze

### 8.3.1 Allgemeine Methode zur Synthese der VILSMEIER-Salze

Die Synthese der VILSMEIER-Salze erfolgt nach einer modifizierten Methode von HIMMEL *et al.*:<sup>[77]</sup> In 150 mL trockenem Toluol werden 50 mmol des jeweiligen Harnstoffs vorgelegt. Zu dieser Lösung werden langsam 250 mmol (31.73 g, 21.4 mL) Oxalylchlorid zugetropft, wobei sie sich leicht gelblich färbt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 15 Minuten bei Raumtemperatur und dann für die angegebene Zeit bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Schutzgasgegenstrom vom ausgefallenen Feststoff bzw. Öl abdekantiert. Dann wird das erhaltene Produkt mehrfach mit absolutiertem Diethylether gewaschen, unter Vakuum getrocknet und unter Schutzgas gelagert.

### 8.3.2 Synthese von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (V1)



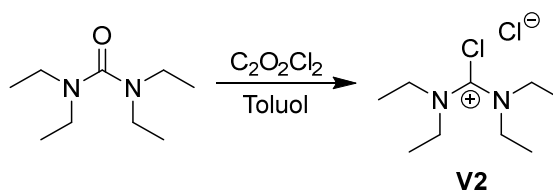
**Abb. 8-2:** Darstellung des VILSMEIER-Salzes **V1**.

Das Reaktionsgemisch wird 3.5 Stunden bei 50 °C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 3.50 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 45.0 (CH<sub>3</sub>), 159.2 (C<sup>+</sup>).

### 8.3.3 Synthese von N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidinium-Chlorid (V2)



**Abb. 8-3:** Darstellung des VILSMEIER-Salzes **V2**.

Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50 °C gerührt, wobei sich das Produkt als braunes Öl abscheidet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 1.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 12.4 (CH<sub>3</sub>), 49.4 (CH<sub>2</sub>), 157.9 (C<sup>+</sup>).

### 8.3.4 Synthese von N,N,N',N'-Dipentylchlorformamidinium-Chlorid (V3)

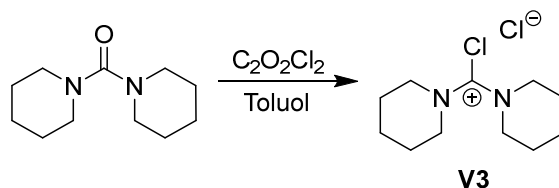


Abb. 8-4: Darstellung des VILSMEIER-Salzes V3.

Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei 50 °C gerührt, wobei sich das Produkt als braunes Öl abscheidet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 1.56 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (m, 8 H, N-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 22.5 (CH<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>), 54.4 (N-CH<sub>2</sub>), 155.4 (C<sup>+</sup>).

### 8.3.5 Synthese von N,N'-Ethylen-N,N'-Dimethylchlorformamidinium-Chlorid (V4)

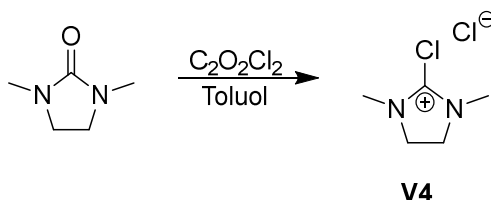


Abb. 8-5: Darstellung des VILSMEIER-Salzes V4.

Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei 50 °C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 3.17 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.14 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 35.2 (CH<sub>3</sub>), 50.3 (CH<sub>2</sub>), 156.0 (C<sup>+</sup>).



### 8.3.6 Synthese von N,N'-Dimethyl-N,N'-Propylenchlorformamidinium-Chlorid (V5)

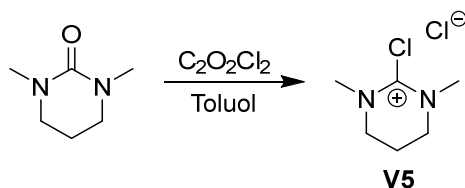


Abb. 8-6: Darstellung des VILSMEIER-Salzes V5.

Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50 °C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 2.25 (quint, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.43 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 19.5 (CH<sub>2</sub>), 43.4 (CH<sub>3</sub>), 51.0 (N-CH<sub>2</sub>), 152.9 (C<sup>+</sup>).

## 8.4 Synthese der Phenanthrolin-Guanidin-Hybridmaterialien

### 8.4.1 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin

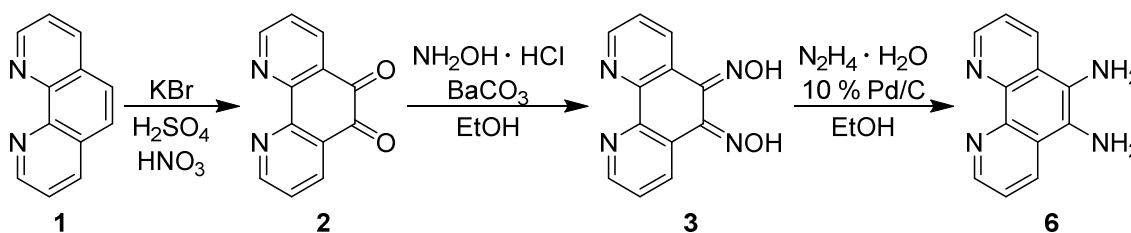


Abb. 8-7: Syntheseroute zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin 6.

Die Darstellung und Charakterisierung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin **6** ist in der Literatur beschrieben. Zunächst wird aus 1,10-Phenanthrolin **1** das 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dion **2** hergestellt.<sup>[131, 193]</sup> Anschließend erfolgt die Synthese zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-Dioxim **3**,<sup>[129, 194]</sup> welches dann durch Reduktion zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin **6** umgesetzt wird.<sup>[129, 194]</sup>

### 8.4.2 Allgemeine Methode zur Synthese der Guanidine

Zu einer eisgekühlten Suspension aus 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin **6** (10 mmol, 4.21 g) und Triethylamin (70 mmol, 7.08 g, 9.76 mL) in 250 mL absolutiertem Acetonitril werden 20 mmol des jeweiligen Chlorformamidinium-Chlorids gelöst in 50 mL absolutiertem Acetonitril tropfenweise hinzugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung aus NaOH (70 mmol, 2.80 g) in 5 mL Wasser zugegeben und das Lösungsmittel und Triethylamin im Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene braune Feststoff wird mit einer 50 %-igen wässrigen KOH-Lösung (15 mL) versetzt. Anschließend wird dreimal mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert (50 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als Feststoff erhalten, welcher aus einem organischen Lösungsmittel umkristallisiert wird.

### 8.4.3 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,1,3,3-Tetramethylguanidin) (**L1**)

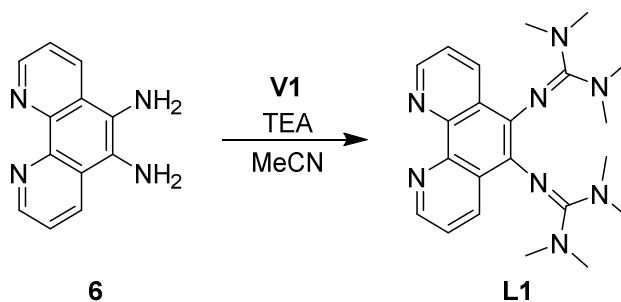


Abb. 8-8: Darstellung von PhenTMG (**L1**).

Als VILSMEIER-Salz wird **V1** (20 mmol, 3.42 g) eingesetzt. Die Extraktion erfolgt mit Diethylether, während die Umkristallisation des Rohproduktes mit Petrolether (80 – 110 °C) durchgeführt wird. **L1** wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 84 % (3.41 g, 8.39 mmol) erhalten. Gelbe Kristalle konnten durch langsames Abdampfen von Lösungsmittel aus einer Acetonitril-Lösung von **L1** nach zwei Wochen erhalten werden. **L1** wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.<sup>[127]</sup>

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 186$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.64 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>), 7.45 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH} = 8.3$  Hz, <sup>3</sup> $J_{HH} = 8.3$  Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.18 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH} = 8.4$  Hz, <sup>4</sup> $J_{HH} = 1.4$  Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.93 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH} = 4.2$  Hz, <sup>4</sup> $J_{HH} = 1.7$  Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 2.69 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, MeCN, 30 °C, δ [ppm]): 2.65 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.85 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF, 30 °C, δ [ppm]): 2.70 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>), 7.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.85 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 39.3 (CH<sub>3</sub>), 122.0 (CH<sub>arom</sub>), 127.0 (C<sub>q</sub>), 131.4 (CH<sub>arom</sub>), 133.2 (C<sub>q</sub>), 143.5 (C<sub>q</sub>), 146.7 (CH<sub>arom</sub>), 160.3 (C<sub>gua</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 39.0 (CH<sub>3</sub>), 121.8 (CH<sub>arom</sub>), 127.1 (C<sub>q</sub>), 131.2 (CH<sub>arom</sub>), 133.1 (C<sub>q</sub>), 143.4 (C<sub>q</sub>), 146.1 (CH<sub>arom</sub>), 160.0 (C<sub>gua</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, MeCN, 30 °C, δ [ppm]): 38.6 (CH<sub>3</sub>), 122.1 (CH<sub>arom</sub>), 127.0 (C<sub>q</sub>), 131.1 (CH<sub>arom</sub>), 133.0 (C<sub>q</sub>), 143.2 (C<sub>q</sub>), 146.1 (CH<sub>arom</sub>), 160.1 (C<sub>gua</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, THF, 30 °C, δ [ppm]): 38.6 (CH<sub>3</sub>), 121.3 (CH<sub>arom</sub>), 126.8 (C<sub>q</sub>), 130.5 (CH<sub>arom</sub>), 132.5 (C<sub>q</sub>), 144.0 (C<sub>q</sub>), 145.7 (CH<sub>arom</sub>), 159.5 (C<sub>gua</sub>).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 407.27 [M+H]<sup>+</sup>, 813.53 [2M+H]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3061w, 2991w, 2922m, 2878m, 2806w, 1597s (C=N), 1574s (C=N), 1551s (C=N), 1500s, 1466s, 1421s, 1375s, 1317m, 1234w, 1142s, 1068w, 1007m, 986m, 930w, 918w, 903w, 829w, 808w, 773w, 760w, 739m, 725w, 679w, 660w, 613w, 586w, 546w, 446w, 403w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 363 (8830), 279 (32040).

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 368 (10440), 279 (33230), 219 (38640).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 490, 531.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub> (*M* = 406.54 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 65.00, N 27.56, H 7.44; gefunden: C 64.89, N 27.18, H 7.35.

## 8.4.4 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,1,3,3-Tetraethylguanidin) (L2)

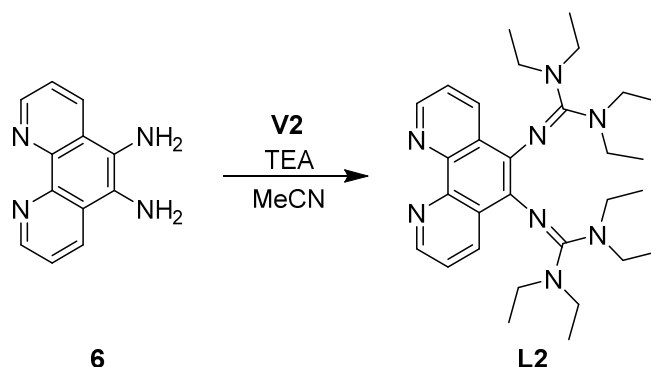


Abb. 8-9: Darstellung von PhenTEG (L2).

Als VILSMEIER-Salz wird **V2** (20 mmol, 4.54 g) eingesetzt. Die Extraktion erfolgt mit Hexan, während die Umkristallisation des Rohproduktes mit Petrolether (80 – 110 °C) durchgeführt wird. **L2** wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 72 % (3.74 g, 7.21 mmol) erhalten. Gelbe Kristalle konnten durch langsames Abdampfen von Lösungsmittel aus einer Dichlormethan-Lösung von **L2** nach einer Woche erhalten werden.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 139$  °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 0.94 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 42.4$  Hz, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.44 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.18 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 1.00 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.49 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.23 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.90 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 12.8 ( $\text{CH}_3$ ), 41.4 ( $\text{CH}_2$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.0 ( $\text{C}_q$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 133.8 ( $\text{C}_q$ ), 143.5 ( $\text{C}_q$ ), 146.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 159.6 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 12.6 ( $\text{CH}_3$ ), 41.4 ( $\text{CH}_2$ ), 121.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.0 ( $\text{C}_q$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 133.7 ( $\text{C}_q$ ), 143.5 ( $\text{C}_q$ ), 146.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 159.4 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**MS-ES $^+$**  (MeCN,  $m/z$  (%)): 519.39 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ , 1037.78 [ $2\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3057w, 2962m, 2930m, 2866m, 1574s (C=N), 1543s (C=N), 1466m, 1416m, 1383m, 1350m, 1338m, 1294w, 1267s, 1225m, 1207w, 1136m, 1103w, 1074w, 1053w, 1038m, 1003m, 949w, 933w, 908w, 831w, 822w, 806w, 795w, 746m, 719w, 654w, 615w, 548w, 492w, 455w, 436w, 395w.

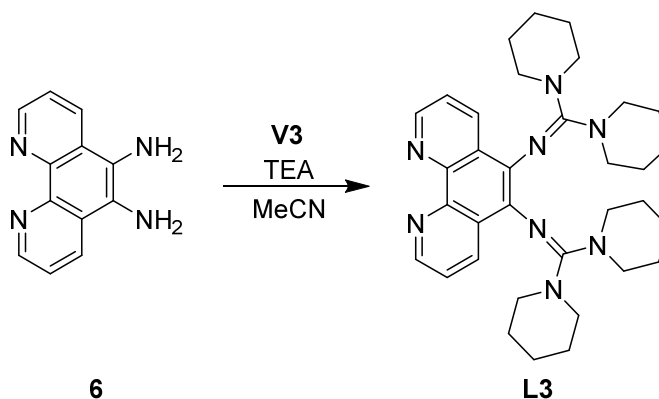
**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 360 (8590), 276 (27710).

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 368 (10800), 277 (33960), 221 (42210).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 490, 531.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub> ( $M = 518.75$  g mol<sup>-1</sup>) (%): C 69.46, N 21.60, H 8.94; gefunden: C 69.37, N 21.41, H 8.75.

#### 8.4.5 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,1,3,3-Dipentylguanidin) (L3)



**Abb. 8-10:** Darstellung von PhenDPG (L3).

Als VILSMEIER-Salz wird **V3** (20 mmol, 5.02 g) eingesetzt. Die Extraktion erfolgt mit Dichlormethan, während die Umkristallisation des Rohproduktes mit Petrolether (80 – 110 °C) durchgeführt wird. **L3** wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 81 % (4.60 g, 8.12 mmol) erhalten. Gelbe Kristalle konnten durch langsames Abdampfen von Lösungsmittel aus einer Acetonitril-Lösung von **L3** nach einer Woche erhalten werden.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 240$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 1.35 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 3.05 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>), 7.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 1.42 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>), 3.11 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>), 7.51 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.91 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 24.8 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH<sub>2</sub>), 122.0 (CH<sub>arom</sub>), 127.1 (C<sub>q</sub>), 131.6 (CH<sub>arom</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>), 143.4 (C<sub>q</sub>), 146.6 (CH<sub>arom</sub>), 160.2 (C<sub>gua</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 24.9 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH<sub>2</sub>), 121.8 (CH<sub>arom</sub>), 127.1 (C<sub>q</sub>), 131.3 (CH<sub>arom</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>), 143.4 (C<sub>q</sub>), 146.1 (CH<sub>arom</sub>), 159.9 (C<sub>gua</sub>).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 567.39 [M+H]<sup>+</sup>, 1133.77 [2M+H]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3063w, 2932s, 2849m, 2361w, 2341w, 1591s (C=N), 1574s (C=N), 1551s (C=N), 1493w, 1468m, 1448m, 1421s, 1389m, 1367m, 1344m, 1296w, 1248s, 1217m, 1192w, 1175w, 1157w, 1132m, 1080w, 1057w, 1030w, 1016w, 966w, 920w, 879w, 852w, 800w, 744w, 660w, 617w, 582w, 544w, 528w, 444w, 399w, 376w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 361 (7490), 276 (25540).

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 367 (9130), 277 (29010), 223 (38260).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 490, 530.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub> ( $M = 566.80$  g mol<sup>-1</sup>) (%): C 72.05, N 19.77, H 8.18; gefunden: C 72.03, N 19.47, H 8.12.

#### 8.4.6 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,3-Ethylen-1,3-Dimethylguanidin) (L4)

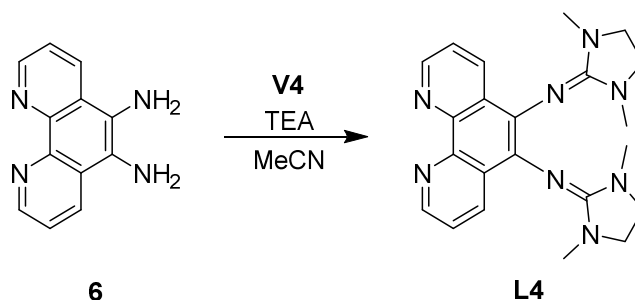


Abb. 8-11: Darstellung von PhenDMEG (L4).

Als VILSMEIER-Salz wird **V4** (20 mmol, 3.38 g) eingesetzt. Die Extraktion erfolgt mit Dichlormethan, während die Umkristallisation des Rohproduktes in einer kleinen Menge Acetonitril durchgeführt wird. **L4** wird als gelber, leicht bräunlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 88 % (3.54 g, 8.79 mmol) erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **L4** in Dichlormethan werden nach wenigen Tagen gelbe Kristalle erhalten. **L4** wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.<sup>[127]</sup>

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 283$  °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.62 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.28 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 2.64 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.30 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 34.2 (CH<sub>3</sub>), 48.5 (CH<sub>2</sub>), 122.2 (CH<sub>arom</sub>), 127.6 (C<sub>q</sub>), 130.4 (C<sub>q</sub>), 132.6 (CH<sub>arom</sub>), 143.4 (C<sub>q</sub>), 146.9 (CH<sub>arom</sub>), 154.1 (C<sub>gua</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C, δ [ppm]): 33.8 (CH<sub>3</sub>), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 121.9 (CH<sub>arom</sub>), 127.7 (C<sub>q</sub>), 130.2 (C<sub>q</sub>), 132.3 (CH<sub>arom</sub>), 143.3 (C<sub>q</sub>), 146.2 (CH<sub>arom</sub>), 153.8 (C<sub>gua</sub>).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 403.24 [M+H]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3175w, 3068w, 3026w, 2926m, 2847m, 1867w, 1653s (C=N), 1583s (C=N), 1566s (C=N), 1556s (C=N), 1487s, 1464s, 1443s, 1419s, 1389s, 1330m, 1284s, 1246s, 1200w, 1136w, 1105w, 1076w, 1041m, 1024m, 1005m, 959s, 851w, 800m, 779w, 739s, 717m, 702m, 638w, 617m, 598w, 544w, 461w, 415w.

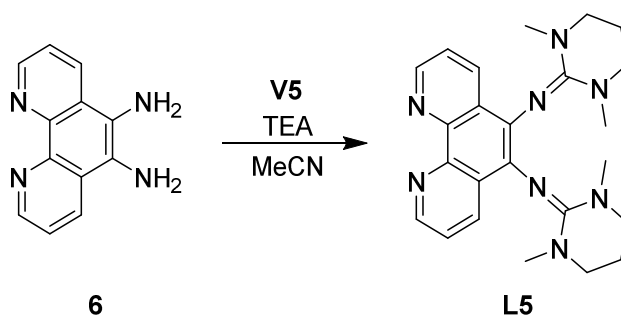
**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 370 (7750), 284 (26520).

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 370 (14560), 284 (47270), 219 (46190).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 394, 403, 416, 493, 535.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub> (*M* = 402.51 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 65.65, N 27.84, H 6.51; gefunden: C 65.54, N 27.67, H 6.60.

#### 8.4.7 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-Bis(1,3-Dimethyl-1,3-Propylguanidin) (L5)



**Abb. 8-12:** Darstellung von PhenDMPG (L5).

Als VILSMEIER-Salz wird **V5** (20 mmol, 3.66 g) eingesetzt. Die Extraktion erfolgt mit Dichlormethan, während die Umkristallisation des Rohproduktes mit N,N'-Dimethyl-N,N'-Propylharnstoff (DMPU) durchgeführt wird. **L5** wird als orangefarbener kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 37 % (1.60 g, 3.72 mmol) erhalten. Eine Umkristallisation mit anderen Lösungsmitteln (z.B. THF oder Acetonitril) führt zu höheren Ausbeuten, jedoch mit gering-

erer Reinheit. Orangefarbene Kristalle konnten durch langsames Abdampfen von Lösungsmittel aus einer Acetonitril-Lösung von **L5** nach zwei Wochen erhalten werden.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 277\text{ °C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30\text{ °C}$ ,  $\delta$  [ppm]): 1.95 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.74 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.22 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.47 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.49 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.89 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $30\text{ °C}$ ,  $\delta$  [ppm]): 1.95 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.73 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.21 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.47 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30\text{ °C}$ ,  $\delta$  [ppm]): 23.3 ( $\text{CH}_2$ ), 38.8 ( $\text{CH}_3$ ), 49.1 ( $\text{CH}_2$ ), 122.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_q$ ), 131.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 143.4 ( $\text{C}_q$ ), 146.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 152.3 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $30\text{ °C}$ ,  $\delta$  [ppm]): 23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{CH}_3$ ), 49.4 ( $\text{CH}_2$ ), 122.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_q$ ), 131.4 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 143.5 ( $\text{C}_q$ ), 145.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 152.1 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**MS-ES $^+$**  (MeCN,  $m/z$  (%)): 431.27 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2928w, 2851w, 2388w, 1861w, 1618s (C=N), 1570s (C=N), 1551s (C=N), 1506m, 1474m, 1458m, 1447m, 1420m, 1385m, 1315m, 1304w, 1286m, 1248w, 1229w, 1211w, 1186w, 1128w, 1107w, 1067w, 1047w, 1013w, 934w, 908w, 893w, 874w, 816w, 798w, 737w, 706w, 673w, 627w, 602w, 561w, 530w, 494w, 473w, 440w, 417w, 397w, 382w, 376w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ])): 352 (6860), 276 (18810).

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ])): 374 (5790), 281 (20110), 221 (23440).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 394, 404, 417, 494, 554.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_8$  ( $M = 430.56\text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 66.95, N 26.03, H 7.02; gefunden: C 67.15, N 25.85, H 7.00.

#### 8.4.8 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5-Amin

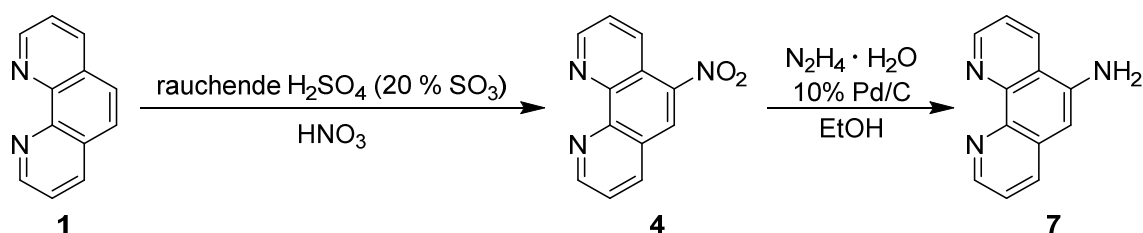
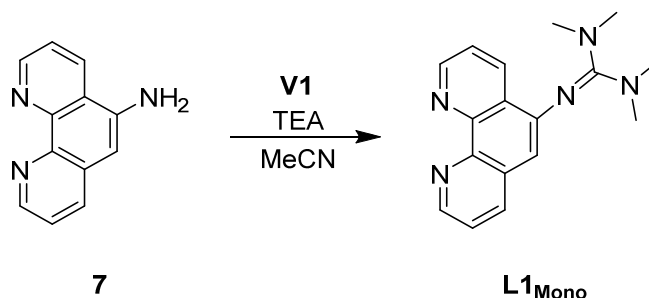


Abb. 8-13: Syntheseroute zum 1,10-Phenanthrolin-5-Amin 7.



Die Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-5-Amin **7** erfolgt nach aus der Synthese des Diamins **6** bereits bekannten Methoden. Zunächst wird aus 1,10-Phenanthrolin **1** die nitrierte Verbindung 5-Nitro-1,10-Phenanthrolin **4** hergestellt. Anschließend wird **4** zum 1,10-Phenanthrolin-5-Amin **7** reduziert.<sup>[195]</sup>

#### 8.4.9 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5-(1,1,3,3-Tetramethylguanidin) (**L1<sub>Mono</sub>**)



**Abb. 8-14:** Darstellung von PhenMonoTMG (**L1<sub>Mono</sub>**).

Zu einer eisgekühlten Suspension aus 1,10-Phenanthrolin-5-Amin **7** (5.12 mmol, 1.00 g) und Triethylamin (20.49 mmol, 2.07 g, 2.86 mL) in 70 mL absolutiertem Acetonitril wird eine Lösung aus dem Chlorformamidinium-Chlorid **V1** (5.12 mmol, 0.88 g) in 30 mL absolutiertem Acetonitril tropfenweise hinzugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung aus NaOH (41 mmol, 1.64 g) in 5 mL Wasser zugegeben und das Lösungsmittel und Triethylamin unter Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene braune Feststoff wird zur Deprotonierung des Hydrochlorids mit einer 50 %-igen wässrigen KOH-Lösung (10 mL) versetzt. Anschließend wird mit 20 mL Wasser verdünnt und dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als brauner Feststoff erhalten, welcher aus Petrolether (80 – 110 °C) umkristallisiert wird. **L1<sub>Mono</sub>** wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % (1.42 g, 4.84 mmol) erhalten.

**Schmelzpunkt:**  $T_S = 146\text{ °C}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.70 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 6.68 (s, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 9.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 39.8 ( $\text{CH}_3$ ), 111.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.9 ( $\text{C}_q$ ), 130.2 ( $\text{C}_q$ ), 133.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 134.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 143.1 ( $\text{C}_q$ ), 146.7 ( $\text{C}_q$ ), 147.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 147.0 ( $\text{C}_q$ ), 149.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 160.8 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**MS-ES $^+$**  (MeCN,  $m/z$  (%)): 294.17 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ .

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3038w, 3009w, 2978w, 2920w, 2878w, 2860w, 2851w, 2810w, 2793w, 2363w, 2341w, 2014w, 1963w, 1911w, 1863w, 1796w, 1755w, 1724w, 1657w, 1593m, 1585m, 1562s (C=N), 1545s (C=N), 1514s (C=N), 1468s, 1447m, 1418s, 1400m, 1387s, 1367s, 1344m, 1298m, 1254w, 1234m, 1213w, 1204m, 1173w, 1144m, 1105w, 1065w, 1059w, 1036w, 1003m, 926w, 891w, 862m, 839m, 825w, 800w, 771w, 744m, 731w, 708w, 685w, 648w, 621w, 598w, 582w, 563w, 546w, 517w, 484w, 451w, 436w, 409w, 376w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 341 (11680), 270 (31250).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Anregung bei 270 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 493, 531.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_5$  ( $M = 293.37 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 69.60, N 23.87, H 6.53; gefunden: C 69.55, N 23.65, H 6.59.

#### 8.4.10 Synthese der protonierten Verbindung [L1H]Cl

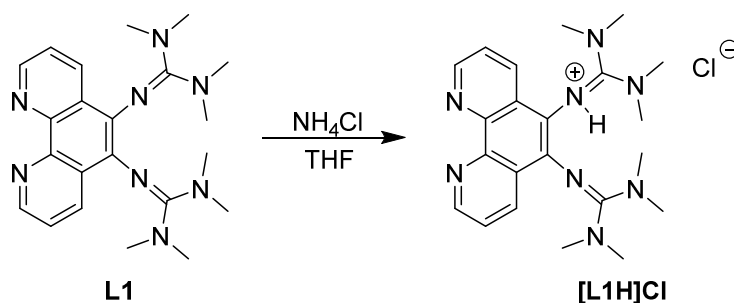


Abb. 8-15: Darstellung von [L1H]Cl.

Eine Lösung von **L1** (0.50 mmol, 203 mg) in 20 mL THF wird mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.50 mmol, 27 mg) versetzt und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird heiß abfiltriert, mehrfach mit THF und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultiert das Produkt mit einer Ausbeute von 66 % (146 mg, 0.33 mmol). Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von [L1H]Cl in Dichlormethan werden nach einigen Tagen gelbe Kristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.76 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.58 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.33 (br, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.92 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 11.14 (s, 1 H, NH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 39.3 ( $\text{CH}_3$ ), 122.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.2 ( $\text{C}_q$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ ), 144.3 ( $\text{C}_q$ ), 148.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 161.6 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**MS-ES $^+$**  (MeCN,  $m/z$  (%)): 407.27 [ $\text{L1H}$ ] $^+$ .

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3007w, 2924w, 2882w, 2804w, 2633w, 1616m, 1541s, 1524s, 1470m, 1447m, 1427m, 1420m, 1410m, 1400s, 1385s, 1350m, 1317m, 1281w, 1254w, 1232w, 1151m, 1109w, 1069w, 1038w, 1020m, 993m, 937m, 920w, 897w, 798m, 766m, 739m, 727w, 708w, 679w, 648w, 613w, 598w, 561w, 494w, 473w, 440w, 417w, 397w, 382w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 347 (7060), 269 (20300), 223 (26250), 201 (21020).

**Fluoreszenz** (MeCN, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 494, 538.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_8\text{Cl}$  ( $M = 443.00 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 59.65, N 25.30, H 7.05; gefunden: C 58.34, N 24.55, H 6.84.

#### 8.4.11 Synthese der protonierten Verbindung [ $\text{L1H}$ ] $\text{PF}_6$

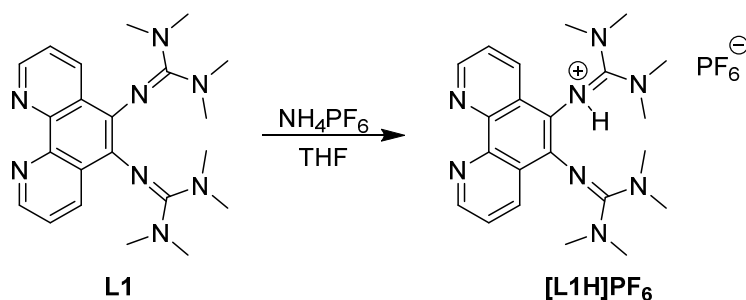


Abb. 8-16: Darstellung von [ $\text{L1H}$ ] $\text{PF}_6$ .

Eine Lösung von **L1** (0.50 mmol, 203 mg) in 20 mL THF wird mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.50 mmol, 83 mg) versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit THF und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultiert das Produkt mit einer Ausbeute von 91 % (252 mg, 0.46 mmol). Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von [ $\text{L1H}$ ] $\text{PF}_6$  in Acetonitril werden gelbe Kristalle nach einer Woche erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.75 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.16 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.99 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 39.2 ( $\text{CH}_3$ ), 123.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.2 ( $\text{C}_q$ ), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 140.9 ( $\text{C}_q$ ), 144.1 ( $\text{C}_q$ ), 148.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 161.7 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 407.27 [L1H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2936w, 2887w, 1628w, 1614w, 1572m, 1556m, 1543m, 1502w, 1472w, 1454w, 1431w, 1416w, 1402m, 1385m, 1344w, 1315w, 1302w, 1232w, 1165w, 1150w, 1140w, 1115w, 1069w, 1045w, 1020w, 997w, 939w, 912m, 895w, 878w, 837s, 766w, 739m, 712w, 698w, 654w, 640w, 621w, 598w, 561w, 494w, 473w, 440w, 417w, 397w, 382w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 346 (15850), 269 (45750), 223 (59440), 205 (40400).

**Fluoreszenz** (MeCN, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 494, 536.

**Elementaranalyse**: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>8</sub>PF<sub>6</sub> (*M* = 552.51 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 47.83, N 20.28, H 5.66; gefunden: C 47.79, N 20.14, H 5.93.

#### 8.4.12 Synthese der protonierten Verbindung [L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

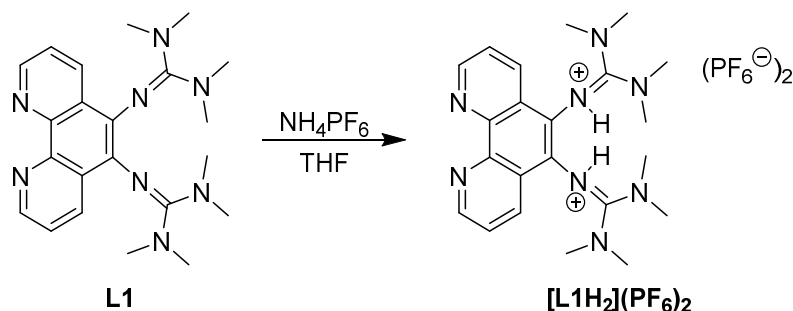


Abb. 8-17: Darstellung von [L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Eine Lösung von **L1** (0.50 mmol, 203 mg) in 20 mL THF wird mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1.0 mmol, 163 mg) versetzt und sieben Stunden unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird heiß abfiltriert, mehrfach mit THF und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultiert das Produkt als nahezu farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % (316 mg, 0.45 mmol). Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von [L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in Acetonitril werden farblose Kristalle nach zwei Wochen erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.77 (br, 24 H, CH<sub>3</sub>), 8.00 (br, 4 H, CH<sub>arom</sub>, NH), 8.52 (br, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 9.08 (br, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 407.27 [L1H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1636m, 1553m, 1529w, 1477w, 1458w, 1445w, 1429w, 1412w, 1396w, 1379w, 1358w, 1308w, 1227w, 1184w, 1171w, 1150w, 1130w, 1088w, 1065w, 1036w, 1015w, 914w, 903w, 895w, 876w, 831s, 775w, 741w, 716w, 696w, 671w, 642w, 627w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 351 (10180), 312 (sh, 22240), 273 (48780), 224 (57780), 203 (sh, 37410).

**Fluoreszenz** (MeCN, Anregung bei 277 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 398, 492, 536.

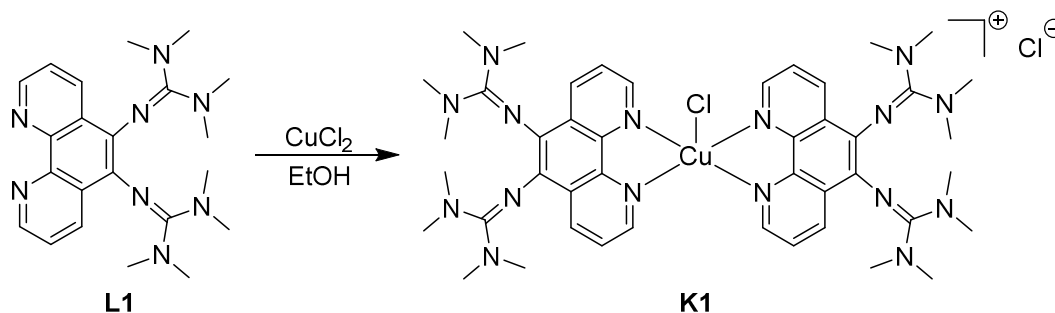
**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{P}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 716.50 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 36.88, N 15.64, H 4.78; gefunden: C 36.65, N 15.29, H 5.04.

## 8.5 Synthese der mononuklearen Übergangsmetall-Komplexe

### 8.5.1 Allgemeine Methode zur Synthese der mononuklearen Komplexe

0.25 mmol des jeweiligen Phenanthrolin-Guanidin-Hybrid-Liganden (**L1** bzw. **L4**) werden in 15 mL Ethanol vorgelegt. Anschließend werden 0.25 mmol (1 eq) bzw. 0.125 mmol (0.5 eq) eines Kupfer(II)- bzw. Nickel(II)-Salzes zugegeben. Die Reaktion im Verhältnis 1:1 führt ebenso wie die Reaktion im Verhältnis 1:0.5 zum gleichen Produkt. Im Falle der Nickel-Komplexe wurde das Nickel(II)-chlorid im Gegensatz zu den Kupfer-Komplexen vor der Zugabe in 20 mL Ethanol gelöst und langsam zur Lösung des Liganden zugetropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren von wenig unlöslichem Niederschlag wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt und der Rückstand in wenig Dichlormethan (2-3 mL) aufgenommen. Durch Zugabe von 50 bis 80 mL Diethylether wird das Produkt gefällt und kann abfiltriert werden. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit je ca. 50 mL Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

### 8.5.2 Synthese von $[\text{CuCl}(\text{PhenTMG})_2]\text{Cl}$ (**K1**)



**Abb. 8-18:** Darstellung von  $[\text{CuCl}(\text{PhenTMG})_2]\text{Cl}$  (**K1**).

Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Kupfer(II)-chlorid (0.25 mmol, 34 mg) resultiert **K1** mit einer Ausbeute von 67 % (79 mg, 0.08 mmol) als hellbrauner Feststoff.

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 407.27 [PhenTMGH]<sup>+</sup>, 469.19 [PhenTMGCu]<sup>+</sup>, 910.42 [CuCl(PhenTMG)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2932w, 2883w, 2801w, 1547s, 1514s, 1466m, 1418s, 1389s, 1354s, 1323m, 1275w, 1232w, 1144m, 1082w, 1065w, 1034w, 1013m, 997m, 941w, 918w, 818w, 785w, 764w, 727w, 710w, 692w, 665w, 648w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 686 (360), 407 (12220), 340 (sh, 17690), 285 (59100).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 285 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 490, 537.

### 8.5.3 Synthese von [CuBr(PhenTMG)<sub>2</sub>]Br (**K2**)

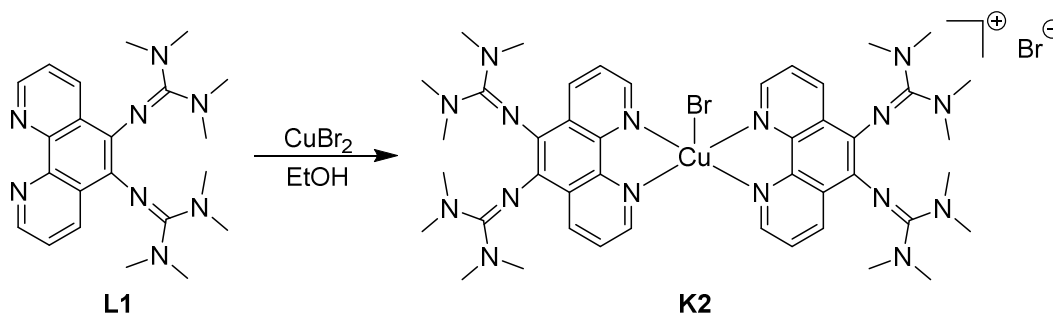


Abb. 8-19: Darstellung von [CuBr(PhenTMG)<sub>2</sub>]Br (**K2**).

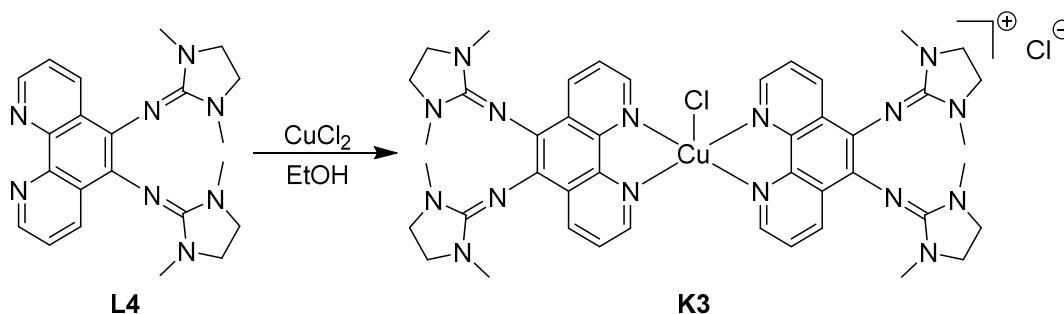
Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Kupfer(II)-bromid (0.25 mmol, 56 mg) resultiert **K2** mit einer Ausbeute von 76 % (99 mg, 0.10 mmol) als hellbrauner Feststoff.

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 407.27 [PhenTMGH]<sup>+</sup>, 956.37 [CuBr(PhenTMG)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2926w, 2883w, 2797w, 1622w, 1545s, 1514s, 1466m, 1418s, 1387s, 1352m, 1323m, 1275w, 1232w, 1142m, 1080w, 1065w, 1032w, 1011m, 997m, 941w, 917w, 816w, 804w, 785w, 766w, 727w, 708w, 692w, 665w, 648w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 733 (300), 408 (8570), 342 (sh, 12340), 287 (39540).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 285 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 490, 538.

8.5.4 Synthese von  $[\text{CuCl}(\text{PhenDMEG})_2]\text{Cl}$  (**K3**)Abb. 8-20: Darstellung von  $[\text{CuCl}(\text{PhenDMEG})_2]\text{Cl}$  (**K3**).

Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Kupfer(II)-chlorid (0.25 mmol, 34 mg) resultiert **K3** mit einer Ausbeute von 83 % (98 mg, 0.10 mmol) als rotbrauner Feststoff.

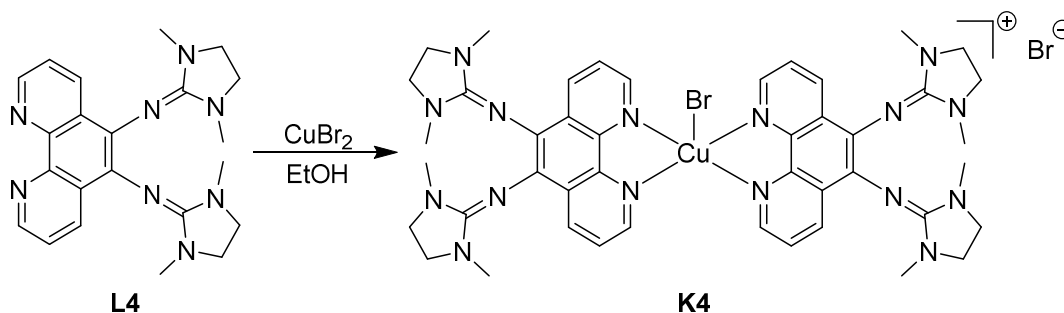
**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 403.24  $[\text{PhenDMEGH}]^+$ , 902.35  $[\text{CuCl}(\text{PhenDMEG})_2]^+$ .

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2936w, 2855w, 1620s, 1578s, 1497m, 1466m, 1427s, 1416s, 1396s, 1354w, 1313w, 1283s, 1242m, 1198w, 1119w, 1076w, 1051w, 1026m, 1011s, 964s, 928w, 852w, 818w, 781w, 727m, 708w, 673w, 644w, 606w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 709 (280), 415 (12060), 340 (sh, 21040), 308 (sh, 41290), 283 (50140).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Anregung bei 283 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 394, 404, 415, 491, 536.

**Elementaranalyse**: berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Cu}$  ( $M = 939.46 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 56.25, N 23.86, H 5.58; gefunden: C 55.93, N 24.28, H 6.03.

8.5.5 Synthese von  $[\text{CuBr}(\text{PhenDMEG})_2]\text{Br}$  (**K4**)Abb. 8-21: Darstellung von  $[\text{CuBr}(\text{PhenDMEG})_2]\text{Br}$  (**K4**).

Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Kupfer(II)-bromid (0.25 mmol, 56 mg) resultiert **K4** mit einer Ausbeute von 87 % (112 mg, 0.11 mmol) als brauner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K4** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage braune Kristalle erhalten.

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeOH, *m/z* (%)): 403.24 [PhenDMEGH]<sup>+</sup>, 433.70 [Cu(PhenDMEG)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 465.16 [PhenDMEGCu]<sup>+</sup>, 867.39 [Cu(PhenDMEG)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 946.30 [CuBr(PhenDMEG)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

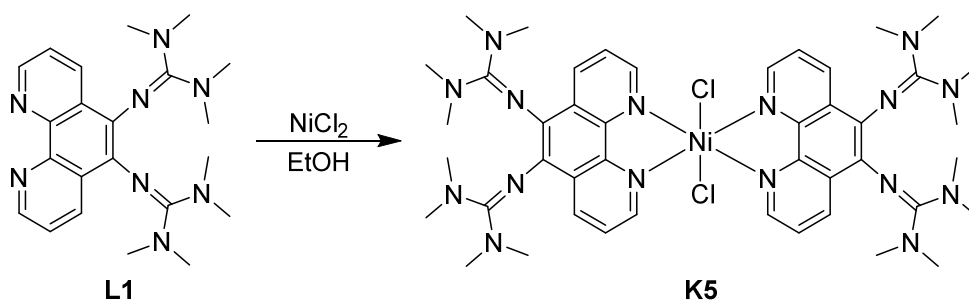
**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2934w, 2845w, 1620s, 1574s, 1493m, 1464m, 1427s, 1414s, 1393s, 1352m, 1313w, 1281s, 1238m, 1197w, 1136w, 1117w, 1074w, 1053w, 1026w, 1009s, 961s, 844w, 814m, 779w, 725s, 706m, 673w, 644w, 606w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 721 (510), 416 (14380), 340 (sh, 26020), 300 (53330), 284 (57970).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 280 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 394, 405, 416, 458, 529.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>N<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>Cu (*M* = 1028.37 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 51.39, N 21.79, H 5.10; gefunden: C 51.47, N 21.44, H 5.38.

### 8.5.6 Synthese von [NiCl<sub>2</sub>(PhenTMG)<sub>2</sub>] (**K5**)



**Abb. 8-22:** Darstellung von [NiCl<sub>2</sub>(PhenTMG)<sub>2</sub>] (**K5**).

Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Nickel(II)-chlorid (0.25 mmol, 32 mg) resultiert **K5** mit einer Ausbeute von 79 % (93 mg, 0.10 mmol) als roter Feststoff.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3003w, 2924w, 2878w, 2797w, 1578s, 1547s, 1510s, 1466s, 1421s, 1404s, 1379s, 1358m, 1321m, 1273w, 1232w, 1142m, 1065w, 1011m, 993m, 937w, 918w, 908w, 816w, 781w, 762w, 729m, 692w, 663w, 652w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 403 (11520), 286 (59310).



### 8.5.7 Synthese von $[\text{NiCl}_2(\text{PhenDMEG})_2]$ (**K6**)

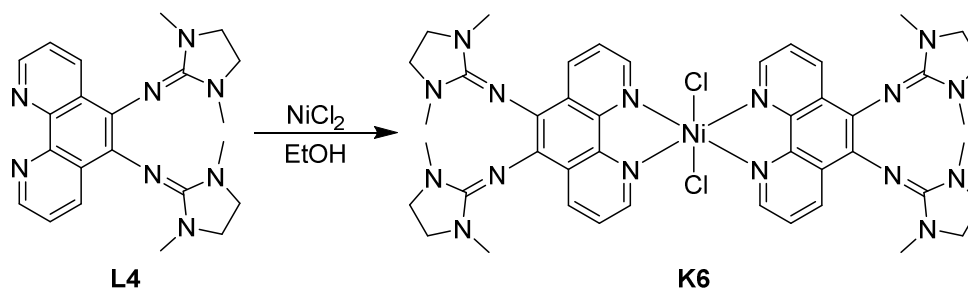


Abb. 8-23: Darstellung von  $[\text{NiCl}_2(\text{PhenDMEG})_2]$  (**K6**).

Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Nickel(II)-chlorid (0.25 mmol, 32 mg) resultiert **K6** mit einer Ausbeute von 65 % (76 mg, 0.08 mmol) als roter Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K6** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage rote Kristalle erhalten.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2936w, 2855w, 1620s, 1580s, 1504m, 1493m, 1468m, 1450m, 1416s, 1398m, 1352w, 1283m, 1261m, 1238m, 1192w, 1165w, 1113w, 1094w, 1074w, 1051w, 1028m, 1011m, 964m, 930w, 818m, 781w, 731m, 702w, 679w, 642w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 408 (sh, 6170), 346 (12930), 295 (sh, 40360), 272 (48260).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Ni}$  ( $M = 934.61 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 56.55, N 23.98, H 5.61; gefunden: C 56.82, N 23.36, H 5.40.

## 8.6 Synthese der homometallischen Übergangsmetall-Komplexe

### 8.6.1 Allgemeine Methode zur Synthese der homometallischen Komplexe

In 15 mL Ethanol werden 0.25 mmol des jeweiligen Phenanthrolin-Guanidin-Hybriden (**L1** bis **L4**) und 0.50 mmol eines Metallsalzes vorgelegt. Die dabei erhaltene Suspension wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, dreimal mit je ca. 50 mL Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Sollte nach Abkühlen des Reaktionsgemisches kein Feststoff ausgefallen sein, wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan oder Acetonitril (2-3 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von 50 bis 80 mL Diethylether ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird ebenfalls dreimal mit je ca. 50 mL Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

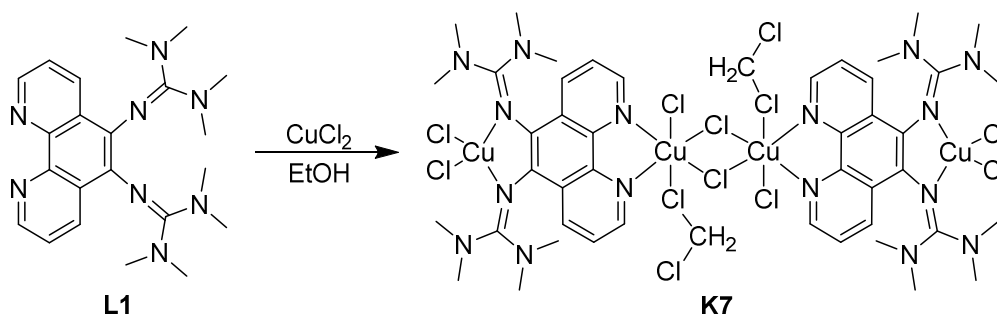
8.6.2 Synthese von  $[\text{Cu}_4(\text{PhenTMG})_2\text{Cl}_8(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]$  (**K7**)

Abb. 8-24: Darstellung von  $[\text{Cu}_4(\text{PhenTMG})_2\text{Cl}_8(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]$  (**K7**).

Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Kupfer(II)-chlorid (0.50 mmol, 67 mg) resultiert **K7** mit einer Ausbeute von 80 % (153 mg, 0.10 mmol) als grüner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K7** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage grüne Kristalle erhalten. **K7** wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.<sup>[127]</sup>

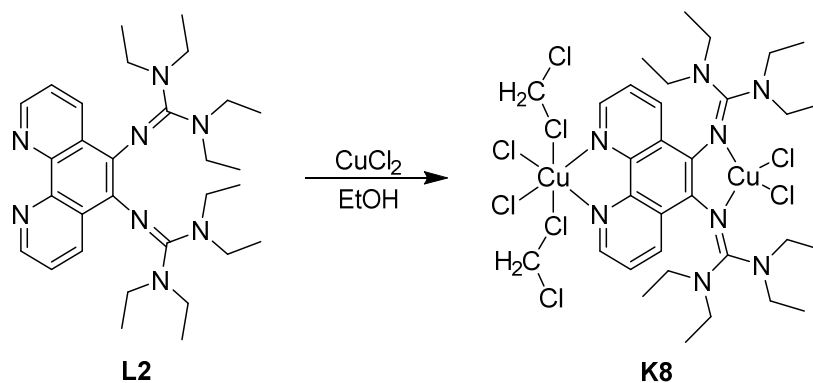
**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 406.26  $[\text{PhenTMG}]^+$ , 504.16  $[\text{PhenTMGCuCl}]^+$ , 542.13  $[\text{PhenTMGCuCl}_2\text{H}]^+$ , 639.02  $[\text{PhenTMGCu}_2\text{Cl}_3]^+$ , 1045.28  $[(\text{PhenTMG})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^+$ , 1180.14  $[(\text{PhenTMG})_2\text{Cu}_3\text{Cl}_5]^+$ .

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3070w, 3018w, 2933w, 2889w, 2797w, 2361w, 2341w, 1576s, 1514s, 1456s, 1402s, 1360s, 1321s, 1275w, 1230w, 1194w, 1167m, 1142w, 1082m, 1065w, 1041m, 1022m, 926w, 910w, 878w, 849w, 804m, 743w, 735w, 723m, 679w, 648w, 592w, 563w, 532w, 496w, 474w, 457w, 426w, 374w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 645 (1240), 417 (sh, 24150), 395 (28340), 320 (sh, 57160), 298 (108510), 237 (sh, 63640).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Anregung bei 395 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 539.

**Elementaranalyse**: berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{Cl}_{12}\text{Cu}_4$  ( $M = 1520.71 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 36.33, N 14.74, H 4.24; gefunden: C 36.17, N 14.70, H 4.29.

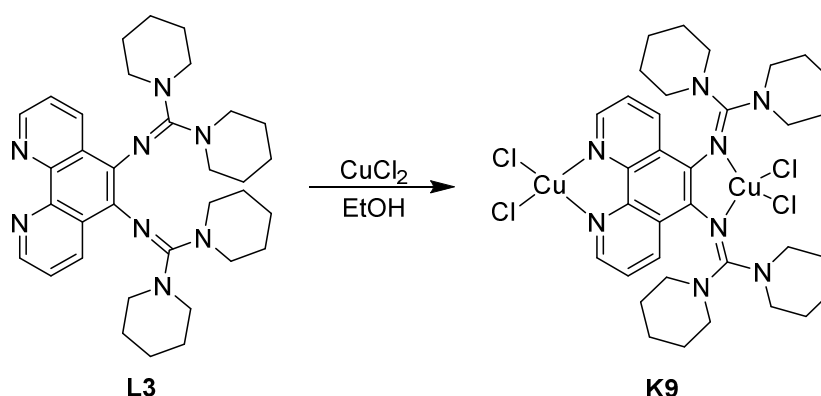
8.6.3 Synthese von  $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2\text{Cl}_2\text{CuPhenTEGCuCl}_2]$  (**K8**)Abb. 8-25: Darstellung von  $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2\text{Cl}_2\text{CuPhenTEGCuCl}_2]$  (**K8**).

Aus der Umsetzung von **L2** (0.25 mmol, 130 mg) mit Kupfer(II)-chlorid (0.50 mmol, 67 mg) resultiert **K8** mit einer Ausbeute von 81 % (194 mg, 0.20 mmol) als grüner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K8** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage grüne Kristalle erhalten.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3072w, 2974m, 2934w, 2876w, 1645w, 1591w, 1580w, 1531s, 1447s, 1423s, 1404s, 1385m, 1348m, 1313s, 1279m, 1227w, 1194w, 1165w, 1146w, 1119w, 1078w, 1059m, 1036m, 1013w, 989w, 976w, 945w, 866w, 835w, 814w, 793w, 725w, 712w, 648w, 636w, 590w, 561w, 513w, 488w, 457w, 446w, 428w, 417w, 386w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 679 (1110), 426 (sh, 14830), 395 (21730), 299 (71430), 235 (56440).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Cl}_8\text{Cu}_2$  ( $M = 957.50 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 40.14, N 11.70, H 5.26; gefunden: C 39.70, N 11.38, H 5.39.

8.6.4 Synthese von  $[\text{Cl}_2\text{CuPhenDPGCuCl}_2]$  (**K9**)Abb. 8-26: Darstellung von  $[\text{Cl}_2\text{CuPhenDPGCuCl}_2]$  (**K9**).

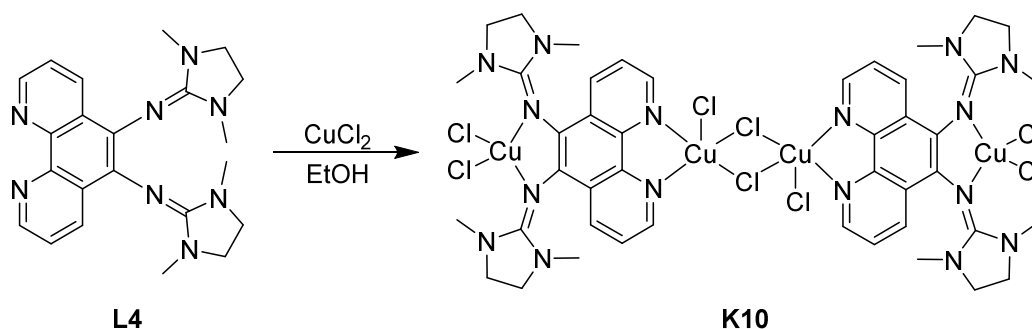
Aus der Umsetzung von **L3** (0.25 mmol, 142 mg) mit Kupfer(II)-chlorid (0.50 mmol, 67 mg) resultiert **K9** mit einer Ausbeute von 95 % (199 mg, 0.24 mmol) als grüner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K9** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage grüne Kristalle erhalten.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3072w, 2937w, 2856w, 1636w, 1591w, 1582w, 1541m, 1450m, 1435m, 1423s, 1408s, 1356m, 1312s, 1273m, 1254m, 1234w, 1223w, 1198w, 1167w, 1136w, 1115w, 1099w, 1069w, 1040m, 1026w, 1015w, 989w, 982w, 955w, 928w, 914w, 899w, 880w, 854w, 827w, 812w, 791w, 773w, 729w, 716w, 648w, 638w, 621w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]): 679 (480), 430 (sh, 6720), 397 (9610), 299 (33080), 235 (25500).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Cu}_2$  ( $M = 835.69 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 48.87, N 13.41, H 5.55; gefunden: C 48.69, N 13.54, H 5.77.

### 8.6.5 Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{PhenDMEG})_2\text{Cl}_8]$ (**K10**)



**Abb. 8-27:** Darstellung von  $[\text{Cu}_4(\text{PhenDMEG})_2\text{Cl}_8]$  (**K10**).

Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Kupfer(II)-chlorid (0.50 mmol, 67 mg) resultiert **K10** mit einer Ausbeute von 95 % (160 mg, 0.12 mmol) als grüner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K10** in Acetonitril werden innerhalb weniger Tage grüne Kristalle erhalten.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3070w, 3045w, 3013w, 2947w, 2924w, 2883w, 2798w, 1576s, 1541s, 1526s, 1468m, 1427s, 1404s, 1375s, 1296m, 1288m, 1234w, 1215w, 1169w, 1128w, 1084m, 1051w, 1020m, 974w, 930w, 833w, 802m, 743w, 721w, 702w, 681w, 660w, 644w, 613w, 596w, 582w, 561w, 548w, 521w, 492w, 449w, 430w, 393w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]): 660 (1760), 420 (sh, 7230), 391 (9120), 319 (sh, 20880), 292 (38520), 256 (28760).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{44}H_{52}N_{16}Cl_8Cu_4$  ( $M = 1342.80 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 39.36, N 16.69, H 3.90; gefunden: C 38.84, N 16.14, H 4.20.

### 8.6.6 Synthese von $[Cu_4(PhenTMG)_2Br_8(CH_2Cl_2)_2]$ (K11)

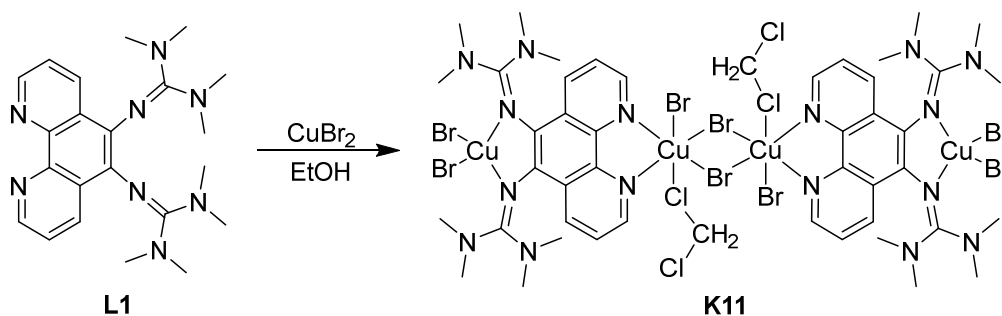


Abb. 8-28: Darstellung von  $[Cu_4(PhenTMG)_2Br_8(CH_2Cl_2)_2]$  (K11).

Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Kupfer(II)-bromid (0.50 mmol, 112 mg) resultiert **K11** mit einer Ausbeute von 87 % (204 mg, 0.11 mmol) als dunkelbrauner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K11** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage braune Kristalle erhalten.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3067w, 3007w, 2930w, 2889w, 2794w, 1574s, 1512m, 1468m, 1458m, 1445m, 1400s, 1358m, 1319m, 1273w, 1229w, 1169m, 1142w, 1084w, 1065w, 1040w, 1020w, 926w, 908w, 847w, 810w, 798w, 743w, 719w, 648w, 635w, 592w, 561w, 530w, 457w, 426w.

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} cm^{-1}$ ])): 680 (2240), 508 (sh, 4240), 400 (21550), 321 (sh, 42860), 297 (61870), 229 (53860).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{46}H_{64}N_{16}Br_8Cl_4Cu_4$  ( $M = 1876.35 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 29.45, N 11.94, H 3.44; gefunden: C 29.94, N 12.00, H 3.76.

### 8.6.7 Synthese von $[Cu_2Br_4PhenDion_2]$ (K12)

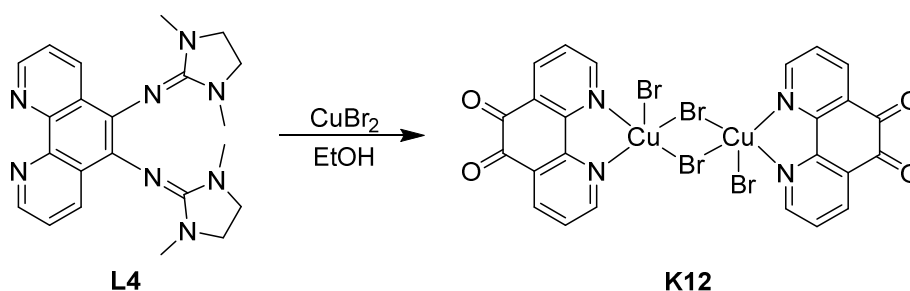


Abb. 8-29: Darstellung von  $[Cu_2Br_4PhenDion_2]$  (K12).

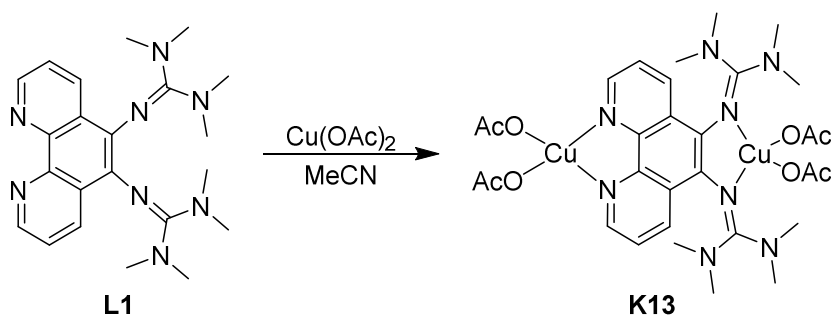
Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Kupfer(II)-bromid (0.50 mmol, 112 mg) resultiert **K12** mit einer Ausbeute von 91 % (99 mg, 0.11 mmol) als grünbrauner Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K12** in Acetonitril werden innerhalb weniger Tage dunkelgrüne Kristalle erhalten.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3331w, 3287w, 3211w, 3161w, 3080w, 2934w, 2882w, 2814w, 1661s, 1599s, 1574s, 1483w, 1423m, 1398m, 1390m, 1362m, 1296m, 1231w, 1198w, 1155w, 1128w, 1099w, 1069w, 1038w, 1009w, 974w, 941w, 872w, 818w, 806w, 771m, 719w, 710w, 673w, 646w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 753 (750), 395 (sh, 2680), 296 (9500).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4\text{Cu}_2$  ( $M = 867.09 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 33.24, N 6.46, H 1.40; gefunden: C 33.45, N 6.74, H 1.66.

### 8.6.8 Synthese von $[(\text{AcO})_2\text{CuPhenTMGCu}(\text{OAc})_2]$ (**K13**)



**Abb. 8-30:** Darstellung von  $[(\text{AcO})_2\text{CuPhenTMGCu}(\text{OAc})_2]$  (**K13**).

Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Kupfer(II)-acetat (0.50 mmol, 91 mg) resultiert **K13** mit einer Ausbeute von 85 % (164 mg, 0.21 mmol) als brauner Feststoff. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift (vgl. 8.6.1) wird die Synthese in Acetonitril durchgeführt. Das Produkt wird anschließend durch Fällen erhalten (vgl. 8.6.1). Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K13** in Dichlormethan werden innerhalb weniger Tage braune Kristalle erhalten.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3098w, 3011w, 2932w, 2801w, 2361w, 2341w, 1572s, 1514s, 1464m, 1448m, 1427s, 1404s, 1396s, 1360s, 1325s, 1232w, 1165m, 1142w, 1088w, 1067w, 1057w, 1042w, 1022m, 930w, 910w, 851w, 824w, 814w, 746w, 725w, 685m, 650w, 621w, 594w, 563w, 532w, 494w, 461w, 422w, 376w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 764 (220), 412 (16860), 321 (sh, 37150), 297 (62890), 259 (37590), 235 (42150).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{30}H_{42}N_8O_8Cu_2$  ( $M = 769.81 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 46.81, N 14.56, H 5.50; gefunden: C 46.52, N 14.16, H 5.49.

### 8.6.9 Synthese von $[Cu_4(PhenDMEG)_2(OAc)_7]$ (**K14**)

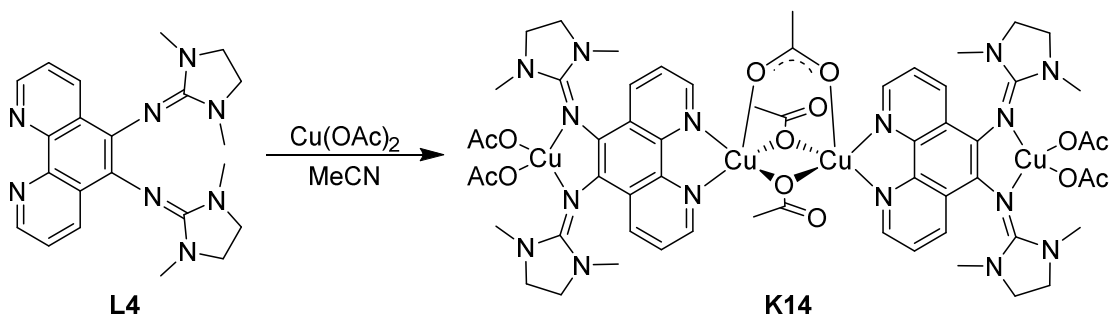


Abb. 8-31: Darstellung von  $[Cu_4(PhenDMEG)_2(OAc)_7]$  (**K14**).

Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Kupfer(II)-acetat (0.50 mmol, 91 mg) resultiert **K14** mit einer Ausbeute von 51 % (94 mg, 0.06 mmol) als brauner Feststoff. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift (vgl. 8.6.1) wird die Synthese in Acetonitril durchgeführt. Das Produkt wird anschließend durch Fällen erhalten (vgl. 8.6.1). Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K14** in Dichlormethan werden nach einer Woche braune Kristalle erhalten.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 2928w, 2880w, 1566s, 1474m, 1396s, 1381s, 1333m, 1286m, 1242w, 1204w, 1123w, 1086w, 1022w, 1015w, 964w, 932w, 808w, 725w, 675m, 617w.

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $M^{-1} cm^{-1}$ ])): 762 (480), 412 (15850), 291 (64540).

**Fluoreszenz** ( $CH_2Cl_2$ , Anregung bei 284 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 543, 473.

### 8.6.10 Synthese von $[Cl_2NiPhenTMGNiCl_2]$ (**K15**)

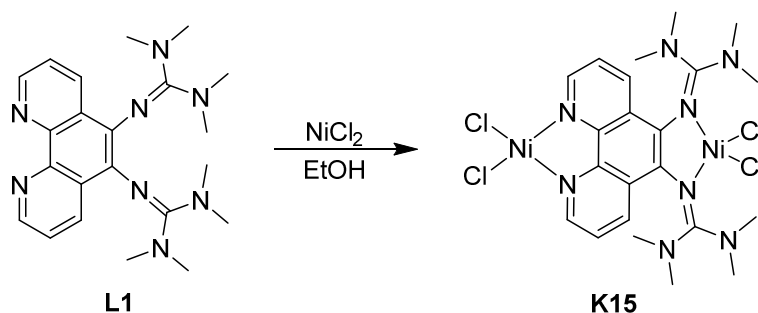


Abb. 8-32: Darstellung von  $[Cl_2NiPhenTMGNiCl_2]$  (**K15**).

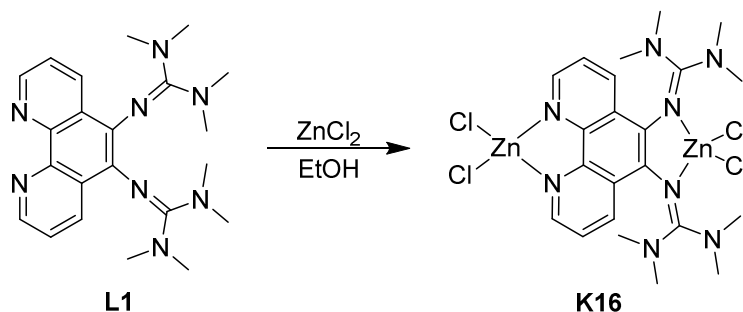
Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Nickel(II)-chlorid (0.50 mmol, 65 mg) resultiert **K15** mit einer Ausbeute von 79 % (132 mg, 0.20 mmol) als brauner Feststoff. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches werden unlösliche Rückstände abfiltriert und das Produkt durch Ausfällen gewonnen (vgl. 8.6.1). Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K15** in Dichlormethan werden nach wenigen Tagen rote Kristalle erhalten.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2928w, 2887w, 2800w, 1628s, 1554s, 1520s, 1470s, 1450m, 1398s, 1360m, 1327m, 1313m, 1230m, 1163m, 1146m, 1082w, 1065w, 1038w, 1022m, 1005w, 943w, 914w, 897w, 816w, 808w, 768w, 731w, 710w, 646w, 617w, 596w, 561w, 480w, 440w, 424w, 380w, 372w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 371 (8460), 294 (sh, 25050), 274 (30410).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Ni}_2$  ( $M = 665.72 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 39.69, N 16.83, H 4.54; gefunden: C 39.90, N 16.22, H 4.81.

### 8.6.11 Synthese von $[\text{Cl}_2\text{ZnPhenTMGZnCl}_2]$ (**K16**)



**Abb. 8-33:** Darstellung von  $[\text{Cl}_2\text{ZnPhenTMGZnCl}_2]$  (**K16**).

Aus der Umsetzung von **L1** (0.25 mmol, 102 mg) mit Zink(II)-chlorid (0.50 mmol, 68 mg) resultiert **K16** mit einer Ausbeute von 75 % (128 mg, 0.19 mmol) als gelber Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K16** in Dichlormethan werden nach einer Woche orangefarbene Kristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, MeCN, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.91 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.91 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.95 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 407.27 [ $\text{PhenTMG}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>, 505.16 [ $\text{PhenTMGZnCl}$ ]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3080w, 3009w, 2937w, 2889w, 2793w, 2363w, 2343w, 1543s, 1533s, 1466s, 1427m, 1419s, 1404s, 1396s, 1362m, 1335w, 1311w, 1238w, 1165m, 1144w,



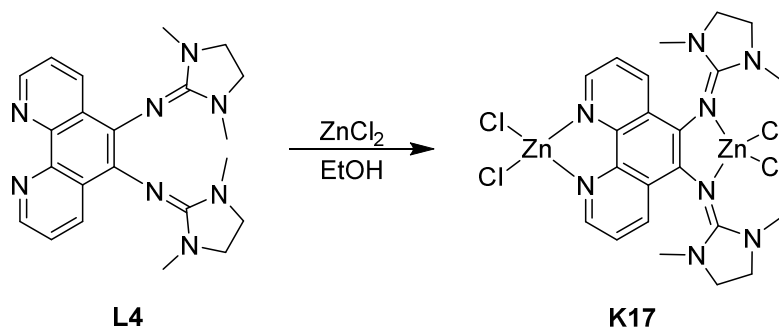
1128w, 1109w, 1082w, 1065w, 1040w, 1030w, 1018w, 989w, 957w, 922w, 835w, 814w, 800w, 739w, 729w, 712w, 689w, 648w, 619w, 569w, 557w, 447w, 422w, 380w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 396 (12700), 338 (sh, 5440), 314 (sh, 25830), 290 (36770), 234 (22160).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): Anregung bei 290 nm: 448, 614. Anregung bei 310 nm: 448, 617. Anregung bei 335 nm: 446. Anregung bei 395 nm: 618.

**Elementaranalyse**: berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Zn}_2$  ( $M = 679.10 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 38.91, N 16.50, H 4.45; gefunden: C 38.70, N 16.17, H 4.53.

### 8.6.12 Synthese von $[\text{Cl}_2\text{ZnPhenDMEGZnCl}_2]$ (**K17**)



**Abb. 8-34:** Darstellung von  $[\text{Cl}_2\text{ZnPhenDMEGZnCl}_2]$  (**K17**).

Aus der Umsetzung von **L4** (0.25 mmol, 101 mg) mit Zink(II)-chlorid (0.50 mmol, 68 mg) resultiert **K17** mit einer Ausbeute von 85 % (143 mg, 0.21 mmol) als gelber Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K17** in Acetonitril werden nach einer Woche orangefarbene Kristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, MeCN, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.71 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.58 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.97 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 403.24 [ $\text{PhenDMEG}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>, 501.13 [ $\text{PhenDMEGZnCl}$ ]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3078w, 2947w, 2881w, 2806w, 2365w, 2343w, 1607s, 1585s, 1564s, 1473m, 1445m, 1427s, 1418s, 1406s, 1383m, 1360w, 1344w, 1294m, 1234w, 1207w, 1136w, 1126w, 1082w, 1032w, 1026w, 976w, 926w, 827w, 806w, 729w, 706m, 685w, 669w, 646w, 609w, 584w, 554w, 523w, 511w, 496w, 473w, 465w, 449w, 438w, 428w, 419w, 407w, 392w, 376w, 370w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 390 (11230), 312 (24520), 290 (35070), 235 (21940).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): Anregung bei 290 nm: 462, 532. Anregung bei 312 nm: 471, 549. Anregung bei 335 nm: 467, 530. Anregung bei 390 nm: 492, 553.

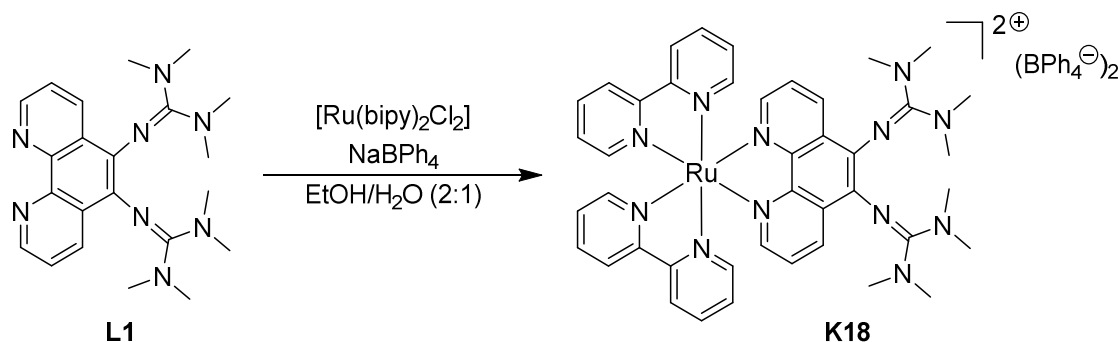
**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Zn}_2$  ( $M = 675.07 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 39.14, N 16.60, H 3.88; gefunden: C 39.03, N 16.13, H 4.07.

## 8.7 Synthese der Elektronentransfermodelle

### 8.7.1 Darstellung der Ruthenium- und Iridium-Vorstufen

Für die nachfolgenden Umsetzungen wurden die Ru(II)- bzw. Ir(III)-Precursor-Komplexe  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ ,<sup>[177]</sup>  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ ,<sup>[178]</sup>  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ ,<sup>[179]</sup>  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ ,<sup>[180]</sup>  $[(\text{phpy})_2\text{IrCl}_2\text{Ir}(\text{phpy})_2]$ <sup>[181]</sup> und  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{CO})_2]$ <sup>[182]</sup> entsprechend der Literatur synthetisiert und eingesetzt.

### 8.7.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenTMG})](\text{BPh}_4)_2$ (K18)



**Abb. 8-35:** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenTMG})](\text{BPh}_4)_2$  (K18).

In 15 mL eines Gemisches aus Ethanol und Wasser (2:1) werden 0.5 mmol (203 mg) **L1** vorgelegt und mit 0.5 mmol (260 mg)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  versetzt. Die dabei erhaltene violette Reaktionslösung wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel-Gemisch unter Vakuum entfernt. Der braun-schwarze Rückstand wird anschließend in 10 mL Ethanol aufgenommen und mit 1.0 mmol (342 mg) Natriumtetraphenylborat versetzt, wobei schlagartig ein orange-roter Niederschlag ausfällt. Diese Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert

und mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine über Aluminiumoxid durchgeführte präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: MeCN/H<sub>2</sub>O/ gesättigte wässrige KNO<sub>3</sub>-Lösung 100:12:2) oder Säulenchromatographie (Laufmittel: MeCN, EtOH) aufgereinigt. Daraus resultiert das Produkt **K18** mit einer Ausbeute von 68 % (498 mg, 0.34 mmol) als orange-roter Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K18** in Acetonitril können innerhalb von zwei Wochen rote Kristalle erhalten werden. **K18** wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.<sup>[127]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.61 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.74 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 6.86 (m, 8 H, CH<sub>arom</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 7.00 (m, 16 H, CH<sub>arom</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 7.21 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.30 (m, 16 H, CH<sub>arom</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 7.41 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.57 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.75 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.86 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.96 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.06 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.45 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.49 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 38.6 (CH<sub>3</sub>), 38.8 (CH<sub>3</sub>), 121.8 (CH<sub>arom</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 124.0 (CH<sub>arom</sub>), 124.1 (CH<sub>arom</sub>), 124.3 (CH<sub>arom</sub>), 125.6 (CH<sub>arom</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 127.3 (CH<sub>arom</sub>), 127.4 (CH<sub>arom</sub>), 128.4 (C<sub>q</sub>), 132.3 (CH<sub>arom</sub>), 135.8 (CH<sub>arom</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 137.4 (CH<sub>arom</sub>), 137.6 (CH<sub>arom</sub>), 151.5 (CH<sub>arom</sub>), 151.9 (CH<sub>arom</sub>), 157.1 (CH<sub>arom</sub>), 157.3 (C<sub>q</sub>), 161.1 (C<sub>gua</sub>), 163.2 (C<sub>q</sub>), 163.6 (C<sub>q</sub>(BPh<sub>4</sub>)), 164.0 (C<sub>q</sub>), 164.4 (C<sub>q</sub>).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 410.15 [Ru(bipy)<sub>2</sub>(PhenTMG)]<sup>2+</sup>.

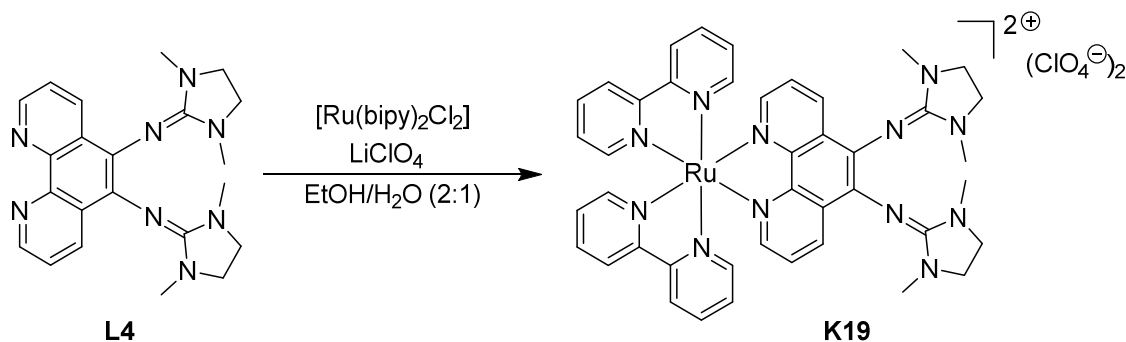
**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3053w, 3037w, 2997w, 2983w, 2926w, 2885w, 2868w, 2854w, 2804w, 2793w, 1655w, 1579m, 1549m, 1512w, 1477w, 1464m, 1444m, 1421m, 1406m, 1381m, 1313w, 1267w, 1244w, 1234w, 1180w, 1169w, 1144m, 1063w, 1032w, 1011w, 995w, 937w, 908w, 845w, 839w, 810w, 781w, 760m, 729s, 702s, 661w, 648w, 625w, 613w, 606m.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 464 (sh, 10360), 430 (11380), 383 (9420), 285 (58290), 244 (sh, 25410).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): Anregung bei 230 nm: 610. Anregung bei 285 nm: 604. Anregung bei 320 nm: 610. Anregung bei 430 nm: 611. Anregung bei 470 nm: 612. Anregung bei 530 nm: 612.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{90}H_{86}N_{12}B_2Ru \cdot MeCN \cdot 1.5 Et_2O$  ( $M = 1610.69 \text{ g mol}^{-1}$ )  
(%): C 73.08, N 11.31, H 6.51; gefunden: C 73.17, N 11.22, H 6.22.

### 8.7.3 Synthese von $[Ru(bipy)_2(PhenDMEG)](ClO_4)_2$ (**K19**)



**Abb. 8-36:** Darstellung von  $[Ru(bipy)_2(PhenDMEG)](ClO_4)_2$  (**K19**).

In 15 mL eines Gemisches aus Ethanol und Wasser (2:1) werden 0.5 mmol (201 mg) **L4** vorgelegt und mit 0.5 mmol (260 mg)  $[Ru(bipy)_2Cl_2]$  versetzt. Die dabei erhaltene violette Reaktionslösung wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel-Gemisch im Vakuum entfernt. Der braun-schwarze Rückstand wird anschließend in 10 mL Ethanol aufgenommen und mit 1.0 mmol (106 mg) Lithiumperchlorat versetzt, wobei schlagartig ein orange-roter Niederschlag ausfällt. Diese Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine präparative Dünnschichtchromatographie (Aluminiumoxid, Laufmittel: MeCN/H<sub>2</sub>O/ gesättigte wässrige KNO<sub>3</sub>-Lösung 100:12:2) oder Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Laufmittel: MeCN, EtOH) aufgereinigt. Dabei resultiert das Produkt **K19** mit einer Ausbeute von 62 % (314 mg, 0.31 mmol) als orange-roter Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K19** in Dichlormethan können nach wenigen Tagen rote Kristalle erhalten werden. **K19** wurde bereits im Rahmen der Bachelorarbeit von Y. VUKADINOVIC synthetisiert, aber dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.<sup>[127]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.54 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.37 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.26 (ddd,  $^3J_{HH} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{HH} = 5.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{HH} = 1.3 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.47 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{HH} = 5.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{HH} = 1.4 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.56 (dd,  $^3J_{HH} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{HH} = 5.1 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.62 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.78 (dd,  $^3J_{HH} = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{HH} = 1.2 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.89 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.01 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{HH} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{HH} = 1.5 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.11 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{HH} = 1.5 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.53 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.57 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.64 (dd,  $^3J_{HH} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{HH} = 1.3 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 33.2 ( $\text{CH}_3$ ), 33.2 ( $\text{CH}_3$ ), 47.8 ( $\text{CH}_2$ ), 48.1 ( $\text{CH}_2$ ), 124.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 124.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_q$ ), 133.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 137.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 137.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 143.4 ( $\text{C}_q$ ), 147.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 151.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 151.8 ( $\text{C}_q$ ), 151.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 154.9 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ), 157.2 ( $\text{C}_q$ ), 157.4 ( $\text{C}_q$ ).

**MS-ES $^+$**  (MeCN,  $m/z$  (%)): 408.14 [ $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenDMEG})$ ] $^{2+}$ .

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3076w, 2926w, 2849w, 2359w, 2341w, 2015w, 1979w, 1664s, 1576s, 1500m, 1466s, 1445m, 1418s, 1394m, 1354w, 1311w, 1283m, 1242m, 1190w, 1163w, 1088s, 1036m, 1024m, 1014m, 987w, 966m, 930w, 849w, 806w, 768s, 731w, 719w, 708w, 662w, 648w, 623s, 559w, 420w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 467 (sh, 15420), 431 (19020), 288 (86270), 243 (37150).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): Anregung bei 230 nm: 606. Anregung bei 285 nm: 608. Anregung bei 320 nm: 605. Anregung bei 430 nm: 603. Anregung bei 470 nm: 601. Anregung bei 530 nm: 600.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ru} \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $M = 1142.23 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 45.74, N 14.72, H 3.97; gefunden: C 46.19, N 14.34, H 4.14.

#### 8.7.4 Synthese von [ $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})$ ] (**K20**)

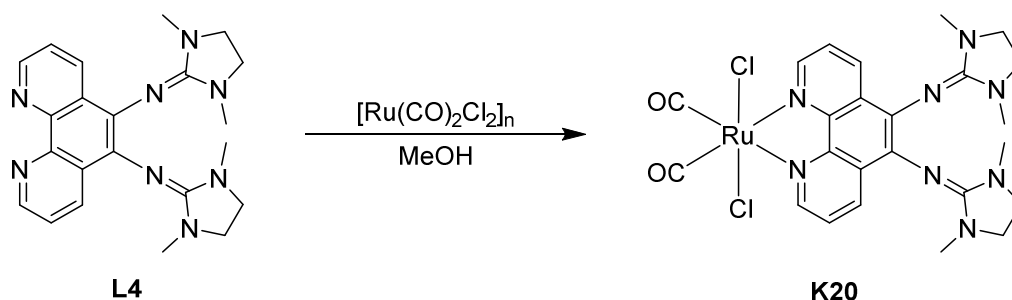


Abb. 8-37: Darstellung von [ $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})$ ] (**K20**).

Die Synthese von **K20** erfolgt nach einer modifizierten Methode von KEENE *et al.*:<sup>[178]</sup> Der PhenDMEG-Ligand **L4** (0.33 mmol, 133 mg) wird in 3 mL trockenem Methanol gelöst und die resultierende Lösung 30 Minuten mit Argon entgast. Anschließend wird die gelbe Lösung mit dem [ $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ]-Polymer (0.27 mmol, 62 mg) versetzt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung rötlich verfärbt. Dann wird das Lösungsmittel bei tiefer Temperatur unter reduziertem Druck entfernt und

der orange-rote Rückstand mehrfach mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum wird ein orange-roter Feststoff erhalten, der mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgereinigt wird (Laufmittel: DCM, MeCN/EtOH 1:1). Es resultiert das Produkt **K20** mit einer Ausbeute von 93 % (158 mg, 0.25 mmol) als roter Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K20** in Dichlormethan werden innerhalb von mehreren Tagen rote Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]): 2.65 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.38 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 9.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]): 33.2 (CH<sub>3</sub>), 47.9 (CH<sub>2</sub>), 124.6 (CH<sub>arom</sub>), 129.3 (C<sub>q</sub>), 135.5 (CH<sub>arom</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 148.6 (CH<sub>arom</sub>), 154.8 (C<sub>q</sub>), 162.5 (C<sub>gua</sub>), 197.1 (CO).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 403.24 [PhenDMEGH]<sup>+</sup>, 603.07 [M-CO+H]<sup>+</sup>, 631.07 [M+H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2935w, 2854w, 2052m, 1984m, 1961m, 1929m, 1620s, 1581s, 1491m, 1466m, 1427s, 1416s, 1394s, 1356m, 1281s, 1240m, 1198w, 1119w, 1074w, 1026m, 1012m, 962m, 930w, 812m, 781w, 741w, 723w, 708w, 677w, 648w, 633w, 611w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 556 (sh, 700), 428 (3880), 347 (sh, 8000), 302 (sh, 18420), 273 (26860), 242 (sh, 21920).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Anregung bei 273 nm,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): 533, 490, 412, 404, 395.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ru · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*M* = 672.96 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 43.60, N 16.60, H 4.33; gefunden: C 44.31, N 16.25, H 4.52.

### 8.7.5 Synthese von [RuCl(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PhenTMG)]Cl (**K21**)

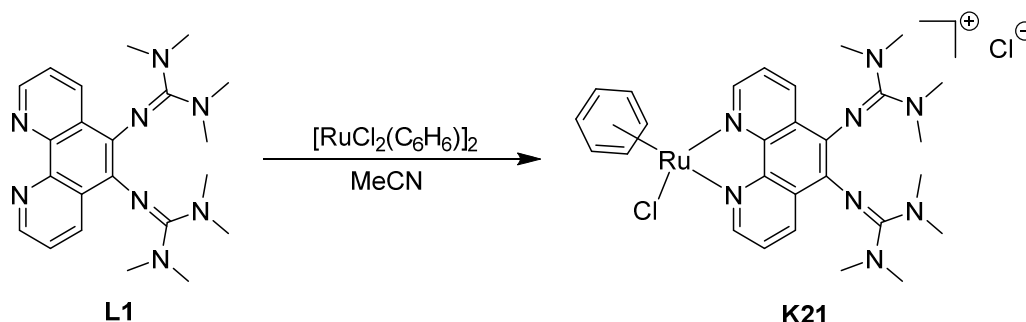


Abb. 8-38: Darstellung von [RuCl(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PhenTMG)]Cl (**K21**).

In 60 ml Acetonitril wird 1 mmol (407 mg) des PhenTMG-Liganden **L1** vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.5 mmol (250 mg)  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$  wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die dunkelbraune Lösung mit ungefähr 250 mL Diethylether versetzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **K21** wird mit einer Ausbeute von 64 % (419 mg, 0.64 mmol) als brauner Feststoff erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Isopropylether in eine Lösung von **K21** in Acetonitril werden innerhalb von einer Woche braune Kristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.68 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.12 (s, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 7.82 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.42 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 9.56 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 38.8 ( $\text{CH}_3$ ), 86.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )), 121.3 ( $\text{C}_q$ ), 124.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.3 ( $\text{C}_q$ ), 128.5 ( $\text{C}_q$ ), 134.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 151.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 161.2 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 621.18  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})]^+$ .

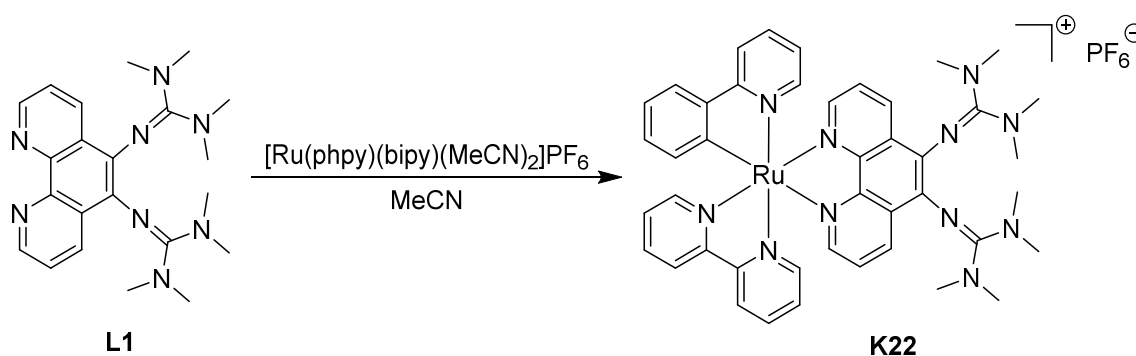
**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3061w, 3051w, 3003w, 2934w, 2870w, 2806w, 2704w, 1624s, 1583m, 1543s, 1472m, 1450m, 1435s, 1418s, 1406s, 1385s, 1356s, 1313m, 1279w, 1225w, 1169w, 1144m, 1128w, 1107w, 1067w, 1055w, 1024m, 1007m, 947w, 901w, 841w, 816w, 791w, 771w, 741w, 721w, 710w, 669w, 648w, 633w, 613w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 393 (6590), 281 (35200).

**Fluoreszenz** (MeCN, Anregung bei 281 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 536, 490, 357.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Ru} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 692.65 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 48.55, N 16.18, H 5.82; gefunden: C 48.42, N 16.82, H 5.95.

### 8.7.6 Synthese von $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})]\text{PF}_6$ (**K22**)



**Abb. 8-39:** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})]\text{PF}_6$  (**K22**).

0.1 mmol (64 mg) des [Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>-Precursorsystems werden in 20 mL Acetonitril gelöst und mit 0.1 mmol (41 mg) **L1** versetzt. Das dunkelviolette Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Dazu werden Aluminiumoxid als stationäre Phase und nacheinander Dichlormethan, Acetonitril und Ethanol als Laufmittel eingesetzt. Mit Acetonitril kann das Nebenprodukt [Ru(phpy)(bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> zunächst abgetrennt werden bevor das Produkt mit Ethanol eluiert wird. Damit resultiert **K22** als violetter Feststoff mit einer Ausbeute von 66 % (64 mg, 0.07 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]): 2.72 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>), 6.56 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 6.80 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 6.89 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 6.95 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.11 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.27 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.42 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.62 (m, 3 H, CH<sub>arom</sub>), 7.78 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.83 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.89 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.01 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.12 (br, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.26 (br, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]): 38.9 (CH<sub>3</sub>), 118.6 (CH<sub>arom</sub>), 120.7 (CH<sub>arom</sub>), 122.0 (CH<sub>arom</sub>), 122.9 (CH<sub>arom</sub>), 122.9 (CH<sub>arom</sub>), 124.1 (CH<sub>arom</sub>), 125.9 (CH<sub>arom</sub>), 126.1 (CH<sub>arom</sub>), 128.3 (CH<sub>arom</sub>), 129.9 (C<sub>q</sub>), 131.0 (C<sub>q</sub>), 133.3 (C<sub>q</sub>), 133.4 (C<sub>q</sub>), 135.4 (CH<sub>arom</sub>), 135.5 (CH<sub>arom</sub>), 145.9 (C<sub>q</sub>), 150.0 (CH<sub>arom</sub>), 150.2 (CH<sub>arom</sub>), 150.4 (CH<sub>arom</sub>), 150.7 (C<sub>q</sub>), 153.7 (C<sub>q</sub>), 157.0 (C<sub>q</sub>), 157.1 (C<sub>q</sub>), 167.4 (C<sub>gua</sub>), 193.3 (C-Ru).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 409.65 [Ru(phpy)(bipy)(PhenTMG)+H]<sup>2+</sup>, 818.30 [Ru(phpy)(bipy)(PhenTMG)]<sup>+</sup>.

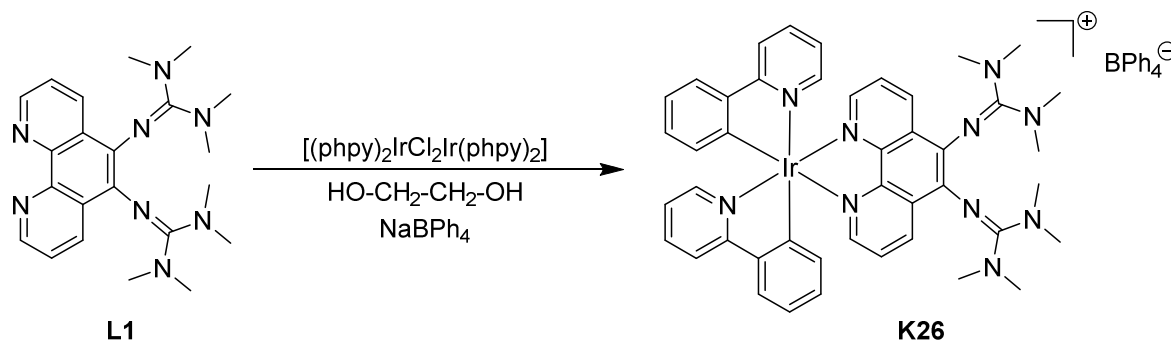
**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3061w, 3047w, 3022w, 3009w, 2924w, 2878w, 2816w, 2795w, 1626m, 1574s, 1547s, 1495m, 1464s, 1418s, 1381s, 1354m, 1315w, 1300w, 1257w, 1232w, 1142m, 1059w, 1016m, 999m, 939w, 908w, 897w, 835w, 810w, 760s, 723m, 658m, 629w.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 554 (8740), 491 (8060), 413 (sh, 7910), 374 (11240), 299 (sh, 40200), 289 (48030), 277 (sh, 46000).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): Anregung bei 300 nm: 771, 533, 370, 355. Anregung bei 375 nm: 769, 532, 445. Anregung bei 490 nm: 770.

**Elementaranalyse**: berechnet für C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>N<sub>11</sub>PF<sub>6</sub>Ru (*M* = 962.95 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 53.63, N 16.00, H 4.82; gefunden: C 53.48, N 16.00, H 5.04.



8.7.7 Synthese von  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]\text{BPh}_4$  (**K26**)Abb. 8-40: Darstellung von  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]\text{BPh}_4$  (**K26**).

Die Synthese von **K26** erfolgt nach einer modifizierten Methode von BERNHARD *et al.*:<sup>[196]</sup> Das Iridium-Dimer  $[(\text{phpy})_2\text{IrCl}_2\text{Ir}(\text{phpy})_2]$  (0.1 mmol, 107 mg) wird zusammen mit **L1** (0.22 mmol, 89 mg) in 10 mL Ethylenglycol vorgelegt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der roten Lösung werden 10 mL Wasser zugegeben. Anschließend wird das Gemisch zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird dann mit 0.2 mmol (68 mg) Natriumtetraphenylborat versetzt und für vier Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Dabei wird **K26** als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 81 % (198 mg, 0.16 mmol) erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **K26** in Dichlormethan werden nach zwei Wochen orangefarbene Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 2.71 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.75 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.87 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  und 4 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 7.01 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 7.11 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.30 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 7.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.65 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.80 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 8.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]): 38.9 ( $\text{CH}_3$ ), 39.0 ( $\text{CH}_3$ ), 119.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 122.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 123.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 124.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 131.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 135.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 135.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}(\text{BPh}_4)$ ), 135.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 135.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 138.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_q$ ), 149.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 161.4 ( $\text{C}_{\text{gua}}$ ), 163.2 ( $\text{C}_q$ ), 163.6 ( $\text{C}_q$ ), 164.0 ( $\text{C}_q(\text{BPh}_4)$ ), 164.4 ( $\text{C}_q$ ), 167.7 ( $\text{C}_q$ ), 186.2 ( $\text{C-Ir}$ ).

**MS-ES<sup>+</sup>** ( $\text{MeCN}$ ,  $m/z$  (%)): 501.09  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2]^+$ , 907.36  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]^+$ .

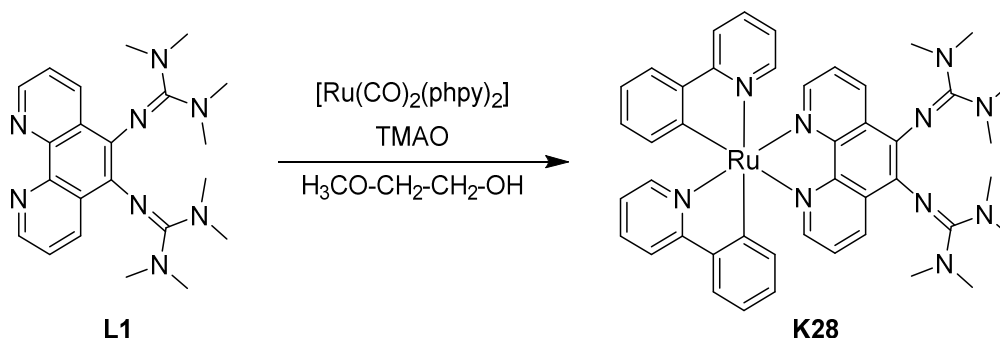
**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3053w, 3038w, 2999w, 2984w, 2934w, 2926w, 2885w, 2363w, 2341w, 1607m, 1582m, 1551m, 1504w, 1477m, 1439w, 1421m, 1381m, 1315w, 1306w, 1267w, 1229w, 1182w, 1146m, 1063w, 1032w, 1011w, 997w, 939w, 920w, 908w, 880w, 860w, 845w, 812w, 793w, 781w, 756m, 731s, 704s, 669w, 652w, 629w, 625w, 611m.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]): 385 (sh, 10540), 366 (sh, 11520), 343 (sh, 13710), 295 (sh, 37620), 270 (60720), 231 (69120).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): Anregung bei 255 nm: 598. Anregung bei 270 nm: 597. Anregung bei 295 nm: 598. Anregung bei 345 nm: 598. Anregung bei 387 nm: 598.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{Blr}$  ( $M = 1226.37 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 66.60, N 11.42, H 5.42; gefunden: C 66.01, N 11.10, H 5.12.

### 8.7.8 Synthese von $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]$ (**K28**)



**Abb. 8-41:** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]$  (**K28**).

Die Synthese von **K28** erfolgt nach einer modifizierten Methode von CHOU und CHI *et al.*:<sup>[197]</sup> In 20 mL absolutiertem 2-Methoxyethanol werden 0.22 mmol (102 mg) des Ruthenium-Carbonyl-Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{phpy})_2]$  vorgelegt und auf 130 °C erwärmt. Es wird eine Lösung aus 1.32 mmol (147 mg) Trimethylamin-N-oxid (TMAO) in 10 mL 2-Methoxyethanol langsam zugetropft. Anschließend werden 0.88 mmol (358 mg) **L1** zu der leicht gelblichen Lösung gegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird der rot-braune Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgereinigt (Laufmittel:  $\text{DCM}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{MeCN}/\text{EtOH}$  1:1). Dabei wird **K28** als rot-violetter Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % (153 mg, 0.19 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]): 2.76 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.84 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 6.27 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 6.64 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 6.82 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 6.87 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.42 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.49 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.58 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 7.73 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 7.86 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 8.03 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.08 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 8.97 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>), 9.53 (br, 1 H, CH<sub>arom</sub>), 9.72 (m, 1 H, CH<sub>arom</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]): 39.4 (CH<sub>3</sub>), 118.8 (CH<sub>arom</sub>), 119.1 (CH<sub>arom</sub>), 119.4 (CH<sub>arom</sub>), 120.7 (CH<sub>arom</sub>), 122.0 (CH<sub>arom</sub>), 122.1 (CH<sub>arom</sub>), 122.2 (CH<sub>arom</sub>), 122.3 (CH<sub>arom</sub>), 122.9 (CH<sub>arom</sub>), 123.5 (CH<sub>arom</sub>), 124.0 (CH<sub>arom</sub>), 124.1 (CH<sub>arom</sub>), 124.4 (CH<sub>arom</sub>), 124.5 (CH<sub>arom</sub>), 124.5 (CH<sub>arom</sub>), 124.6 (CH<sub>arom</sub>), 125.0 (CH<sub>arom</sub>), 128.3 (CH<sub>arom</sub>), 128.5 (CH<sub>arom</sub>), 128.6 (C<sub>q</sub>), 129.7 (CH<sub>arom</sub>), 131.7 (C<sub>q</sub>), 132.9 (C<sub>q</sub>), 137.8 (CH<sub>arom</sub>), 145.3 (C<sub>q</sub>), 145.8 (C<sub>q</sub>), 150.5 (C<sub>q</sub>), 152.7 (CH<sub>arom</sub>), 161.7 (C<sub>q</sub>), 161.8 (C<sub>q</sub>), 166.4 (C<sub>q</sub>), 167.6 (C<sub>q</sub>), 173.2 (C<sub>gua</sub>), 173.3 (C<sub>gua</sub>), 193.0 (C-Ru), 202.6 (C-Ru).

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN, *m/z* (%)): 662.23 [Ru(phpy)PhenTMG]<sup>+</sup>.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2926w, 2883w, 2814w, 2802w, 1917m, 1622m, 1603m, 1545s, 1504m, 1472m, 1448m, 1414s, 1385s, 1352m, 1312m, 1267w, 1231w, 1148m, 1063w, 1022m, 1007w, 999w, 945w, 937w, 916w, 897w, 837w, 812w, 766m, 741w, 725w, 710w, 663w, 646w, 629w, 647w.

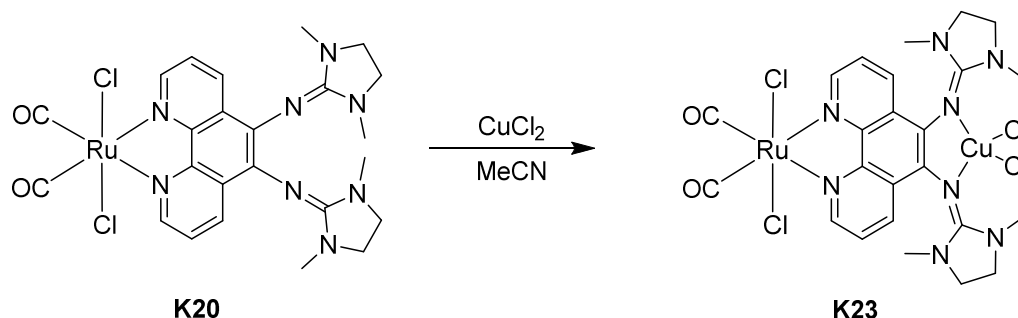
**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 488 (4710), 360 (10710), 274 (51170).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{Emission}$  [nm]): Anregung bei 274 nm: 548, 413. Anregung bei 290 nm: 547, 411. Anregung bei 360 nm: 533, 432.

**Elementaranalyse**: berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>Ru (*M* = 815.99 g mol<sup>-1</sup>) (%): C 64.77, N 17.17, H 5.68; gefunden: C 64.67, N 17.21, H 6.16.

### 8.7.9 Allgemeine Methode zur Synthese der heterobinuklearen Komplexe

Zur Darstellung der heterobinuklearen Verbindungen werden 0.1 mmol der jeweiligen Ruthenium- bzw. Iridium-Vorstufe (**K20** bis **K22**, **K26** und **K28**) in 10 mL Acetonitril vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.1 mmol (13 mg) Kupfer(II)-chlorid wird das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in 1 bis 2 mL Dichlormethan oder Acetonitril aufgenommen und mit jeweils 70 mL Diethylether und Hexan versetzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je ca. 30 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

8.7.10 Synthese von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})\text{CuCl}_2]$  (**K23**)Abb. 8-42: Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})\text{CuCl}_2]$  (**K23**).

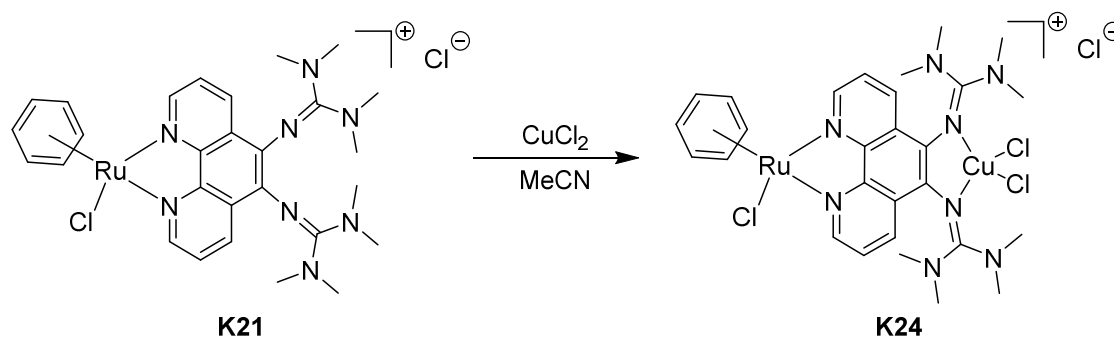
Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen. Aus der Umsetzung von **K20** (0.10 mmol, 63 mg) mit Kupfer(II)-chlorid resultiert **K23** mit einer Ausbeute von 51 % (39 mg, 0.05 mmol) als grün-brauner Feststoff.

**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 744.16  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}]^+$ .

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2936w, 2926w, 2905w, 2891w, 2062m, 1996m, 1963m, 1952m, 1703w, 1634m, 1572m, 1549m, 1512m, 1470w, 1448w, 1396s, 1362m, 1319m, 1302w, 1227w, 1167m, 1144w, 1088w, 1061m, 1042m, 1022m, 928w, 908w, 849w, 808m, 723w, 692w, 656w, 629w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 615 (390), 424 (sh, 4020), 389 (5190), 294 (19110).

**Fluoreszenz** (MeCN, Anregung bei 231 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 343.

8.7.11 Synthese von  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{Cl}$  (**K24**)Abb. 8-43: Darstellung von  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{Cl}$  (**K24**).

Der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen. Aus der Umsetzung von **K21** (0.10 mmol, 66 mg) mit Kupfer(II)-chlorid resultiert **K24** mit einer Ausbeute von 77 % (61 mg, 0.08 mmol) als dunkelgrüner Feststoff.

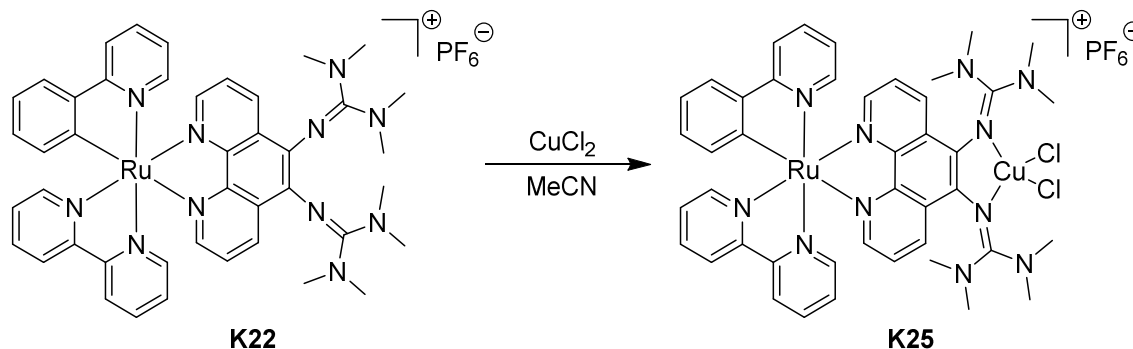
**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 621.18 [RuCl(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PhenTMG)]<sup>+</sup>, 756.05 [RuCl(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(Phen-TMG)CuCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3071w, 2934w, 2899w, 2889w, 2870w, 1703w, 1634w, 1607m, 1574s, 1512m, 1464m, 1447m, 1429m, 1398s, 1362m, 1319m, 1273w, 1259w, 1229w, 1194w, 1167m, 1144w, 1092w, 1061w, 1042w, 1024w, 989w, 943w, 930w, 910w, 872w, 849w, 810w, 770w, 737w, 721w, 692w, 656w, 631w, 615w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 592 (370), 379 (4850), 295 (sh, 14760), 275 (18620).

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>RuCu ( $M = 791.07$  g mol<sup>-1</sup>) (%): C 42.51, N 14.17, H 4.59; gefunden: C 41.95, N 14.29, H 3.95.

### 8.7.12 Synthese von [Ru(phpy)(bipy)(PhenTMG)CuCl<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (**K25**)



**Abb. 8-44:** Darstellung von [Ru(phpy)(bipy)(PhenTMG)CuCl<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (**K25**).

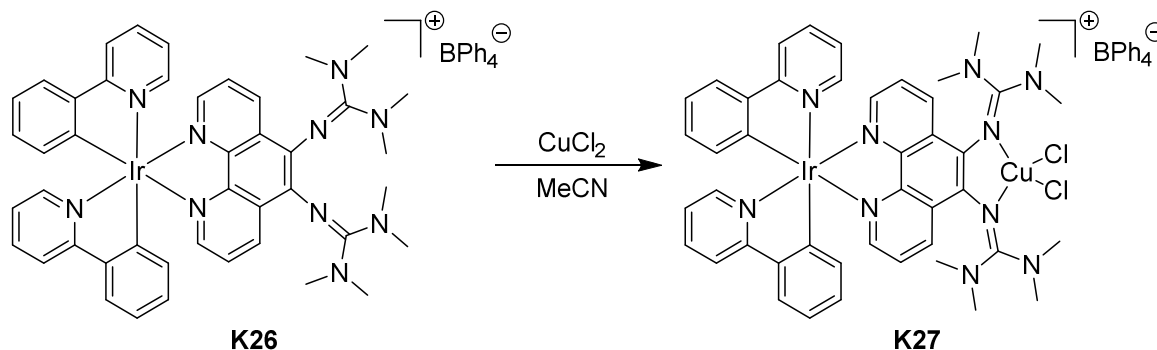
Der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen. Aus der Umsetzung von **K22** (0.10 mmol, 96 mg) mit Kupfer(II)-chlorid resultiert **K25** mit einer Ausbeute von 74 % (81 mg, 0.07 mmol) als grün-brauner Feststoff.

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 2934w, 2926w, 2883w, 2795w, 1624w, 1545s, 1514s, 1466m, 1418s, 1387s, 1352m, 1323m, 1275w, 1232w, 1142m, 1080w, 1065w, 1032w, 1013m, 997m, 941w, 918w, 816w, 785w, 766w, 727w, 710w, 665w, 648w.

**UV/Vis** (MeCN,  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 851 (580), 459 (4090), 287 (19410), 255 (19770).

**Fluoreszenz** (MeCN, Anregung bei 255 nm,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): 367, 353.

### 8.7.13 Synthese von $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{BPh}_4$ (**K27**)



**Abb. 8-45:** Darstellung von  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{BPh}_4$  (**K27**).

Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen. Aus der Umsetzung von **K26** (0.10 mmol, 123 mg) mit Kupfer(II)-chlorid resultiert **K27** mit einer Ausbeute von 79 % (108 mg, 0.08 mmol) als leicht bräunlicher Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Cyclopentan in eine Lösung von **K27** in Dichlormethan werden innerhalb von einer Woche braune Kristalle erhalten.

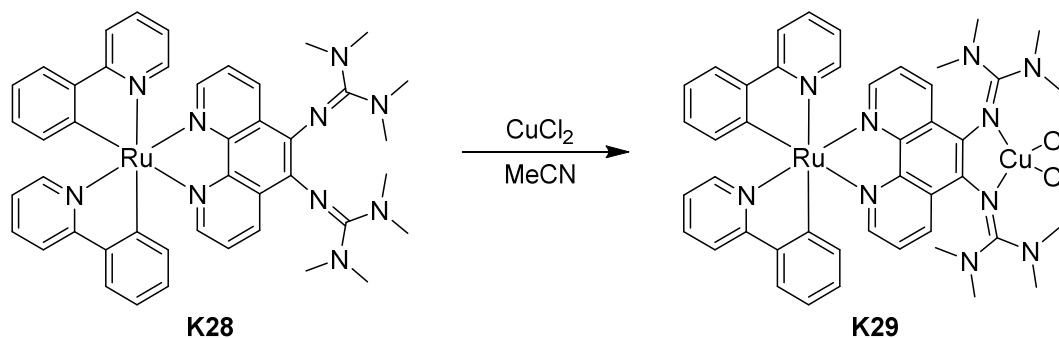
**MS-ES<sup>+</sup>** (MeCN,  $m/z$  (%)): 501.09  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2]^+$ , 907.35  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]^+$ , 1040.22  $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]^+$ .

**IR** (ATR,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3061w, 3047w, 1957w, 2936w, 28941w, 1705w, 1641w, 1607w, 1574m, 1514w, 1477w, 1466w, 1439w, 1396m, 1362w, 1319w, 1269w, 1229w, 1165w, 1142w, 1128w, 1086w, 1063w, 1032w, 1022w, 910w, 876w, 839s, 812w, 760m, 737w, 731w, 689w, 669w, 652w, 631w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 475 (2940), 413 (sh, 10590), 370 (13400), 351 (sh, 15910), 296 (51060), 258 (59040), 231 (50130).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{Emission}}$  [nm]): Anregung bei 255 nm: 581. Anregung bei 295 nm: 581. Anregung bei 345 nm: 583. Anregung bei 373 nm: 584. Anregung bei 418 nm: 582.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{B}\text{IrCu}$  ( $M = 1360.82 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 60.02, N 10.29, H 4.89; gefunden: C 59.22, N 9.97, H 4.60.

8.7.14 Synthese von  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]$  (**K29**)

**Abb. 8-46:** Darstellung von  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]$  (**K29**).

Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen. Aus der Umsetzung von **K28** (0.10 mmol, 82 mg) mit Kupfer(II)-chlorid resultiert **K29** mit einer Ausbeute von 61 % (58 mg, 0.06 mmol) als rotbrauner Feststoff.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2934w, 2889w, 2801w, 1921m, 1628m, 1603w, 1568m, 1512m, 1472m, 1448m, 1396s, 1360m, 1319m, 1267w, 1229w, 1165m, 1144w, 1086w, 1063w, 1042w, 1022m, 945w, 928w, 910w, 849w, 810w, 766w, 723w, 690w, 665w, 648w, 636w, 631w, 611w.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 533 (sh, 3220), 420 (sh, 9070), 381 (14180), 292 (50600), 279 (50850).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{RuCu}$  ( $M = 950.44 \text{ g mol}^{-1}$ ) (%): C 55.60, N 14.74, H 4.88; gefunden: C 55.11, N 15.40, H 5.11.

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2005**.
- [2] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [3] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life, Vol. 2*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [4] (a) K. Wieghardt, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1985**, *33*, 961-963; (b) K. D. Karlin, *Science* **1993**, *261*, 701-708.
- [5] (a) D. O. Hall, R. Cammack, K. K. Rao, *Chem. unserer Zeit* **1977**, *11*, 165-175; (b) T. Tsukihara, K. Fukuyama, H. Tahara, Y. Katsube, Y. Matsuura, N. Tanaka, M. Kakudo, K. Wada, H. Matsubara, *J. Biochem.* **1978**, *84*, 1645-1647.
- [6] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974-977.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Boston, **2014**.
- [9] B. Kadenbach, *Chem. unserer Zeit* **2015**, *49*, 330-335.
- [10] (a) J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**; (b) P. Christen, R. Jaussi, R. Benoit, *Biochemie und Molekularbiologie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [11] S. Yoshikawa, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, E. Yamashita, N. Inoue, M. Yao, M. J. Fei, C. P. Libeu, T. Mizushima, H. Yamaguchi, T. Tomizaki, T. Tsukihara, *Science* **1998**, *280*, 1723-1729.
- [12] T. Takano, R. E. Dickerson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 6371-6375.
- [13] N. J. Blackburn, M. E. Barr, W. H. Woodruff, J. van der Oost, S. de Vries, *Biochemistry* **1994**, *33*, 10401-10407.
- [14] (a) G. Henkel, A. Müller, S. Weißgräber, H.-F. Nolting, G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1615-1619; (b) G. Henkel, A. Müller, S. Weissgräber, G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens, H.-F. Nolting, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1488-1492.
- [15] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660-669.
- [16] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, *269*, 1069-1074.



- [17] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247-422.
- [18] (a) A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins, Vol. 2*, John Wiley & Sons, Chichester, **2004**; (b) W. E. Antholine, D. H. W. Kastrau, G. C. M. Steffens, G. Buse, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 875-881.
- [19] E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623-638.
- [20] (a) M. H. M. Olsson, U. Ryde, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7866-7876; (b) P. A. Williams, N. J. Blackburn, D. Sanders, H. Bellamy, E. A. Stura, J. A. Fee, D. E. McRee, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 509-516; (c) N. J. Blackburn, S. de Vries, M. E. Barr, R. P. Houser, W. B. Tolman, D. Sanders, J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6135-6143; (d) T. Soulimane, G. Buse, G. P. Bourenkov, H. D. Bartunik, R. Huber, M. E. Than, *EMBO J.* **2000**, *19*, 1766-1776; (e) M. Wilmanns, P. Lappalainen, M. Kelly, E. Sauer-Eriksson, M. Saraste, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 11955-11959.
- [21] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1996**, *272*, 1136-1144.
- [22] I. Belevich, M. I. Verkhovskiy, M. Wikstrom, *Nature* **2006**, *440*, 829-832.
- [23] (a) D. C. Wallace, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 1175-1212; (b) W. Sebald, W. Machleidt, J. Otto, *Eur. J. Biochem.* **1973**, *38*, 311-324; (c) M. Saraste, *Trends Biochem. Sci.* **1983**, *8*, 139-142.
- [24] (a) S. DiMauro, A. Lombes, H. Nakase, S. Mita, G. M. Fabrizi, H.-J. Tritschler, E. Bonilla, A. F. Miranda, D. C. DeVivo, E. A. Schon, *Pediatr. Res.* **1990**, *28*, 536-541; (b) J. Zeman, H. Houstkova, Z. Dudkova, L. Stratilova, H. Hansikova, V. Konradova, S. Kmoch, J. Houstek, *Med. Sci. Monit.* **1998**, *4*, 436-442; (c) S. DiMauro, J. R. Mendell, Z. Sahenk, D. Bachman, A. Scarpa, R. M. Scofield, C. Reiner, *Neurology* **1980**, *30*, 795-804; (d) P. Chariot, R. Gherardi, *Neuromusc. Disorders* **1991**, *1*, 357-363.
- [25] (a) M. Lieberman, A. D. Marks, A. Peet, *Marks' Basic Medical Biochemistry: A Clinical Approach*, 4th Edition, Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, Philadelphia, **2013**; (b) A. H. V. Schapira, J. M. Cooper, D. Dexter, J. B. Clark, P. Jenner, C. D. Marsden, *J. Neurochem.* **1990**, *54*, 823-827; (c) S. Rahman, R. B. Blok, H.-H. M. Dahl, D. M. Danks, D. M. Kirby, C. W. Chow, J. Christodoulou, D. R. Thorburn, *Ann. Neurol.* **1996**, *39*, 343-351.
- [26] (a) S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 191-235; (b) D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651-697; (c) W. Rammal, C. Belle, C. Béguin, C. Duboc, C. Philouze, J.-L. Pierre, L. Le Pape, S. Bertaina, E. Saint-Aman, S. Torelli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10355-10362; (d) N. D.

- J. Branscombe, A. J. Blake, A. Marin-Becerra, W.-S. Li, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 2573-2574.
- [27] T. C. Higgs, C. J. Carrano, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3632-3645.
- [28] R. P. Houser, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101-2102.
- [29] (a) S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Ménage, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8425-8428; (b) S. Torelli, M. Orio, J. Pecaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Menage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8249-8252.
- [30] (a) M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5780-5784; (b) M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5662-5666.
- [31] (a) A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4596-4600; (b) A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Hofer, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4503-4507.
- [32] (a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47-64; (b) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43-60; (c) I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshkov, B. Bax, A. Ralph, P. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 15-23; (d) W. E. B. Shepard, R. L. Kingston, B. F. Anderson, E. N. Baker, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1993**, *49*, 331-343; (e) G. E. Norris, B. F. Anderson, E. N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2784-2785.
- [33] M. F. Corrigan, K. S. Murray, B. O. West, J. R. Pilbrow, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2455-2463.
- [34] (a) N. Kitajima, K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9232-9233; (b) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3210-3212.
- [35] (a) W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261-271; (b) P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331-6332; (c) P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270-7271.
- [36] S. Torelli, C. Belle, C. Philouze, J.-L. Pierre, W. Rammal, E. Saint-Aman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2452-2457.
- [37] (a) E. Bouwman, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 143-172; (b) C. Belle, W. Rammal, J.-L. Pierre, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1929-1936.
- [38] (a) M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2378-2381; (b) M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2344-2347; (c) A. Crespo, M. A. Marti, A. E. Roitberg, L. M. Amzel, D. A. Estrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12817-12828.

- 
- [39] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853.
- [40] (a) J. N. Demas, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1800-1801; (b) H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238-8239; (c) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363; (d) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102-113; (e) J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 6828-6838; (f) Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387-2403.
- [41] (a) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863-12001; (b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277; (c) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Int. J. Photoenergy* **2001**, *3*, 63-77.
- [42] Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2805-2810.
- [43] (a) M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458-6467; (b) C. Lodeiro, F. Pina, A. J. Parola, A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, S. Ciattini, C. Giorgi, A. Masotti, B. Valtancoli, J. Seixas de Melo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6813-6819.
- [44] (a) N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6582-6589; (b) B. Durham, F. Millett, *Biochim. Biophys. Acta* **2012**, *1817*, 567-574.
- [45] P. Huang, A. Magnuson, R. Lomoth, M. Abrahamsson, M. Tamm, L. Sun, B. van Rotterdam, J. Park, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 159-172.
- [46] E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero, *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87*, 946-964.
- [47] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220-1239.
- [48] S. E. Brand, S. Rajagukguk, K. Ganesan, L. Geren, M. Fabian, D. Han, R. B. Gennis, B. Durham, F. Millett, *Biochemistry* **2007**, *46*, 14610-14618.
- [49] S. C. Rawle, P. Moore, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 684-687.
- [50] F. Berkovitch, Y. Nicolet, J. T. Wan, J. T. Jarrett, C. L. Drennan, *Science* **2004**, *303*, 76-79.
- [51] (a) L. Que Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160-1185; (b) L. Que Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1114-1137; (c) E. A. Lewis, W. B.
-

- Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047-1076; (d) A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349-383.
- [52] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879-4890.
- [53] E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J. F. Gal, P. C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91-106.
- [54] M. Mitewa, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 1-25.
- [55] P. O. P. Ts'o, *Basic Principles in Nucleic Acid Chemistry, Vol. 1*, Academic Press, New York, London, **1974**.
- [56] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151-177.
- [57] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, *53*, 2492-2494.
- [58] M. Göbel, T. M. Klapötke, *Chem. Commun.* **2007**, 3180-3182.
- [59] T. Yamada, X. H. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651-5655.
- [60] (a) I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6202-6208; (b) R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, *39*, 269-272; (c) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178-2193; (d) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2085-2090; (e) D. H. R. Barton, J. Kervagoret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587-7598.
- [61] (a) R. Schwesinger, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214-1226; (b) Y. Yamamoto, S. Kojima, in *Amidines and Imidates, Vol. 2* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1991**, pp. 485-526.
- [62] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.* **2009**, *57*, 20-23.
- [63] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805-1820.
- [64] (a) H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937-1948; (b) H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1583-1590; (c) V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964-6971; (d) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682-1693; (e) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117-120.
- [65] (a) S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479; (b) N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 997-1003.
- [66] (a) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895-909; (b) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865-879.

- [67] (a) A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907-5914; (b) V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115-126.
- [68] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297-309.
- [69] (a) H. Lecher, F. Graf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 1326-1330; (b) H. Lecher, F. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *438*, 154-169.
- [70] D. Petrovic, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812-2822.
- [71] H. Brederock, K. Brederock, *Chem. Ber. Recl.* **1961**, *94*, 2278-2295.
- [72] (a) P. Pruszynski, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 626-629; (b) P. Pruszynski, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 205-210.
- [73] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136-1137.
- [74] (a) K. T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590-595; (b) W. McGhee, D. Riley, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6205-6207; (c) W. D. McGhee, Y. Pan, D. P. Riley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 699-700; (d) A. Hassner, L. R. Krepski, V. Alexanian, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2069-2076.
- [75] (a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836-845; (b) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
- [76] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108-126.
- [77] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163-171.
- [78] A. Neuba, M. Rohrmüller, R. Hölscher, W. G. Schmidt, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *430*, 225-238.
- [79] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185-1193.
- [80] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 64-69.
- [81] (a) O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83-108; (b) A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511-2517; (c) M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985-1001.
- [82] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380-383.
- [83] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14.
- [84] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918-926.

- [85] K. T. Leffek, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1238-1244.
- [86] P. Pruszyński, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 1638-1641.
- [87] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 106-112.
- [88] (a) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951-3954; (b) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867-3869; (c) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88-91; (d) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82-85.
- [89] (a) P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141; (b) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641-2649; (c) H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940-1952; (d) X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116-138.
- [90] (a) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815-3824; (b) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5168-5172; (c) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154-3156; (d) F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4066-4069; (e) P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4263-4266.
- [91] (a) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7564-7566; (b) S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537-546.
- [92] S. Herres-Pawlis, T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1209-1214.
- [93] (a) P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336-1350; (b) P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942-1955; (c) V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593-1604; (d) U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4220-4233.
- [94] (a) T. Hoppe, P. Josephs, N. Kempf, C. Wölper, S. Schindler, A. Neuba, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1504-1511; (b) R. Wortmann, U. Flörke, B. Sarkar, V. Umamaheshwari, G. Gescheidt, S. Herres-Pawlis, G. Henkel, *Eur. J. Inorg.*

- Chem.* **2011**, 121-130; (c) J. England, Y. Guo, K. M. Van Heuvelen, M. A. Cranswick, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11880-11883.
- [95] (a) T. K. Panda, S. Randoll, C. G. Hrib, P. G. Jones, T. Bannenberg, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2007**, 5007-5009; (b) T. K. Panda, A. G. Trambitas, T. Bannenberg, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5462-5472.
- [96] (a) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 771-777; (b) A. Neuba, O. Seewald, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, M2099-U2697; (c) S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295-298; (d) M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795-4808; (e) D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2170-2178.
- [97] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440-4447.
- [98] (a) J. Ortmeyer, *Masterarbeit*, Paderborn **2012**; (b) D. Sen, C. Saha, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 776-779.
- [99] M. L. Simms, J. L. Atwood, D. A. Zatko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 46-47.
- [100] (a) S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089-1095; (b) S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154-1169.
- [101] (a) I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765-774; (b) J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362-2376; (c) J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645-5651; (d) J. Börner, U. Flörke, T. Glöge, T. Bannenberg, M. Tamm, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *316*, 139-145.
- [102] (a) A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Polymers* **2014**, *6*, 995-1007; (b) A. Hoffmann, O. Bienemann, I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 589-595.
- [103] (a) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460-4464; (b) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C.

- Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360-4363.
- [104] R. Haase, T. Beschnitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 546-557.
- [105] A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2013**, *69*, m54-55.
- [106] (a) A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1746-1750; (b) A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1714-1718.
- [107] (a) A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305-310; (b) A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 299-304; (c) A. Hoffmann, R. Grunzke, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1943-1950; (d) A. Hoffmann, M. Rohrmüller, A. Jesser, I. dos Santos Vieira, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 2146-2161; (e) A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1-17.
- [108] (a) C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, B. Eberle, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6039-6050; (b) S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5288-5297; (c) A. Maronna, O. Hübner, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8958-8977; (d) A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9876-9896; (e) E. Bindewald, R. Lorenz, O. Hübner, D. Brox, D.-P. Herten, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3467-3485.
- [109] (a) L. R. R. Klapp, C. Bruhn, M. Leibold, U. Siemeling, *Organometallics* **2013**, *32*, 5862-5872; (b) J. Bogojeski, R. Jelic, D. Petrovic, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, Z. D. Bugarcic, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6515-6523; (c) T. Glöge, D. Petrovic, C. G. Hrib, C. Daniliuc, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2303-2308; (d) S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678-8682; (e) V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790-8797.
- [110] (a) F. Weller, W. Petz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 343-345; (b) W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 297-302; (c) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 203-210; (d) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 223-226; (e) A.



- Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1739-1744; (f) J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1161-1177; (g) R. Boese, D. Bläser, W. Petz, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 945-948; (h) C. N. Morimoto, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 335-341; (i) T. Kolev, T. Todorov, R. Petrova, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, o1111-o1113.
- [111] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718-1726.
- [112] M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *Chem. Commun.* **2003**, 2882-2883.
- [113] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4149-4157.
- [114] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2550-2558.
- [115] L. Zhou, Y. Yao, Y. Zhang, M. Xue, J. Chen, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2167-2172.
- [116] A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2926-2933.
- [117] F. T. Edelman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253-2268.
- [118] (a) S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6952-6963; (b) G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927.
- [119] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2002**, *21*, 2839-2841.
- [120] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Commun.* **1999**, 1427-1428.
- [121] F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8373-8378.
- [122] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3741-3745.
- [123] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, C. A. Murillo, A. C. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670-672.
- [124] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493-5500.
- [125] (a) F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 501-504; (b) F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179-184; (c) F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13280-13281; (d) F. A. Cotton, J. P. Donahue, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. Villagrán, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10808-10809; (e) F. A. Cotton, J. P. Donahue, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. J. Timmons, L. O. Van Dorn, D. Villagrán, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201-213.

- [126] (a) P. J. Bailey, L. A. Mitchell, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. Verhorevoort, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1351-1352; (b) P. J. Bailey, L. A. Mitchell, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2839-2841; (c) P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1647-1648.
- [127] Y. Vukadinovic, *Bachelorarbeit*, Paderborn **2015**.
- [128] E. Amouyal, A. Homsy, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1841-1845.
- [129] S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8159-8160.
- [130] F. Yuan, X. Chen, Y. Zhou, F. Yang, Q. Zhang, J. Liu, *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 1246-1257.
- [131] W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2287-2293.
- [132] (a) M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, o3301-o3302; (b) A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302-1314.
- [133] (a) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225-255; (b) V. Gutmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 73-88; (c) F. Cataldo, *Eur. Chem. Bull.* **2015**, *4*, 92-97.
- [134] (a) R. J. LeSuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6395-6401; (b) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- [135] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578-8590.
- [136] (a) F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980-3989; (b) W. E. Geiger, F. Barrière, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1030-1039.
- [137] A. Lebkücher, A. Rybina, D.-P. Herten, O. Hübner, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 547-555.
- [138] (a) F. Scandola, M. T. Indelli, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 73-149; (b) F. Scandola, C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 299-312.
- [139] T. Brietzke, W. Mickler, A. Kelling, U. Schilde, H.-J. Krüger, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4632-4643.
- [140] A. Masschelein, A. Kirschdemesmaeker, C. Verhoeven, R. Nasielskihinkens, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, L13-L16.
- [141] C. Chiorboli, M. A. J. Rodgers, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 483-491.
- [142] (a) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361-6364; (b) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215-6218; (c) S. Tschierlei, M. Presselt, C. Kuhnt, A.

- Yartsev, T. Pascher, V. Sundström, M. Karnahl, M. Schwalbe, B. Schäfer, S. Rau, M. Schmitt, B. Dietzek, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7678-7688.
- [143] H. Ozawa, M.-a. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926-4927.
- [144] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26-27.
- [145] (a) A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 574-577; (b) A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 564-567; (c) A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton Trans.* **2008**, 5567-5569.
- [146] G. A. Fox, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2895-2899.
- [147] D. Schallenberg, A. Neubauer, E. Erdmann, M. Tänzler, A. Villinger, S. Lochbrunner, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8859-8873.
- [148] (a) K. R. Rupesh, S. Deepalatha, M. Krishnaveni, R. Venkatesan, S. Jayachandran, *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 1494-1503; (b) Y. Pellegrin, A. Quaranta, P. Dorlet, M. F. Charlot, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3698-3710; (c) F. D. Lesh, R. Shanmugam, M. M. Allard, M. Lanznaster, M. J. Heeg, M. T. Rodgers, J. M. Shearer, C. N. Verani, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7226-7228; (d) P. Comba, R. Krämer, A. Mokhir, K. Naing, E. Schatz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4442-4448; (e) M. Lanznaster, M. J. Heeg, G. T. Yee, B. R. McGarvey, C. N. Verani, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 72-78; (f) S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Patra, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3210-3214; (g) N. C. Fletcher, T. C. Robinson, A. Behrendt, J. C. Jeffery, Z. R. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2999-3006.
- [149] (a) N. Onozawa-Komatsuzaki, R. Kato, Y. Himeda, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 977-984; (b) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, M. Goto, K. Kasuga, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Lett.* **1999**, 327-328.
- [150] A. Neuba, *Dissertation*, Paderborn **2009**.
- [151] P. W. Selwood, *Magnetochemistry, Vol. 2*, Interscience Publishers, New York, London, **1956**.
- [152] (a) L. Lu, S. Qin, P. Yang, M. Zhu, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, m574-m576; (b) Y.-N. Zhang, B.-B. Zhou, Z.-H. Su, Z.-F. Zhao, L.-X. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m512-m513; (c) H.-F. Yang, C.-C. Huang, H.-H. Zhang, Y. Liu, Z.-X. Lian, G.-C. Xiao, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, m291-m293; (d) Y.-B. Wei, P. Yang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, m429-m431; (e) T.-Q. Shi, D.-S. Liu, G.-P. Zhou, S.-F. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m950-m952; (f) N. Kumari, B. D. Ward, S. Kar, L. Mishra, *Polyhedron* **2012**, *33*, 425-434; (g) M. Brophy, G. Murphy, C. O'Sullivan, B. Hathaway, B. Murphy, *Polyhedron* **1999**, *18*, 611-615.

- [153] D. J. Awad, F. Conrad, A. Koch, U. Schilde, A. Pöppel, P. Strauch, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1488-1494.
- [154] (a) Y. Yamada, H. Sakurai, Y. Miyashita, K. Fujisawa, K.-i. Okamoto, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2143-2147; (b) X.-S. Wan, L. Meng, C.-L. Feng, C.-H. Kou, C.-Y. Niu, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, *65*, m50; (c) T. Gupta, S. Dhar, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, *Dalton Trans.* **2004**, 1896-1900.
- [155] (a) Q.-Z. Zhang, C.-Z. Lu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 330-334; (b) P.-T. Ma, F.-X. Hu, M.-X. Li, J.-P. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, m2241-m2243; (c) X. Lu, X. Shi, Y. Bi, C. Yu, Y. Chen, Z. Chi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5267-5276.
- [156] (a) G. Murphy, C. O'Sullivan, B. Murphy, B. Hathaway, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 240-248; (b) O. J. Parker, G. T. Greiner, G. L. Breneman, R. D. Willett, *Polyhedron* **1994**, *13*, 267-271.
- [157] (a) M. D. Stephenson, M. J. Hardie, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 423-432; (b) M. D. Stephenson, M. J. Hardie, *Dalton Trans.* **2006**, 3407-3417.
- [158] D. J. Chesnut, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 41-51.
- [159] N. D. Draper, R. J. Batchelor, D. B. Leznoff, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 621-632.
- [160] B. Brewer, N. R. Brooks, S. Abdul-Halim, A. G. Sykes, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 651-662.
- [161] Y.-Z. Zhang, Z.-L. Chen, S. W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m2123.
- [162] P. Biswas, S. Dutta, M. Ghosh, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2105-2112.
- [163] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438-10445.
- [164] (a) B. Viossat, J. F. Gaucher, A. Mazurier, M. Selkti, A. Tomas, *Z Krist-New Cryst St* **1998**, *213*, 329-330; (b) J.-H. Yu, Z.-L. Lü, J.-Q. Xu, H.-Y. Bie, J. Lu, X. Zhang, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 940-945; (c) L. Wang, R.-B. Huang, L.-S. Long, L.-S. Zheng, E.-B. Wang, Z.-X. Xie, *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 1439-1448.
- [165] (a) F. Yu, L. Zhang, J. Tan, X. Li, L. Wang, F. Liu, X. Yang, *Chem. Pap.* **2011**, *65*, 23-28; (b) Z.-B. Han, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, m2059-m2060; (c) A. M. Atria, R. F. Baggio, M. T. Garland, E. Spodine, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 864-866; (d) F. M. Menger, J.-J. Lee, K. S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4017-4019.
- [166] Y.-Y. Kou, J.-L. Tian, D.-D. Li, H. Liu, W. Gu, S.-P. Yan, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 2182-2192.
- [167] (a) P. Yang, X.-J. Yang, B. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2951-2958; (b) M. Wall, B. Linkletter, D. Williams, A.-M. Lebuis, R. C. Hynes, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4710-4711; (c) J. A. Krause, D. Zhao, S. Chatterjee, R. Falcon, K.

- Stoltz, J. C. Warren, S. E. Wiswell, W. B. Connick, S. N. Collins, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2014**, *70*, 260-266; (d) B. S. Wang, H. Zhong, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m1156.
- [168] (a) P. Yang, Y. Yang, C. Zhang, X.-J. Yang, H.-M. Hu, Y. Gao, B. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 89-96; (b) D. C. Powers, B. L. Anderson, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18876-18883; (c) X. Liu, J. A. Henderson, T. Sasaki, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16678-16680; (d) M. A. Masood, D. J. Hodgson, P. S. Zacharias, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 99-108.
- [169] (a) S. Rau, K. Lamm, H. Görls, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3582-3592; (b) Y.-E. Qiu, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m2835; (c) H.-F. Qian, T. Tao, Y.-H. Wang, G. Yin, W. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *58*, 99-102; (d) H. S. Preston, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1956-1961; (e) C.-Y. Niu, H. Su, L. Meng, C.-H. Kou, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m869; (f) C.-Y. Niu, Y.-L. Dang, X.-S. Wan, C.-H. Kou, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m860; (g) H. Li, T. Q. Hu, S. G. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, *64*, m771; (h) C. W. Reimann, S. Block, A. Perloff, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1185-1189.
- [170] (a) H. S. Preston, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2682-2685; (b) A. J. Pallenberg, T. M. Marschner, D. M. Barnhart, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2711-2719; (c) R. J. Butcher, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2334-2343; (d) S.-H. Liu, S.-Y. Li, L.-H. Wang, Q.-Z. Xu, R.-L. Zhang, C.-G. Cheng, *Z. Kristallogr. NCS* **2014**, *229*, 425-426.
- [171] M. Barquín, M. J. G. Garmendia, L. Larrínaga, E. Pinilla, M. R. Torres, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2151-2155.
- [172] (a) X. Wang, J. Fang, Y. Bi, H. Zhao, B. Chen, H. Lin, G. Liu, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2950-2957; (b) J.-P. Wang, J.-W. Zhao, S.-Z. Li, J.-Y. Niu, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 597-605; (c) V. Shivaiah, T. Chatterjee, K. Srinivasu, S. K. Das, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 231-234; (d) S. Reinoso, P. Vitoria, L. San Felices, L. Lezama, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, *Chemistry* **2005**, *11*, 1538-1548; (e) P. Haribabu, Y. P. Patil, K. H. Reddy, M. Nethaji, *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 867-874; (f) N. Wannarit, C. Pakawatchai, S. Youngme, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2013**, *69*, m591-592.
- [173] (a) U. Wild, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4848-4860; (b) C. Krämer, U. Wild, O. Hübner, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 1044-1055; (c) U. P. Chaudhuri, D. R. Powell, R. P. Houser, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2371-2378; (d) O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2010**, *65*, 798-806.

- [174] (a) D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839-1846; (b) A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111-19125; (c) S. Wiesner, A. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16494-16503.
- [175] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770-4782.
- [176] (a) K. Suda, N. Saito, T. Kumamoto, W. Nakanishi, M. Kawahata, K. Yamaguchi, Y. Ogura, K. T. Suzuki, T. Ishikawa, *Heterocycles* **2009**, *77*, 375-387; (b) A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791-3800.
- [177] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.
- [178] P. A. Anderson, G. B. Deacon, K. H. Haarmann, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. A. Reitsma, B. W. Skelton, G. F. Strouse, N. C. Thomas, J. A. Treadway, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6145-6157.
- [179] (a) M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241; (b) B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544-2546.
- [180] (a) A. D. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estevez, R. A. Toscano, S. Hernandez, L. Alexandrova, V. S. Kurova, A. Fischer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626-1634; (b) S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, *Organometallics* **1999**, *18*, 2390-2394.
- [181] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647-6653.
- [182] G. Maas, L. Schäffler, S. Buck, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 977-984.
- [183] L. Sun, H. Berglund, R. Davydov, T. Norrby, L. Hammarström, P. Korall, A. Börje, C. Philouze, K. Berg, A. Tran, M. Andersson, G. Stenhagen, J. Martensson, M. Almgren, S. Styring, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6996-7004.
- [184] (a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005; (b) D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1931-1934; (c) D. F. Evans, T. A. James, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 723-726; (d) T. H. Crawford, J. Swanson, *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 382-385; (e) M. V. Baker, L. D. Field, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2872-2876.
- [185] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [186] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**. SMART (Version 5.63), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10), and SADABS (Version 2.03).
- [187] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.

- [188] (a) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Niederlande, **2005**. ; (b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [189] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. überarbeitete und erweiterte Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, **2014**.
- [190] W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1970**.
- [191] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. L. Caricato, X. , H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [192] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [193] J. Etdedgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 188-190.
- [194] C. Abeywickrama, A. D. Baker, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7741-7744.
- [195] (a) Y.-J. Gu, B. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *408*, 96-102; (b) R. B. P. Elmes, K. N. Orange, S. M. Cloonan, D. C. Williams, T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15862-15865.
- [196] (a) M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal Jr., S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129-14135; (b) M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal Jr., G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712-5719.
- [197] E. Y. Li, Y.-M. Cheng, C.-C. Hsu, P.-T. Chou, G.-H. Lee, I.-H. Lin, Y. Chi, C.-S. Liu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8041-8051.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1-1:</b> Interdisziplinäres Forschungsgebiet der Bioanorganischen Chemie. <sup>[1]</sup> .....	2
<b>Abb. 1-2:</b> Koordination von O <sub>2</sub> innerhalb des aktiven Cu <sub>2</sub> -Zentrums des Hämocyanins. <sup>[2]</sup> .4	
<b>Abb. 1-3:</b> Molybdän-Eisen-Cluster mit zentralem C <sup>4</sup> -Ion der Nitrogenase. <sup>[1, 6]</sup> .....	6
<b>Abb. 1-4:</b> Sauerstoff-Kreislauf (blau) im Verbund mit Kohlenstoff-Kreislauf (rot) am Beispiel der Glucose. ....	8
<b>Abb. 1-5:</b> Prozesse der Lichtreaktion der Photosynthese. <sup>[1, 8]</sup> .....	10
<b>Abb. 1-6:</b> Prozesse der Zellatmung. <sup>[9-10]</sup> .....	13
<b>Abb. 1-7:</b> Überblick über die ablaufenden Reaktionen der Zellatmung. <sup>[10]</sup> .....	14
<b>Abb. 1-8:</b> Struktur der Cytochrom-c-Oxidase aus Rinderherz-Mitochondrien (Abbildung nach 2OCC.pdb). <sup>[11]</sup> .....	15
<b>Abb. 1-9:</b> Aktives Zentrum des Cytochrom-c aus Thunfischherz-Mitochondrien nach 3CYT.pdb <sup>[12]</sup> (Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix).....	16
<b>Abb. 1-10:</b> Struktur des Cu <sub>A</sub> -Zentrums aus Rinderherz-Mitochondrien nach 2OCC.pdb <sup>[11]</sup> (Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix, gepunktete Bindungen: Koordination aus der zweiten Ligandensphäre).....	17
<b>Abb. 1-11:</b> Struktur des Häm a-Zentrums aus Rinderherz-Mitochondrien nach 2OCC.pdb <sup>[11]</sup> (Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix).....	18
<b>Abb. 1-12:</b> Struktur des hetero-binuklearen Häm a <sub>3</sub> -Cu <sub>B</sub> -Zentrums mit Peroxidbrücke aus Rinderherz-Mitochondrien nach 2OCC.pdb. <sup>[11]</sup> (Atomabstände in Å, gestrichelte Bindungen: Verknüpfungen mit umgebender Protein-Matrix).....	18
<b>Abb. 1-13:</b> Elektronen- und Protonentransfer der Cytochrom-c-Oxidase in den Subunits I (gelb) und II (grün) mit gebundenem Cytochrom c (blau) (übernommen und modifiziert). <sup>[22]</sup> .....	20
<b>Abb. 1-14:</b> Cu <sub>A</sub> -Modellkomplexe von TOLMAN <i>et al.</i> <sup>[28]</sup> (A) und TORELLI <i>et al.</i> <sup>[29]</sup> (B). .....	23
<b>Abb. 1-15:</b> Modellsystem von DUBOC <i>et al.</i> <sup>[30]</sup> (A) und Bindungslängen (in Å) und -winkel der zentralen Cu <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -Einheit der beiden stabilen Oxidationsstufen (B).....	24
<b>Abb. 1-16:</b> Valenzstrichformel (A) und Molekülstruktur (B) des Kupfer-Thiolat-Clusters von Henkel <i>et al.</i> <sup>[31]</sup> .....	25
<b>Abb. 1-17:</b> Blaues Kupferzentrum (A) <sup>[1]</sup> und Cu <sub>H</sub> -Elektronentransfer-Zentrum der PHM (B). <sup>[38]</sup> .....	26



---

<b>Abb. 1-18:</b> Elektronentransfer-Geschwindigkeitsabnahme in Abhängigkeit von der Entfernung der Zentren. <sup>[10a]</sup> .....	27
<b>Abb. 1-19:</b> Elektronentransport innerhalb der Atmungskette in Abhängigkeit vom Potential und von der freien Enthalpie (Standard-Potentiale gegen NHE bei pH 7). <sup>[10]</sup> .....	28
<b>Abb. 1-20:</b> Photoinduzierter Elektronentransfer (D*: angeregter Zustand des Donors). <sup>[10a]</sup> .....	29
<b>Abb. 1-21:</b> Vorgeschlagene Elektronentransferwege von Cu <sub>A</sub> zu Häm a (übernommen und modifiziert). <sup>[39]</sup> .....	30
<b>Abb. 1-22:</b> Photo- und Redoxchemie des [Ru(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> -Systems (Potentiale gegen NHE). <sup>[41a]</sup> .....	31
<b>Abb. 1-23:</b> Mögliche Elektronentransferprozesse des Ru-Systems. <sup>[41b, 42-44]</sup> .....	32
<b>Abb. 1-24:</b> Seitenketten der Aminosäuren Histidin (His) und Arginin (Arg) in Polypeptiden. <sup>[1, 50]</sup> .....	33
<b>Abb. 1-25:</b> Grundverbindung (A) und substituiertes Guanidin (B).....	34
<b>Abb. 1-26:</b> Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidinium-Kation. <sup>[62]</sup> .....	34
<b>Abb. 1-27:</b> Reaktionsmechanismen der syn-anti-Isomerisierung durch Rotation (A) und Inversion (B). <sup>[63]</sup> .....	36
<b>Abb. 1-28:</b> Synthese von Guanidinen nach RATHKE. <sup>[57, 68]</sup> .....	38
<b>Abb. 1-29:</b> Darstellung von 1,3-Bis-(N,N,N',N'-Tetramethylguanidino)-Propan nach HENKEL <i>et al.</i> <sup>[65a]</sup> .....	38
<b>Abb. 1-30:</b> Guanidin-Synthese ausgehend von Alkoholen. <sup>[65b]</sup> .....	39
<b>Abb. 1-31:</b> BREDERECK-Methode zur Synthese von Guanidinen. <sup>[71]</sup> .....	39
<b>Abb. 1-32:</b> Strategie zur Synthese von unsymmetrischen Guanidinen. <sup>[60c, 60d]</sup> .....	39
<b>Abb. 1-33:</b> Synthesemethode nach KANTLEHNER <i>et al.</i> <sup>[76]</sup> .....	40
<b>Abb. 1-34:</b> Auswahl von Guanidin-Hybridliganden mit (A) N-, <sup>[52]</sup> (B) O- <sup>[52]</sup> und (C) S-Donorfunktion. <sup>[78]</sup> .....	41
<b>Abb. 1-35:</b> Unterschiedliche Koordinationsgeometrien bei Ethylen- (A) <sup>[96c]</sup> und Propylen-Spacer (B). <sup>[90a]</sup> .....	42
<b>Abb. 1-36:</b> Reversible Chlorid-induzierte Disulfid-Thiolat-Umwandlung eines Cu-Guanidin-Komplexes. <sup>[106]</sup> .....	43
<b>Abb. 1-37:</b> Zweikernige Re <sub>2</sub> - (A) <sup>[111]</sup> bzw. Au <sub>2</sub> -Komplexe <sup>[112]</sup> (B) mit [hpp]-Guanidinat-Liganden.....	44
<b>Abb. 2-1:</b> Geplante Elektronentransfersysteme: (a) Ausschnitt der Cytochrom-c-Oxidase als Vorbild; <sup>[22]</sup> (b) nach Anregung durch Photonen mit geeigneter Wellenlänge ablaufender Elektronentransfer. ....	46
<b>Abb. 3-1:</b> Überblick über die synthetisierten Phenanthrolin-Guanidin-Hybride. ....	47

---

---

<b>Abb. 3-2:</b> Unterschiedliche Wege zur Synthese des PhenDiamins <b>6</b> .....	48
<b>Abb. 3-3:</b> Übersicht der verwendeten Vilsmeier-Salze.....	49
<b>Abb. 3-4:</b> Synthese der Vilsmeier-Salze am Beispiel von <b>V1</b> .....	50
<b>Abb. 3-5:</b> Zusammenfassung der synthetisierten Linkersysteme.....	50
<b>Abb. 3-6:</b> Molekülstrukturen der Phenanthrolin-Guanidin-Hybride im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	52
<b>Abb. 3-7:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>L1</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (a) und daraus resultierender Eyring-Plot der kinetischen Daten (b). ....	56
<b>Abb. 3-8:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>L2</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (a) und daraus resultierender Eyring-Plot der kinetischen Daten (b). ....	58
<b>Abb. 3-9:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>L3</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (a) und daraus resultierender Eyring-Plot der kinetischen Daten (b). ....	59
<b>Abb. 3-10:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>L4</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (a) und daraus resultierender Eyring-Plot der kinetischen Daten (b). ....	60
<b>Abb. 3-11:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>L5</b> in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (a) und daraus resultierender Eyring-Plot der kinetischen Daten (b). ....	61
<b>Abb. 3-12:</b> UV/Vis-Spektren der Linkersysteme.....	63
<b>Abb. 3-13:</b> Fluoreszenz-Spektren der Guanidine in Dichlormethan (Anregung bei 277 nm): (a) offener Typ, (b) geschlossener Typ. ....	64
<b>Abb. 3-14:</b> Cyclovoltammogramm von <b>L1</b> in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	65
<b>Abb. 3-15:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in Acetonitril bei 25 °C.....	66
<b>Abb. 3-16:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in Dichlormethan bei 25 °C. ....	67
<b>Abb. 3-17:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in DMSO bei 25 °C. ....	69
<b>Abb. 3-18:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) der Linkersysteme in THF bei 25 °C. ....	70
<b>Abb. 3-19:</b> Cyclovoltammogramme von <b>L1</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	72
<b>Abb. 3-20:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (links) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts) von <b>L5</b> in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei 25 °C.....	74

---

---

<b>Abb. 3-21:</b> Lineare Zunahme der Differenz $\Delta E_{1/2}$ von <b>L5</b> aus den Daten der Cyclovoltammetrie mit sinkender Donor-Nummer <i>DN</i> .....	76
<b>Abb. 3-22:</b> Cyclovoltammogramme von <b>L1</b> mit den Leitsalzen $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (links) und $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (rechts) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.....	78
<b>Abb. 3-23:</b> Lineare Zunahme der Differenz $\Delta E_{1/2}$ von <b>L1</b> mit dem Leitsalz $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aus den Daten der Cyclovoltammetrie mit sinkender Donor-Nummer <i>DN</i> .....	79
<b>Abb. 3-24:</b> Cyclovoltammogramme von <b>L1<sub>Mono</sub></b> (oben) in Dichlormethan (links) und DMSO (rechts) bei 25 °C mit $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ als Leitsalz und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten. ....	80
<b>Abb. 3-25:</b> Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Zwei-Elektronen-Oxidation von PhenTMG. ....	80
<b>Abb. 3-26:</b> UV/Vis- (a) und Emissionsspektren (b) der spektroskopischen Titration von <b>L1</b> mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei 25 °C. ....	83
<b>Abb. 3-27:</b> Fluoreszenz-Spektren der spektroskopischen Rücktitration der Mischung von <b>L1</b> und Trifluoressigsäure (6 Äquivalente) mit Triethylamin in Dichlormethan bei 25 °C.....	84
<b>Abb. 3-28:</b> Fluoreszenz-Spektren der spektroskopischen Titration von <b>L1</b> mit TEA in Dichlormethan bei 25 °C.....	85
<b>Abb. 3-29:</b> Synthese der einfach protonierten Varianten <b>[L1H]Cl</b> und <b>[L1H]PF<sub>6</sub></b> .....	86
<b>Abb. 3-30:</b> Synthese der zweifach protonierten Variante <b>[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b> . ....	87
<b>Abb. 3-31:</b> Molekülstruktur von <b>[L1H]Cl</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	88
<b>Abb. 3-32:</b> Molekülstruktur von <b>[L1H]PF<sub>6</sub></b> im Festkörper (ohne Gegenion, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	90
<b>Abb. 3-33:</b> Molekülstruktur von <b>[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b> im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	91
<b>Abb. 3-34:</b> Vergleich der Fluoreszenz-Spektren der protonierten Liganden (in MeCN) mit den zugehörigen Protonierungsstufen der spektroskopischen Titration (in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) bei 25 °C ( $\lambda_{\text{Ex}} = 277 \text{ nm}$ ). ....	92
<b>Abb. 3-35:</b> IHB und Protonen-Austausch zwischen den N <sub>lmin</sub> -Atomen von PhenTMG. ....	94
<b>Abb. 3-36:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>[L1H]Cl</b> in MeCN. ....	94
<b>Abb. 3-37:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>[L1H]PF<sub>6</sub></b> in MeCN.....	96
<b>Abb. 3-38:</b> Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>[L1H](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b> in MeCN (für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Signale von Wasser und MeCN bei ca. 2.2 bzw. 1.9 ppm in den Spektren gekürzt). ....	96

---

---

<b>Abb. 3-39:</b> Geometrieoptimierte Struktur von <b>L1</b> mit Nummerierung der Protonierungsmöglichkeiten (TPSSh und def2-TZVP). .....	98
<b>Abb. 3-40:</b> Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von <b>L1</b> (unten) mit den berechneten Spektren mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP). .....	100
<b>Abb. 3-41:</b> Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von <b>L1</b> mit 1 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP). .....	101
<b>Abb. 3-42:</b> Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von <b>L1</b> mit 2 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP). .....	102
<b>Abb. 3-43:</b> Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von <b>L1</b> mit 3 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP). .....	103
<b>Abb. 3-44:</b> Vergleich des experimentellen UV/Vis-Spektrums von <b>L1</b> mit 4 Äq. TFA (unten) mit den berechneten Spektren der Protonierungsmöglichkeiten mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP). .....	104
<b>Abb. 3-45:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten von <b>[L1H]PF<sub>6</sub></b> (oben) und <b>[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b> (unten) in Acetonitril bei 25 °C. ....	105
<b>Abb. 4-1:</b> Synthese der mononuklearen Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe <b>K1</b> bis <b>K6</b> . .....	108
<b>Abb. 4-2:</b> Molekülstruktur von <b>K4</b> im Festkörper (ohne Gegenion, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). .....	110
<b>Abb. 4-3:</b> Molekülstruktur von <b>K6</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). .....	111
<b>Abb. 4-4:</b> UV/Vis-Spektren der Komplexe <b>K1</b> , <b>K2</b> und <b>K5</b> mit PhenTMG-Liganden <b>L1</b> (a) und <b>K3</b> , <b>K4</b> und <b>K6</b> mit PhenDMEG-Liganden <b>L4</b> (b) in Dichlormethan (Vergrößerung der Banden des Cu(II)-d-d-Übergangs). .....	114
<b>Abb. 4-5:</b> Fluoreszenz-Spektren der Komplexe <b>K1</b> , <b>K2</b> und <b>K5</b> mit PhenTMG-Liganden <b>L1</b> (a) und <b>K3</b> , <b>K4</b> und <b>K6</b> mit PhenDMEG-Liganden <b>L4</b> (b) in Dichlormethan (Anregungswellenlänge entsprechend angegeben). .....	115
<b>Abb. 4-6:</b> Cyclovoltammogramm (rot) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von <b>K1</b> in Acetonitril bei 25 °C, Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des reversiblen Übergangs bei -0.06 V (Ausschnitt) und Cyclovoltammogramm von <b>K1</b> mit NBu <sub>4</sub> Cl (grau). .....	117
<b>Abb. 4-7:</b> Cyclovoltammogramm (rot und violett) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von <b>K2</b> in Acetonitril bei 25 °C, Cyclovoltammogramme bei	

---

---

unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des reversiblen Übergangs bei -0.05 V (Ausschnitt) und Cyclovoltammogramm von <b>K2</b> mit NBu <sub>4</sub> Br (grau). .....	118
<b>Abb. 4-8:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (oben) und Square-Wave-Voltammogramm (unten) von <b>K5</b> in Acetonitril bei 25 °C. ....	119
<b>Abb. 5-1:</b> Synthese der homonuklearen Kupfer(II)-Komplexe <b>K7</b> bis <b>K10</b> . ....	122
<b>Abb. 5-2:</b> Umsetzungen von <b>L1</b> und <b>L4</b> mit Kupfer(II)-bromid. ....	123
<b>Abb. 5-3:</b> Möglicher Reaktionsweg der Deguanidinisierung von <b>L4</b> . ....	124
<b>Abb. 5-4:</b> Synthese der binuklearen Kupfer(II)-acetat-Komplexe <b>K13</b> und <b>K14</b> . ....	124
<b>Abb. 5-5:</b> Molekülstruktur von <b>K7</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	126
<b>Abb. 5-6:</b> Kantenverknüpfte Oktaeder der zentralen Einheit von <b>K7</b> . ....	127
<b>Abb. 5-7:</b> Molekülstruktur von <b>K10</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	129
<b>Abb. 5-8:</b> Kantenverknüpfte quadratische Pyramiden der zentralen Einheit von <b>K10</b> . ....	130
<b>Abb. 5-9:</b> Molekülstruktur von <b>K8</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	131
<b>Abb. 5-10:</b> Molekülstruktur von <b>K9</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	133
<b>Abb. 5-11:</b> Molekülstruktur von <b>K11</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	134
<b>Abb. 5-12:</b> Molekülstruktur von <b>K12</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	137
<b>Abb. 5-13:</b> Molekülstruktur von <b>K13</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	139
<b>Abb. 5-14:</b> Verzerrter Oktaeder der Phenanthrolin-Einheit von <b>K13</b> . ....	139
<b>Abb. 5-15:</b> Molekülstruktur von <b>K14</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	142
<b>Abb. 5-16:</b> Synthese der homonuklearen Nickel(II)- und Zink(II)-Komplexe <b>K15</b> bis <b>K17</b> . ....	144
<b>Abb. 5-17:</b> Molekülstruktur von <b>K15</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	145
<b>Abb. 5-18:</b> Minimal verzerrter Tetraeder der Phenanthrolin-Einheit von <b>K15</b> . ....	146
<b>Abb. 5-19:</b> Molekülstruktur von <b>K16</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). ....	147

---

---

<b>Abb. 5-20:</b> Molekülstruktur von <b>K17</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	149
<b>Abb. 5-21:</b> UV/Vis-Spektren von <b>K7</b> und <b>K10</b> (Vergrößerung der Banden des Cu(II)-d-d-Übergangs).....	152
<b>Abb. 5-22:</b> Fluoreszenz-Spektrum von <b>K7</b> im Vergleich zu <b>L1</b> (Anregungswellenlänge angegeben).....	154
<b>Abb. 5-23:</b> Fluoreszenz-Spektrum von <b>K14</b> im Vergleich zu <b>L4</b> (Anregungswellenlänge angegeben).....	154
<b>Abb. 5-24:</b> Fluoreszenz-Spektren von <b>K16</b> (a) und <b>K17</b> (b) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.....	155
<b>Abb. 5-25:</b> Cyclovoltammogramme von <b>K7</b> (a) und <b>K10</b> (b) in Dichlormethan bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). .....	159
<b>Abb. 5-26:</b> Cyclovoltammogramm (rot) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von <b>K8</b> und Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des quasi-reversiblen Übergangs bei 0.20 V (Ausschnitt) in Acetonitril bei 25 °C.....	160
<b>Abb. 5-27:</b> Cyclovoltammogramm (rot, $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) und Square-Wave-Voltammogramm (schwarz) von <b>K15</b> in Acetonitril bei 25 °C.....	161
<b>Abb. 5-28:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Square-Wave-Voltammogramme von <b>K16</b> (oben) und <b>K17</b> (unten) in Acetonitril bei 25 °C.....	162
<b>Abb. 6-1:</b> Synthese der Ruthenium(II)-Verbindungen <b>K18</b> und <b>K19</b> . .....	166
<b>Abb. 6-2:</b> Molekülstruktur von <b>K18</b> im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	167
<b>Abb. 6-3:</b> Molekülstruktur von <b>K19</b> im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	168
<b>Abb. 6-4:</b> Experimentelles (rot) und mittels TD-DFT berechnetes UV/Vis-Spektrum (schwarz) von <b>K18</b> (TPSSh, def2-TZVP). .....	171
<b>Abb. 6-5:</b> Ausgewählte Absorptionsübergänge aus TD-DFT-Rechnungen von <b>K18</b> . ....	172
<b>Abb. 6-6:</b> Fluoreszenz-Spektren der Komplexe <b>K18</b> (a) und <b>K19</b> (b) in Dichlormethan bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.....	174
<b>Abb. 6-7:</b> Cyclovoltammogramme von <b>K18</b> (a) und <b>K19</b> (b) in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). .....	175
<b>Abb. 6-8:</b> Fehlgeschlagene Synthesen zum Aufbau des Ruthenium-Elektronentransfersystems.....	177
<b>Abb. 6-9:</b> Synthese des Ruthenium(II)-Carbonyl-Komplexes <b>K20</b> . .....	179
<b>Abb. 6-10:</b> Synthese des Ruthenium(II)-Aryl-Komplexes <b>K21</b> . .....	179

---

---

<b>Abb. 6-11:</b> Synthese des Ruthenium(II)-Phenylpyridin-Bipyridin-Komplexes <b>K22</b> .....	180
<b>Abb. 6-12:</b> Molekülstruktur von <b>K20</b> im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	181
<b>Abb. 6-13:</b> Molekülstruktur von <b>K21</b> im Festkörper (ohne Gegenion, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	183
<b>Abb. 6-14:</b> Fluoreszenz-Spektren der Komplexe <b>K20</b> im Vergleich zu <b>L4</b> (a) und Ausschnitt von <b>K22</b> bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (b) in Dichlormethan.....	185
<b>Abb. 6-15:</b> Cyclovoltammogramme von <b>K20</b> (a) und <b>K21</b> (b) in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; <b>K21</b> : Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff-Elektrode). ....	186
<b>Abb. 6-16:</b> Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (oben) und Square-Wave-Voltammogramm (unten) von <b>K22</b> in Acetonitril bei 25 °C.....	187
<b>Abb. 6-17:</b> Synthese der heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexe <b>K23</b> , <b>K24</b> und <b>K25</b> .....	188
<b>Abb. 6-18:</b> Cyclovoltammogramm von <b>K24</b> in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ )....	190
<b>Abb. 6-19:</b> Synthese des Iridium(III)-Phenylpyridin-Komplexes <b>K26</b> .....	191
<b>Abb. 6-20:</b> Synthese des heterobinuklearen Ir-Cu-Komplexes <b>K27</b> .....	192
<b>Abb. 6-21:</b> Molekülstruktur von <b>K26</b> im Festkörper (ohne Gegenionen, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	193
<b>Abb. 6-22:</b> Molekülstruktur von <b>K27</b> im Festkörper (ohne Wasserstoff-Atome und Gegenion).....	195
<b>Abb. 6-23:</b> Fluoreszenz-Spektren der Komplexe <b>K26</b> (a) und <b>K27</b> (b) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen in Dichlormethan.....	197
<b>Abb. 6-24:</b> Cyclovoltammogramme von <b>K26</b> (a) und <b>K27</b> (b) in Acetonitril bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	198
<b>Abb. 6-25:</b> Synthese des Ruthenium(II)-Phenylpyridin-Komplexes <b>K28</b> .....	200
<b>Abb. 6-26:</b> Synthese des heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexes <b>K29</b> .....	200
<b>Abb. 6-27:</b> Fluoreszenz-Spektrum von <b>K28</b> bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen in Dichlormethan. ....	202
<b>Abb. 6-28:</b> Cyclovoltammogramme von <b>K28</b> (unten) und <b>K29</b> (oben) in Acetonitril bei 25 °C.....	203
<b>Abb. 7-1:</b> Überblick über die synthetisierten Linkersysteme. ....	207
<b>Abb. 7-2:</b> Überblick über die synthetisierten einkernigen Komplexe.....	208
<b>Abb. 7-3:</b> Überblick über die synthetisierten mehrkernigen Phenanthrolin-Guanidin-Komplexe.....	210
<b>Abb. 7-4:</b> Überblick über die synthetisierten Ruthenium- und Iridium-Vorstufen.....	211

---

---

<b>Abb. 7-5:</b> Überblick über die synthetisierten heterobinuklearen Ru-Cu- bzw. Ir-Cu-Systeme. ....	212
<b>Abb. 8-1:</b> Befüllung des NMR-Röhrchens mit koaxialem Einsatz (a) und Beispiel zur Verschiebung der Lösungsmittelsignale von <b>K1</b> in $\text{CDCl}_3$ (b). ....	217
<b>Abb. 8-2:</b> Darstellung des Vilsmeier-Salzes <b>V1</b> . ....	219
<b>Abb. 8-3:</b> Darstellung des Vilsmeier-Salzes <b>V2</b> . ....	219
<b>Abb. 8-4:</b> Darstellung des Vilsmeier-Salzes <b>V3</b> . ....	220
<b>Abb. 8-5:</b> Darstellung des Vilsmeier-Salzes <b>V4</b> . ....	220
<b>Abb. 8-6:</b> Darstellung des Vilsmeier-Salzes <b>V5</b> . ....	221
<b>Abb. 8-7:</b> Syntheseroute zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-Diamin <b>6</b> . ....	221
<b>Abb. 8-8:</b> Darstellung von PhenTMG ( <b>L1</b> ). ....	222
<b>Abb. 8-9:</b> Darstellung von PhenTEG ( <b>L2</b> ). ....	224
<b>Abb. 8-10:</b> Darstellung von PhenDPG ( <b>L3</b> ). ....	225
<b>Abb. 8-11:</b> Darstellung von PhenDMEG ( <b>L4</b> ). ....	226
<b>Abb. 8-12:</b> Darstellung von PhenDMPG ( <b>L5</b> ). ....	227
<b>Abb. 8-13:</b> Syntheseroute zum 1,10-Phenanthrolin-5-Amin <b>7</b> . ....	228
<b>Abb. 8-14:</b> Darstellung von PhenMonoTMG ( <b>L1<sub>Mono</sub></b> ). ....	229
<b>Abb. 8-15:</b> Darstellung von [ <b>L1H</b> ] <b>Cl</b> . ....	230
<b>Abb. 8-16:</b> Darstellung von [ <b>L1H</b> ] <b>PF<sub>6</sub></b> . ....	231
<b>Abb. 8-17:</b> Darstellung von [ <b>L1H<sub>2</sub></b> ]( <b>PF<sub>6</sub></b> ) <sub>2</sub> . ....	232
<b>Abb. 8-18:</b> Darstellung von [CuCl(PhenTMG) <sub>2</sub> ] <b>Cl</b> ( <b>K1</b> ). ....	233
<b>Abb. 8-19:</b> Darstellung von [CuBr(PhenTMG) <sub>2</sub> ] <b>Br</b> ( <b>K2</b> ). ....	234
<b>Abb. 8-20:</b> Darstellung von [CuCl(PhenDMEG) <sub>2</sub> ] <b>Cl</b> ( <b>K3</b> ). ....	235
<b>Abb. 8-21:</b> Darstellung von [CuBr(PhenDMEG) <sub>2</sub> ] <b>Br</b> ( <b>K4</b> ). ....	235
<b>Abb. 8-22:</b> Darstellung von [NiCl <sub>2</sub> (PhenTMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K5</b> ). ....	236
<b>Abb. 8-23:</b> Darstellung von [NiCl <sub>2</sub> (PhenDMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K6</b> ). ....	237
<b>Abb. 8-24:</b> Darstellung von [Cu <sub>4</sub> (PhenTMG) <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>K7</b> ). ....	238
<b>Abb. 8-25:</b> Darstellung von [(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CuPhenTEGCuCl <sub>2</sub> ] ( <b>K8</b> ). ....	239
<b>Abb. 8-26:</b> Darstellung von [Cl <sub>2</sub> CuPhenDPGCuCl <sub>2</sub> ] ( <b>K9</b> ). ....	239
<b>Abb. 8-27:</b> Darstellung von [Cu <sub>4</sub> (PhenDMEG) <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] ( <b>K10</b> ). ....	240
<b>Abb. 8-28:</b> Darstellung von [Cu <sub>4</sub> (PhenTMG) <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>K11</b> ). ....	241
<b>Abb. 8-29:</b> Darstellung von [Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> PhenDion <sub>2</sub> ] ( <b>K12</b> ). ....	241
<b>Abb. 8-30:</b> Darstellung von [(AcO) <sub>2</sub> CuPhenTMGCu(OAc) <sub>2</sub> ] ( <b>K13</b> ). ....	242
<b>Abb. 8-31:</b> Darstellung von [Cu <sub>4</sub> (PhenDMEG) <sub>2</sub> (OAc) <sub>7</sub> ] ( <b>K14</b> ). ....	243
<b>Abb. 8-32:</b> Darstellung von [Cl <sub>2</sub> NiPhenTMGNiCl <sub>2</sub> ] ( <b>K15</b> ). ....	243
<b>Abb. 8-33:</b> Darstellung von [Cl <sub>2</sub> ZnPhenTMGZnCl <sub>2</sub> ] ( <b>K16</b> ). ....	244
<b>Abb. 8-34:</b> Darstellung von [Cl <sub>2</sub> ZnPhenDMEGZnCl <sub>2</sub> ] ( <b>K17</b> ). ....	245

---



---

<b>Abb. 8-35:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenTMG})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>K18</b> ).....	246
<b>Abb. 8-36:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PhenDMEG})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>K19</b> ).....	248
<b>Abb. 8-37:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})]$ ( <b>K20</b> ).....	249
<b>Abb. 8-38:</b> Darstellung von $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})]\text{Cl}$ ( <b>K21</b> ).....	250
<b>Abb. 8-39:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})]\text{PF}_6$ ( <b>K22</b> ).....	251
<b>Abb. 8-40:</b> Darstellung von $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]\text{BPh}_4$ ( <b>K26</b> ).....	253
<b>Abb. 8-41:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})]$ ( <b>K28</b> ).....	254
<b>Abb. 8-42:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PhenDMEG})\text{CuCl}_2]$ ( <b>K23</b> ).....	256
<b>Abb. 8-43:</b> Darstellung von $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{Cl}$ ( <b>K24</b> ).....	256
<b>Abb. 8-44:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{PF}_6$ ( <b>K25</b> ).....	257
<b>Abb. 8-45:</b> Darstellung von $[\text{Ir}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]\text{BPh}_4$ ( <b>K27</b> ).....	258
<b>Abb. 8-46:</b> Darstellung von $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{PhenTMG})\text{CuCl}_2]$ ( <b>K29</b> ).....	259

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1-1:</b> Auswahl biologisch essentieller Metalle und ihrer Aufgaben und Enzyme. <sup>[2]</sup> .....	7
<b>Tab. 1-2:</b> $pK_A$ -Werte der konjugierten Säure von Guanidinen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern. <sup>[61]</sup> .....	35
<b>Tab. 1-3:</b> Koaleszenz-Verhalten von substituierten Tetramethylguanidinen ( $R_2$ bis $R_5 = \text{Me}$ ). <sup>[63]</sup> .....	37
<b>Tab. 3-1:</b> Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel und berechnete $\rho$ -Werte der Linkersysteme. ....	53
<b>Tab. 3-2:</b> Verschiebungen der NMR-Signale $\delta$ der Linkersysteme bei 303 K in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ in <i>ppm</i> . ....	55
<b>Tab. 3-3:</b> Zusammenfassung der Koaleszenz-Temperaturen $T_C$ und freien Aktivierungsenergien $\Delta G^\ddagger$ . ....	62
<b>Tab. 3-4:</b> Koaleszenz-Temperaturen $T_C$ und freie Aktivierungsenergien $\Delta G^\ddagger$ von <b>L1</b> in verschiedenen Lösungsmitteln. ....	62
<b>Tab. 3-5:</b> Redox-Prozesse der Phenanthrolin-Guanidin-Hybridmaterialien in verschiedenen Lösungsmitteln. ....	68
<b>Tab. 3-6:</b> Redox-Prozesse von <b>L1</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	71
<b>Tab. 3-7:</b> Redox-Prozesse von <b>L5</b> in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C ( $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	73
<b>Tab. 3-8:</b> Abstand der beiden Redox-Prozesse $\Delta E_{1/2}$ von <b>L5</b> und Donor-Nummer $DN$ der Lösungsmittel. ....	76
<b>Tab. 3-9:</b> Vergleich der Redox-Prozesse von <b>L1</b> zwischen den beiden Leitsalzen $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ in verschiedenen Lösungsmitteln (25 °C, $v_s = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	77
<b>Tab. 3-10:</b> Mittelwerte ausgewählter Bindungslängen und -winkel und berechnete $\rho$ -Werte der protonierten Linkersysteme <b>[L1H]Cl</b> , <b>[L1H]PF<sub>6</sub></b> und <b>[L1H<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b> im Vergleich zu <b>L1</b> . ....	89
<b>Tab. 3-11:</b> Innerhalb der einzelnen Kategorien normierte Energien $\Delta E$ der Protonierungsmöglichkeiten von <b>L1</b> mit und ohne Lösungsmittel (TPSSh und def2-TZVP). ....	99
<b>Tab. 4-1:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K4</b> und <b>K6</b> . ....	112
<b>Tab. 4-2:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K4</b> und <b>K6</b> . ....	112
<b>Tab. 4-3:</b> Effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen $n$ von <b>K1</b> bis <b>K6</b> . ....	116

---

<b>Tab. 5-1:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K7</b> und <b>K10</b> .....	127
<b>Tab. 5-2:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K7</b> und <b>K10</b> .....	128
<b>Tab. 5-3:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K8</b> und <b>K9</b> .....	132
<b>Tab. 5-4:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K8</b> und <b>K9</b> .....	132
<b>Tab. 5-5:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K11</b> im direkten Vergleich zu <b>K7</b> .....	135
<b>Tab. 5-6:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K11</b> im direkten Vergleich zu <b>K7</b> .....	136
<b>Tab. 5-7:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° von <b>K12</b> .....	138
<b>Tab. 5-8:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K13</b> und <b>K14</b> .....	140
<b>Tab. 5-9:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K13</b> und <b>K14</b> .....	141
<b>Tab. 5-10:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in ° und berechneter $\rho$ -Wert von <b>K15</b> .....	146
<b>Tab. 5-11:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K16</b> und <b>K17</b> .....	147
<b>Tab. 5-12:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K16</b> und <b>K17</b> .....	148
<b>Tab. 5-13:</b> Zusammenfassung ausgewählter Strukturmerkmale der homonuklearen Komplexe <b>K7</b> bis <b>K17</b> .....	150
<b>Tab. 5-14:</b> UV/Vis-Daten der homonuklearen Komplexe <b>K7</b> bis <b>K17</b> (ohne Schultern)..	153
<b>Tab. 5-15:</b> Effektives magnetisches Moment $\mu_{eff}$ und Anzahl der ungepaarten Elektronen $n$ von <b>K7</b> bis <b>K11</b> und <b>K13</b> bis <b>K15</b> .....	157
<b>Tab. 6-1:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K18</b> und <b>K19</b> .....	168
<b>Tab. 6-2:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K18</b> und <b>K19</b> .....	169
<b>Tab. 6-3:</b> UV/Vis-Daten der Ruthenium-Komplexe <b>K18</b> und <b>K19</b> .....	170
<b>Tab. 6-4:</b> Redox-Prozesse von <b>K18</b> und <b>K19</b> .....	176
<b>Tab. 6-5:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und berechnete $\rho$ -Werte von <b>K20</b> und <b>K21</b> .....	181
<b>Tab. 6-6:</b> Ausgewählte Bindungswinkel in ° von <b>K20</b> und <b>K21</b> .....	182
<b>Tab. 6-7:</b> UV/Vis-Daten der Ruthenium-Komplexe <b>K20</b> bis <b>K21</b> (ohne Schultern).....	184
<b>Tab. 6-8:</b> UV/Vis-Daten der heterobinuklearen Ru-Cu-Komplexe <b>K23</b> bis <b>K25</b> .....	189
<b>Tab. 6-9:</b> Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° von <b>K26</b> .....	194
<b>Tab. 6-10:</b> UV/Vis-Daten der Iridium-Komplexe <b>K26</b> und <b>K27</b> .....	196
<b>Tab. 6-11:</b> UV/Vis-Daten der Ruthenium-Komplexe <b>K28</b> und <b>K29</b> .....	201

---

## Anhang

Tab. A-1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L1 und L2.

	L1	L2
Strukturkennzeichen	o2455	o2676
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	406.54	518.75
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 15.1795(18), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 17.397(2), $\beta$ = 92.990(3) <i>c</i> = 16.894(2), $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 9.345(2), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 16.989(4), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 18.413(4), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4455.3(9)	2923.2(12)
Z	8	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.212	1.179
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.077	0.073
F(000)	1744	1128
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.48 x 0.21 x 0.09	0.42 x 0.26 x 0.15
$\theta$ -Bereich [°]	1.34 bis 27.88	1.63 bis 27.88
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	41740	28056
Zahl der unabhängigen Reflexe	10596 [ <i>R</i> (int) = 0.1128]	3916 [ <i>R</i> (int) = 0.1387]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.9640/0.9931	0.9702/0.9892
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 99.9 %	= 27.88°: 100.0 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	10596 / 0 / 557	3916 / 0 / 351
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.748	1.049
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0442, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0645	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0824, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2038
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1442, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0809	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1545, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2449
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.179/0.213	-0.467/0.727

Tab. A-2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L3 und L4.

	L3	L4
Strukturkennzeichen	o2645	o2462
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	566.79	402.51
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 9.778(5), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 15.117(7), $\beta$ = 90.596(10) <i>c</i> = 10.297(5), $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 12.611(5), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 11.234(5), $\beta$ = 108.696(13) <i>c</i> = 14.480(6), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1521.9(12)	1943.2(15)
Z	2	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.237	1.376
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.076	0.088
F(000)	612	856
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.43 x 0.20 x 0.12	0.21 x 0.20 x 0.18
$\theta$ -Bereich [°]	1.98 bis 27.88	2.49 bis 27.88
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	14259	8920
Zahl der unabhängigen Reflexe	3757 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.1314]	2322 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.1270]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.9682/0.9910	0.9818/0.9844
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 99.8 %	= 27.88°: 99.9 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	3757 / 1 / 380	2322 / 0 / 139
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.896	0.718
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0596, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0855	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0462, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0725
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1303, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1053	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1382, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0886
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.216/0.221	-0.165/0.223

Tab. A-3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L5 und [L1H]Cl.

	L5	[L1H]Cl
Strukturkennzeichen	o2662	o2711m
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>8</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	430.56	443.00
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	Cc	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten [Å],[°]	a = 15.950(4), α = 90 b = 8.0642(18), β = 91.159(6) c = 17.066(4), γ = 90	a = 14.6013(15), α = 90 b = 10.0067(10), β = 102.021(2) c = 32.177(3), γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2194.7(9)	4598.3(8)
Z	4	8
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.303	1.280
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.082	0.193
F(000)	920	1888
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.320 x 0.270 x 0.250	0.470 x 0.460 x 0.240
θ-Bereich [°]	2.387 bis 27.471	1.426 bis 27.877
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 13, -42 ≤ l ≤ 40
Zahl der gemessenen Reflexe	9767	42613
Zahl der unabhängigen Reflexe	4800 [R(int) = 0.0349]	10965 [R(int) = 0.0527]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.539/1.000	0.7503/1.000
Vollständigkeit zu θ	= 25.242°: 100.0 %	= 25.242°: 100.0 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	4800 / 2 / 293	10965 / 0 / 583
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.041	1.028
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0488, wR <sub>2</sub> = 0.0999	R <sub>1</sub> = 0.0549, wR <sub>2</sub> = 0.1181
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0625, wR <sub>2</sub> = 0.1091	R <sub>1</sub> = 0.0824, wR <sub>2</sub> = 0.1326
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.155/0.217	-0.624/0.717

Tab. A-4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[L1H]PF_6$  und  $[L1H_2](PF_6)_2$ .

	$[L1H]PF_6$	$[L1H_2](PF_6)_2$
Strukturkennzeichen	o2710	o2758
Summenformel	$C_{22}H_{31}F_6N_8P$	$C_{24.77}H_{36.15}F_{12}N_{9.38}P_2$
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	552.52	755.30
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pccn</i>
Gitterkonstanten [Å],[°]	$a = 12.9785(18), \alpha = 90$ $b = 16.271(2), \beta = 90$ $c = 25.354(4), \gamma = 90$	$a = 20.960(6), \alpha = 90$ $b = 21.949(7), \beta = 90$ $c = 14.581(4), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5354.3(13)	6708(3)
Z	8	8
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.371	1.496
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.172	0.230
F(000)	2304	3108
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.50 x 0.49 x 0.03	0.260 x 0.110 x 0.100
$\theta$ -Bereich [°]	1.61 bis 27.88	1.343 bis 27.875
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 20, -33 \leq l \leq 33$	$-27 \leq h \leq 27, -28 \leq k \leq 28, -19 \leq l \leq 19$
Zahl der gemessenen Reflexe	47443	61130
Zahl der unabhängigen Reflexe	6380 [ $R(int) = 0.1135$ ]	8003 [ $R(int) = 0.3618$ ]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.7207/1.0000	0.6158/1.000
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 100.0%	= 25.242°: 100.0 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	6380 / 28 / 383	8003 / 0 / 527
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.933	0.992
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0482, wR_2 = 0.0830$	$R_1 = 0.0906, wR_2 = 0.1365$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0991, wR_2 = 0.0985$	$R_1 = 0.2701, wR_2 = 0.1915$
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.290/0.276	-0.291/0.342

Tab. A-5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K4 und K6.

	K4	K6
Strukturkennzeichen	o2657	o2739
Summenformel	C <sub>47.87</sub> H <sub>59.74</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>7.74</sub> CuN <sub>16</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>16</sub> NiO
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1357.04	1008.75
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2</i>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 8.5686(8), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 13.4465(12), $\beta$ = 93.149(2) <i>c</i> = 51.471(4), $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 24.720(8), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 13.025(4), $\beta$ = 95.150(8) <i>c</i> = 8.418(3), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5921.4(9)	2699.5(15)
Z	4	2
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.522	1.241
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.116	0.508
F(000)	2758	1064
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.48 x 0.33 x 0.20	0.19 x 0.18 x 0.10
$\theta$ -Bereich [°]	0.79 bis 27.88	1.77 bis 27.87
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -67 ≤ <i>l</i> ≤ 63	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Zahl der gemessenen Reflexe	54827	12898
Zahl der unabhängigen Reflexe	14118 [ <i>R</i> (int) = 0.0863]	6317 [ <i>R</i> (int) = 0.0925]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.4299/0.6769	0.9096/0.9509
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 100.0%	= 27.87°: 99.8 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	14118 / 0 / 685	6317 / 1 / 289
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.058	0.900
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0804, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1892	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0704, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1290
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1238, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2072	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1268, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1491
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-2.159/1.391	-0.499/0.339



Tab. A-6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K7 und K8.

	K7	K8
Strukturkennzeichen	o2469	o2654
Summenformel	C <sub>22.86</sub> H <sub>31.72</sub> Cl <sub>5.72</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	748.46	957.48
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 17.708(4), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 14.283(3), $\beta$ = 97.412(4) <i>c</i> = 12.443(3), $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 23.863(3), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 12.0596(12), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 15.9113(16), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3120.9(12)	4578.9(8)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.593	1.389
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.881	1.427
F(000)	1520	1968
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.49 x 0.37 x 0.02	0.47 x 0.19 x 0.10
$\theta$ -Bereich [°]	1.84 bis 27.88	1.89 bis 27.88
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	26576	42004
Zahl der unabhängigen Reflexe	7429 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.1247]	10889 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.0879]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.4592/0.9633	0.5535/0.8704
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 99.8%	= 27.88°: 99.9 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	7429 / 1 / 362	10889 / 1 / 405
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.886	0.956
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0546, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1131	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0498, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0943
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1344, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1372	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0655, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0998
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.874/0.730	-0.421/0.760

Tab. A-7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K9 und K10.

	K9	K10
Strukturkennzeichen	o2664	o2511
Summenformel	C <sub>34.50</sub> H <sub>47</sub> Cl <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>18</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	878.13	1424.88
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Tetragonal	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 14.852(2), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 14.852(2), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 18.322(4), $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 17.755(6), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 12.560(4), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 26.864(9), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4041.4(11)	5991(3)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.443	1.580
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.419	1.808
F(000)	1812	2896
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25 x 0.24 x 0.21	0.33 x 0.09 x 0.04
$\theta$ -Bereich [°]	1.77 bis 27.88	1.52 bis 27.88
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Zahl der gemessenen Reflexe	38349	52597
Zahl der unabhängigen Reflexe	4818 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.1270]	7155 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.2878]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.6033/1.0000	0.5867/0.9312
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 99.9%	= 27.88°: 100.0 %
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	4818 / 0 / 263	7155 / 0 / 358
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.980	0.758
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0682, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1602	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0665, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1026
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1178, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1846	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.2055, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1302
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.763/0.792	-0.602/0.533

Tab. A-8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K11 und K12.

	K11	K12
Strukturkennzeichen	o2634	o2730
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	938.18	949.20
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonstanten [Å],[°]	a = 18.019(3), α = 90 b = 14.458(3), β = 97.581(4) c = 12.630(3), γ = 90	a = 8.1377(10), α = 90 b = 22.609(3), β = 105.863(2) c = 8.7124(11), γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3261.5(11)	1541.9(3)
Z	4	2
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.911	2.044
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.397	6.608
F(000)	1832	916
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.480 x 0.230 x 0.040	0.430 x 0.420 x 0.100
θ-Bereich [°]	1.812 bis 27.876	1.801 bis 27.878
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -19 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10, -29 ≤ k ≤ 29, -11 ≤ l ≤ 11
Zahl der gemessenen Reflexe	29952	14509
Zahl der unabhängigen Reflexe	7777 [R(int) = 0.1448]	3685 [R(int) = 0.0312]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.6435/1.0000	0.5315/1.0000
Vollständigkeit zu θ	= 25.242°: 100.0%	= 25.242°: 100.0%
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	7777 / 6 / 370	3685 / 0 / 200
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.917	1.056
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0567, wR <sub>2</sub> = 0.0830	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0597
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1274, wR <sub>2</sub> = 0.1022	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sub>2</sub> = 0.0618
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.695/0.800	-0.444/0.675

Tab. A-9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K13 und K15.

	K13	K15
Strukturkennzeichen	o2732	o2543
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	C <sub>22</sub> H <sub>30.63</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>0.31</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	841.8	671.35
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Pna2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten [Å],[°]	a = 10.651(3), α = 90 b = 24.978(6), β = 109.464(5) c = 15.004(4), γ = 90	a = 30.101(18), α = 90 b = 11.858(7), β = 90 c = 8.163(5), γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3763.6(17)	2914(3)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.486	1.530
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.20	1.687
F(000)	1760	1380
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.490 x 0.180 x 0.160	0.22 x 0.21 x 0.05
θ-Bereich [°]	1.631 bis 27.876	1.35 bis 27.87
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -32 ≤ k ≤ 32, -17 ≤ l ≤ 19	-39 ≤ h ≤ 38, -15 ≤ k ≤ 12, -9 ≤ l ≤ 10
Zahl der gemessenen Reflexe	34723	18021
Zahl der unabhängigen Reflexe	8963 [R(int) = 0.1506]	3640 [R(int) = 0.2532]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.1926/1.0000	0.7078/0.9204
Vollständigkeit zu θ	= 25.242°: 100.0%	= 27.87°: 99.9%
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	8963 / 0 / 482	3640 / 0 / 180
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.067	0.843
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0891, wR <sub>2</sub> = 0.2032	R <sub>1</sub> = 0.0685, wR <sub>2</sub> = 0.0965
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1661, wR <sub>2</sub> = 0.2322	R <sub>1</sub> = 0.1985, wR <sub>2</sub> = 0.1225
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-1.210/1.186	-0.750/0.597

Tab. A-10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K16 und K17.

	K16	K17
Strukturkennzeichen	o2537	o2535
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>30.56</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>0.28</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>26.30</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>0.15</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	684.12	677.75
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 29.970(10), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 11.810(4), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 8.130(3), $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 12.903(5), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 12.601(5), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 16.125(6), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2877.5(17)	2621.9(18)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.579	1.717
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.067	2.268
F(000)	1395	1374
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 x 0.12 x 0.05	0.17 x 0.08 x 0.07
$\theta$ -Bereich [°]	1.36 bis 27.87	2.02 bis 27.88
Indexbereich	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 39, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	24507	23813
Zahl der unabhängigen Reflexe	3596 [ <i>R</i> (int) = 0.1605]	3266 [ <i>R</i> (int) = 0.1967]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.7333/0.9037	0.6991/0.8574
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.87°: 100.0%	= 27.88°: 99.9%
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	3596 / 0 / 176	3266 / 0 / 177
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.009	0.715
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0735, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1355	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0460, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0858
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1306, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1506	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1415, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1075
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-1.011/1.061	-0.537/1.228

Tab. A-11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K18 und K19.

	K18	K19
Strukturkennzeichen	o2480	o2468
Summenformel	C <sub>95.88</sub> H <sub>99.10</sub> B <sub>2</sub> N <sub>12.82</sub> O <sub>1.06</sub> Ru	C <sub>46</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>10</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Ru
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1570.66	1354.55
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Trigonal	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21	<i>P</i> 1
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 16.1237(10), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 16.1237(10), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 56.530(8), $\gamma$ = 120	<i>a</i> = 12.513(3), $\alpha$ = 72.685(5) <i>b</i> = 15.766(4), $\beta$ = 69.841(6) <i>c</i> = 16.344(4), $\gamma$ = 72.984(5)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	12727(2)	2823.9(12)
Z	6	2
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.230	1.593
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.241	0.813
F(000)	4960	1376
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.22 x 0.21 x 0.18	0.22 x 0.19 x 0.02
$\theta$ -Bereich [°]	1.46 bis 27.88	1.36 bis 27.88
Indexbereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -74 ≤ <i>l</i> ≤ 74	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	120822	26131
Zahl der unabhängigen Reflexe	20245 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.1675]	13378 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.0873]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.9490/0.9580	0.8415/0.9839
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 99.9%	= 27.88°: 99.2%
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	20245 / 6 / 1010	13378 / 0 / 644
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.751	0.711
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0526, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0951	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0566, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0954
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1261, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1115	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1286, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1077
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.424/0.761	-0.733/0.869

Tab. A-12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K20 und K21.

	K20	K21
Strukturkennzeichen	o2519	o2524
Summenformel	C <sub>24.92</sub> H <sub>27.84</sub> Cl <sub>3.84</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Ru	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub> ORu
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	708.63	756.74
Temperatur [K]	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 8.494(4), $\alpha$ = 78.898(10) <i>b</i> = 13.097(7), $\beta$ = 87.863(11) <i>c</i> = 13.678(7), $\gamma$ = 82.155(10)	<i>a</i> = 20.533(19), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 12.591(12), $\beta$ = 90 <i>c</i> = 27.08(3), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1479.1(13)	7000(11)
Z	2	8
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.591	1.436
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.915	0.642
F(000)	717	3136
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20 x 0.11 x 0.02	0.46 x 0.12 x 0.11
$\theta$ -Bereich [°]	1.52 bis 27.88	1.50 bis 27.88
Indexbereich	-11 $\leq h \leq$ 11, -17 $\leq k \leq$ 17, -17 $\leq l \leq$ 17	-26 $\leq h \leq$ 25, -15 $\leq k \leq$ 16, -35 $\leq l \leq$ 35
Zahl der gemessenen Reflexe	13336	60837
Zahl der unabhängigen Reflexe	7001 [ <i>R</i> (int) = 0.1040]	8345 [ <i>R</i> (int) = 0.1365]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.8381/0.9819	0.7566/0.9327
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88°: 99.2%	= 27.88°: 99.9%
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	7001 / 0 / 366	8345 / 3 / 376
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.738	0.992
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0628, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1021	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0654, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1299
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1731, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1296	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1228, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1477
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-1.229/0.811	-0.806/1.535

Tab. A-13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K26.

<b>K26</b>	
Strukturkennzeichen	o2790
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>76</sub> BlrN <sub>10</sub> O
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1300.43
Temperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonstanten [Å],[°]	<i>a</i> = 9.175(2), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 25.205(5), $\beta$ = 98.979(5) <i>c</i> = 27.151(6), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6202(2)
Z	4
Dichte (berechnet) [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.393
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.206
F(000)	2672
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.490 x 0.230 x 0.080
$\theta$ -Bereich [°]	1.519 bis 27.877
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Zahl der gemessenen Reflexe	56832
Zahl der unabhängigen Reflexe	14760 [ <i>R</i> ( <i>int</i> ) = 0.2160]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Min./Max.)	0.4702/1.0000
Vollständigkeit zu $\theta$	= 25.242°: 100.0%
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Reflexe/Restraints/Variable	14760 / 0 / 776
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.905
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0698, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1064
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1600, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1362
Restelektronendichte (Min./Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-2.358/2.631



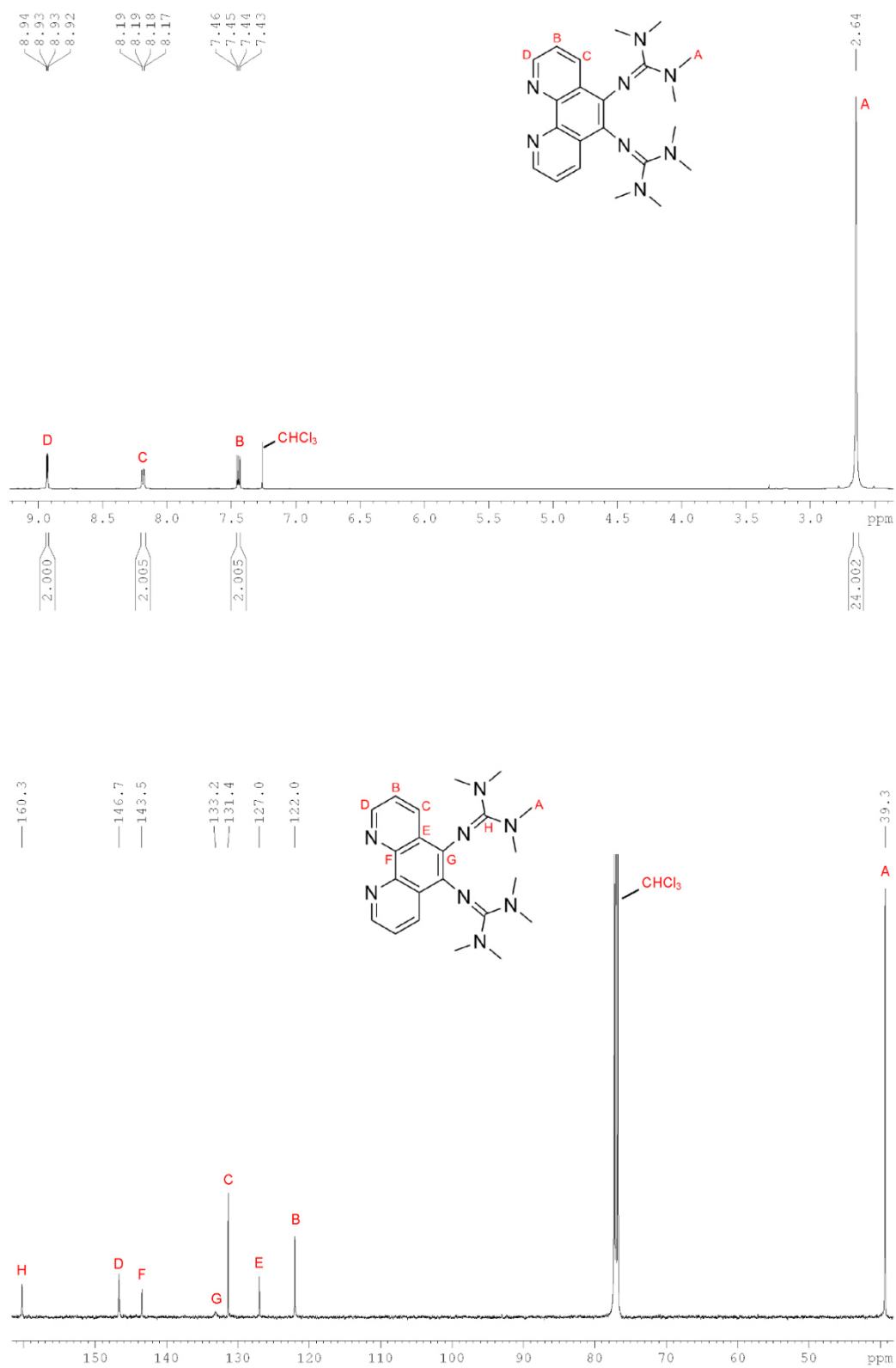


Abb. A-1: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L1 in CDCl<sub>3</sub> bei 303 K.

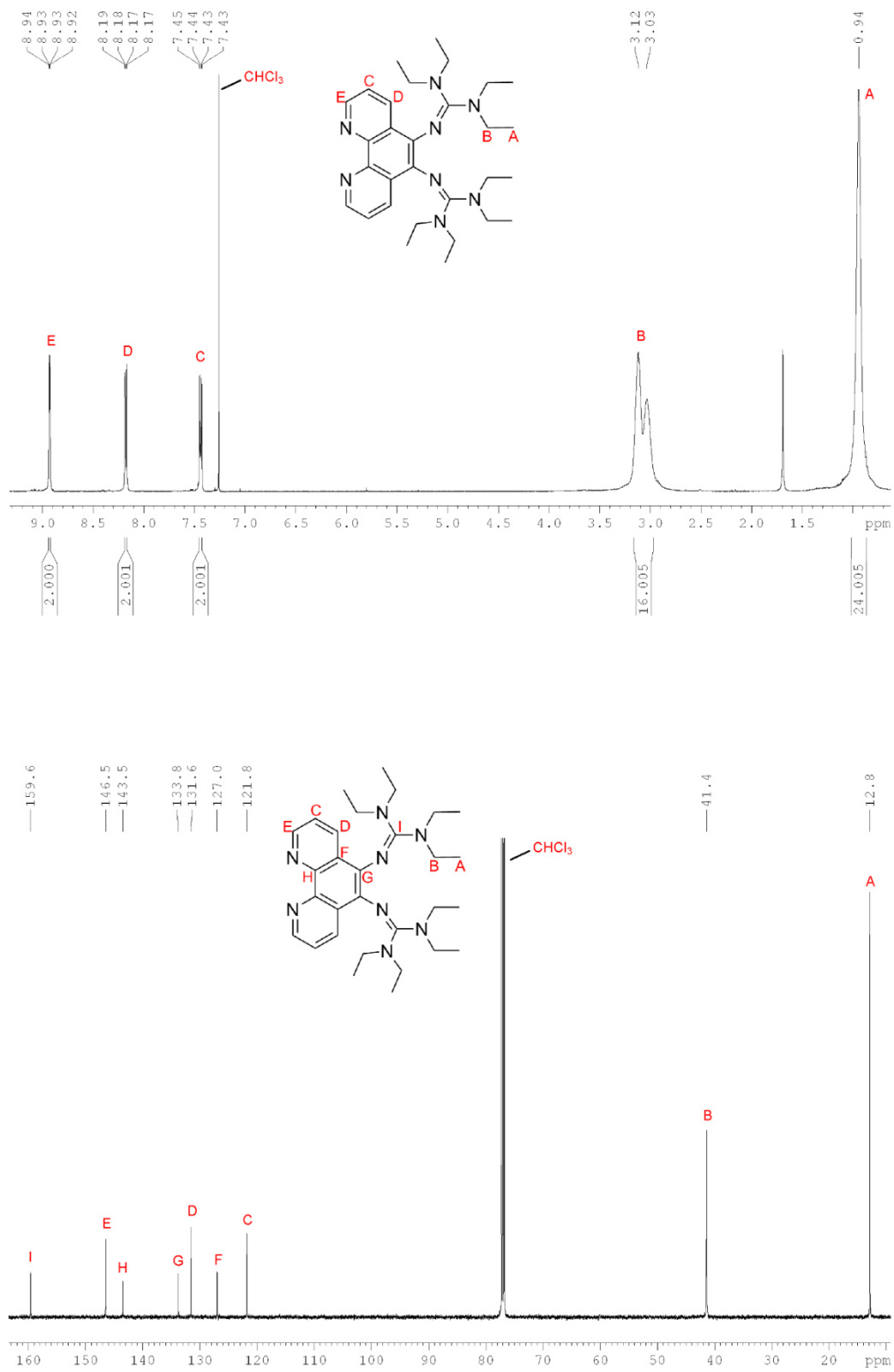


Abb. A-2: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L2 in CDCl<sub>3</sub> bei 303 K.

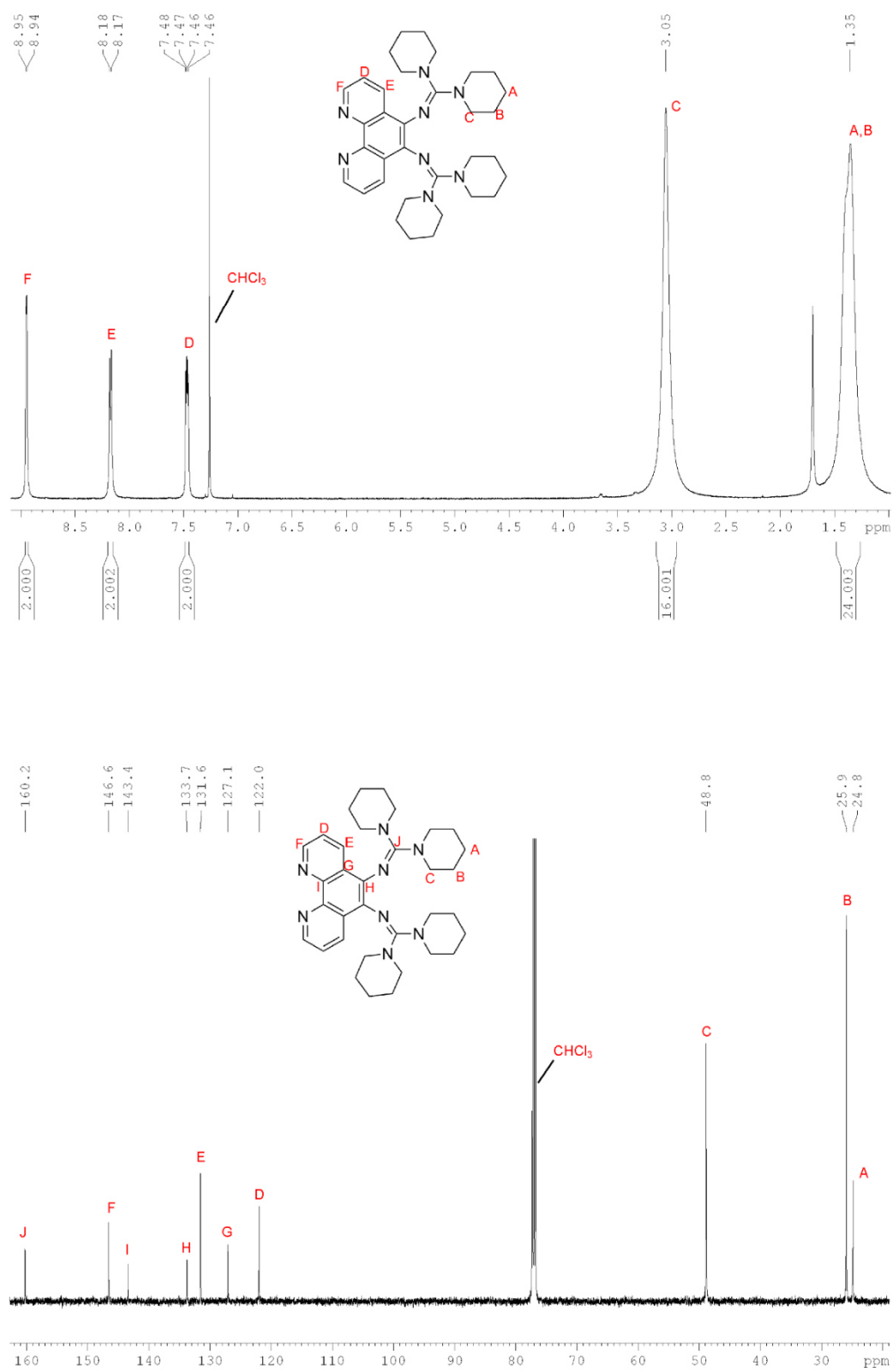


Abb. A-3:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von **L3** in  $\text{CDCl}_3$  bei 303 K.

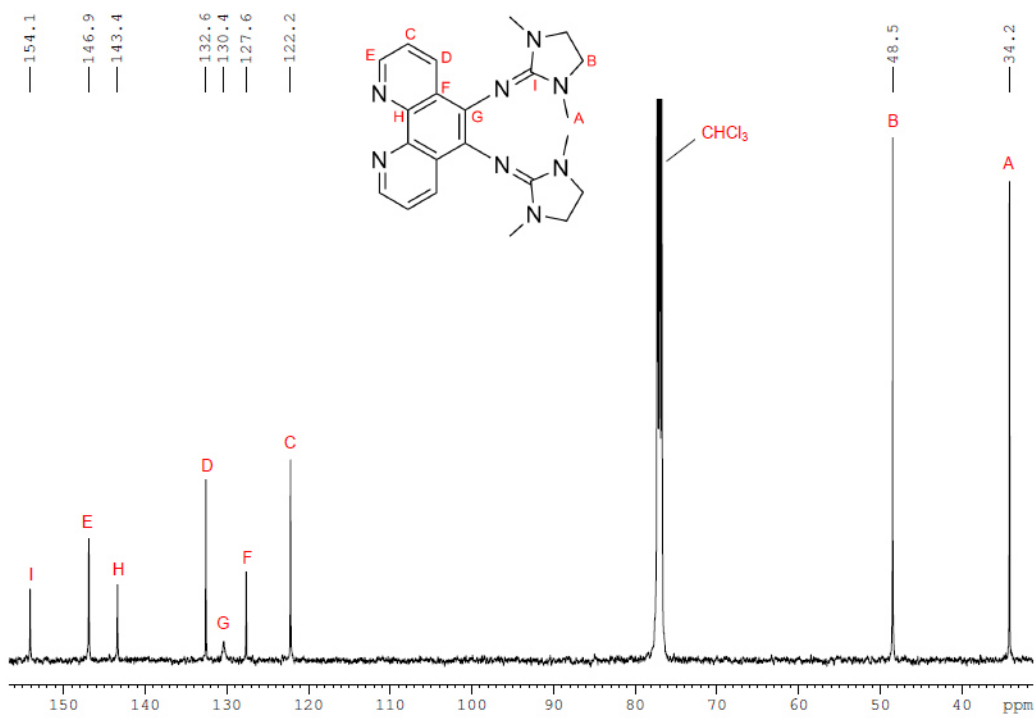
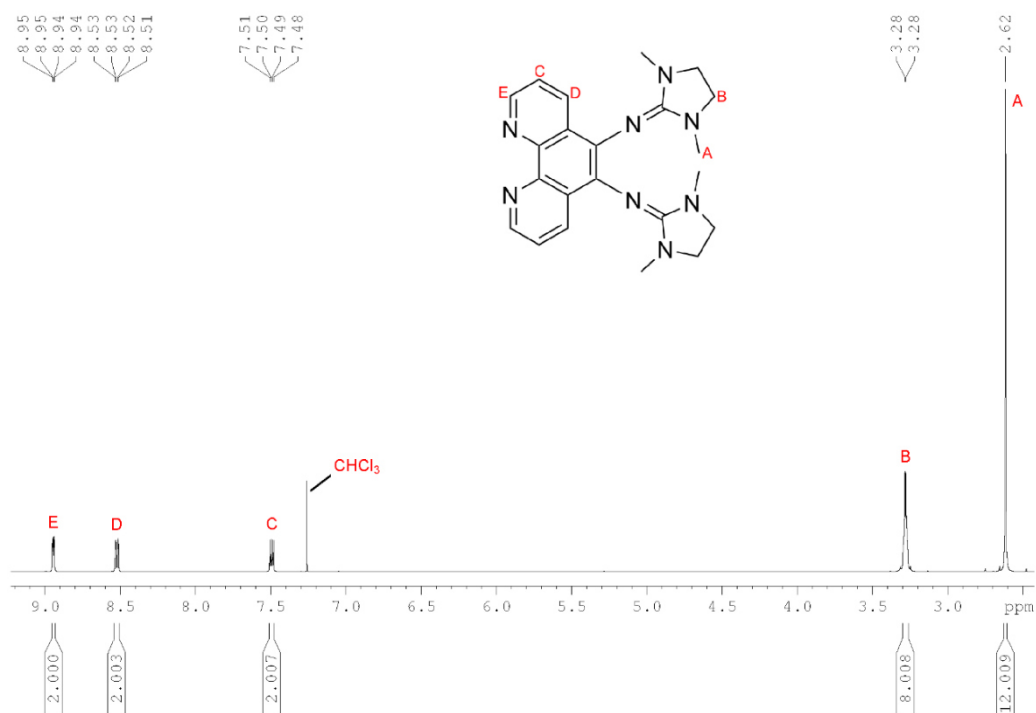


Abb. A-4: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L4 in CDCl<sub>3</sub> bei 303 K.

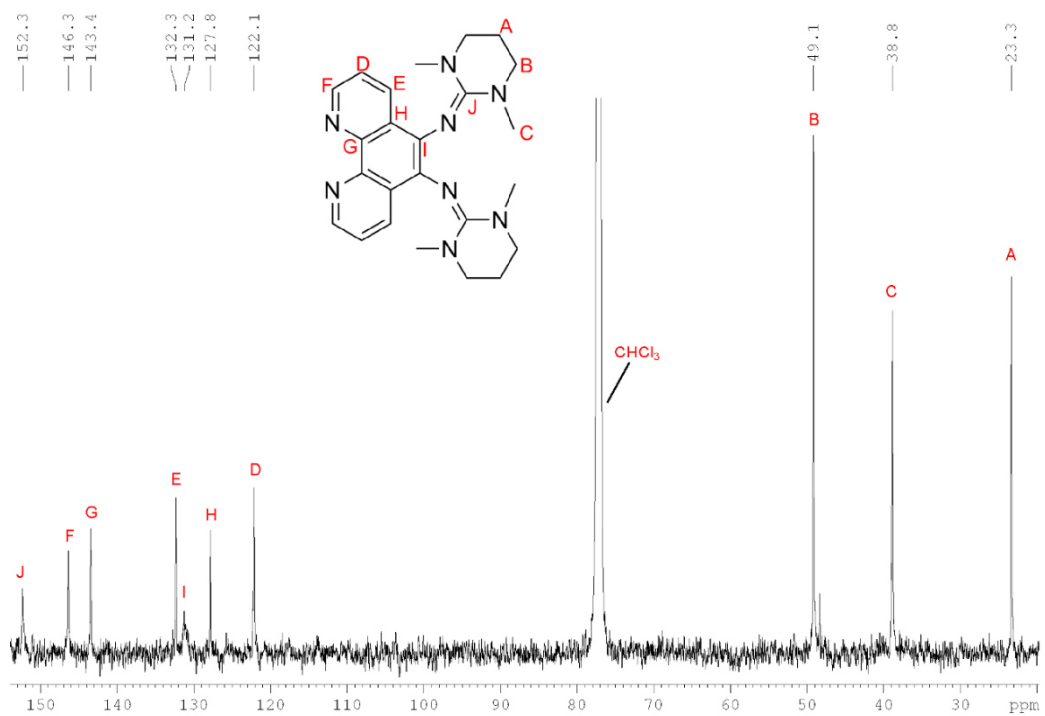
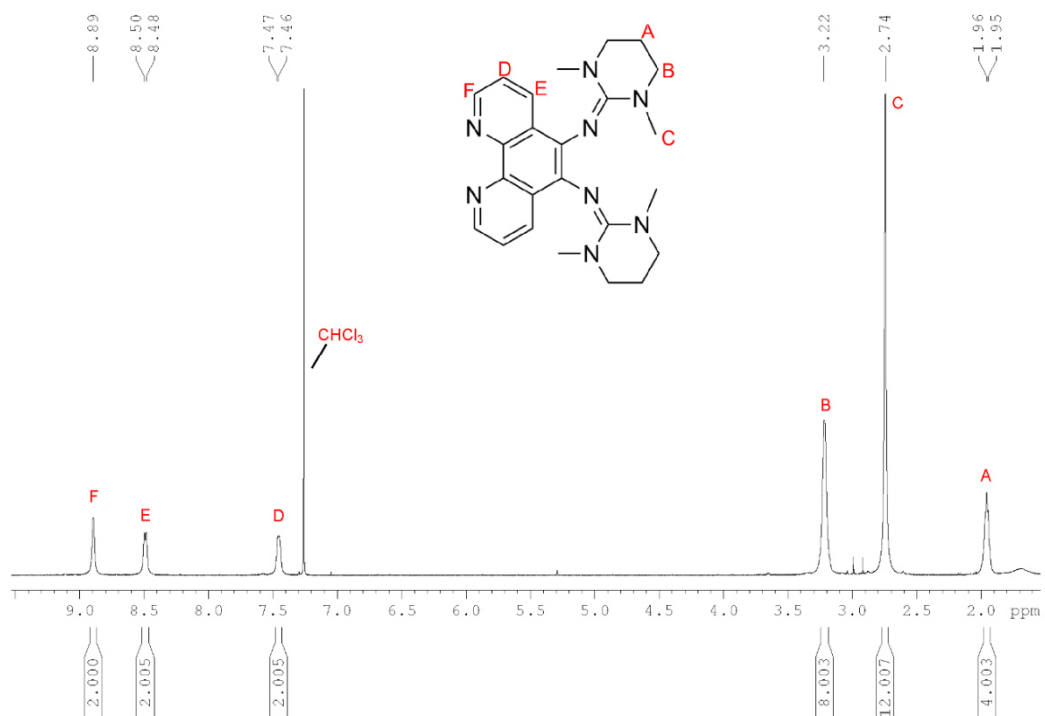


Abb. A-5: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L5 in CDCl<sub>3</sub> bei 303 K.

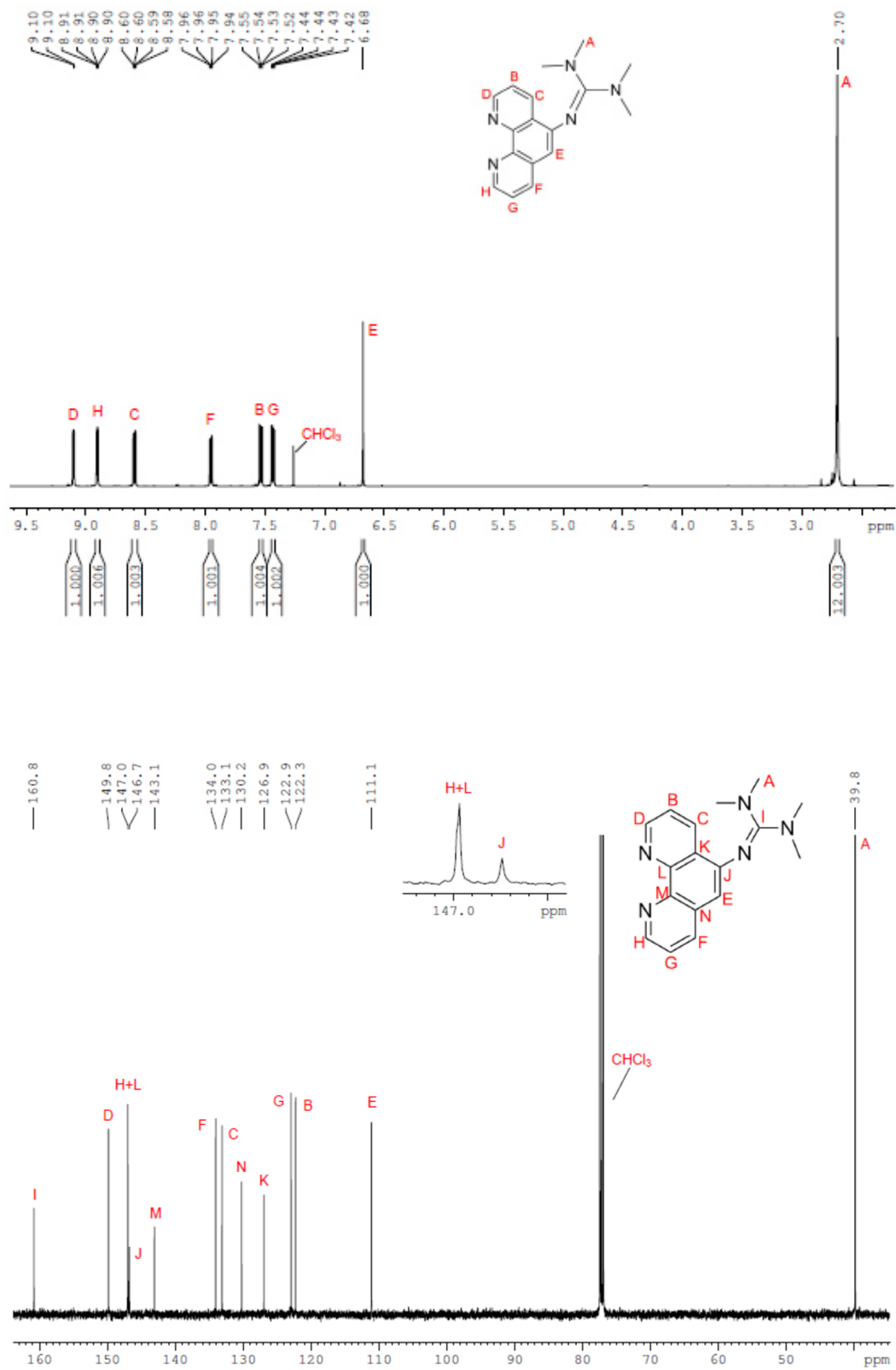
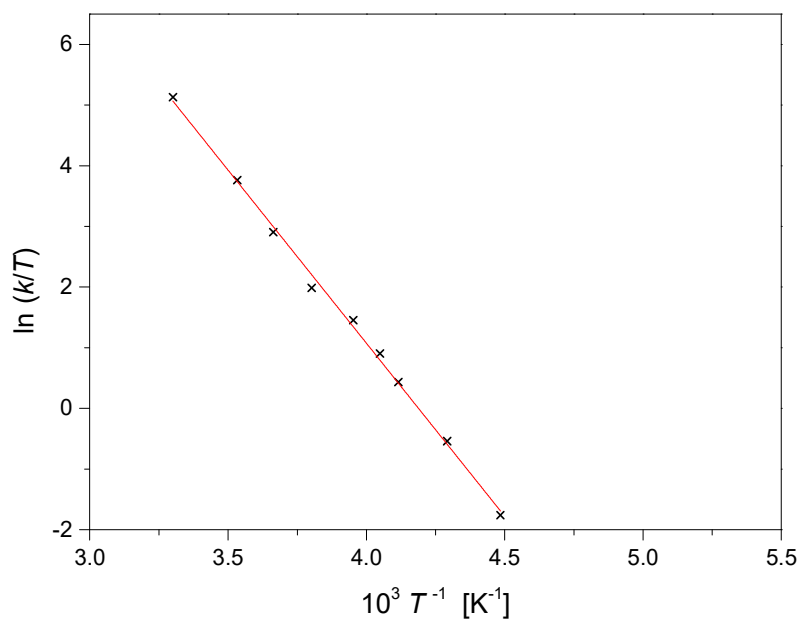
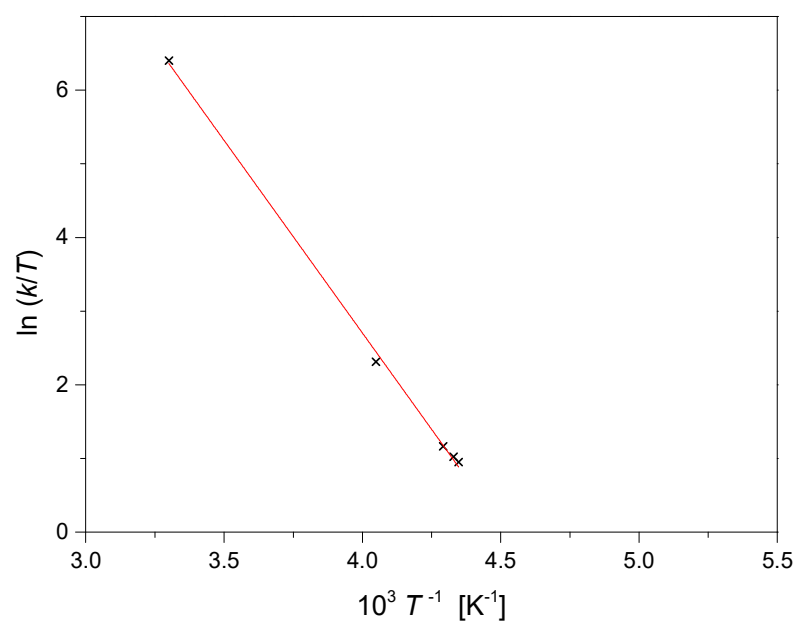


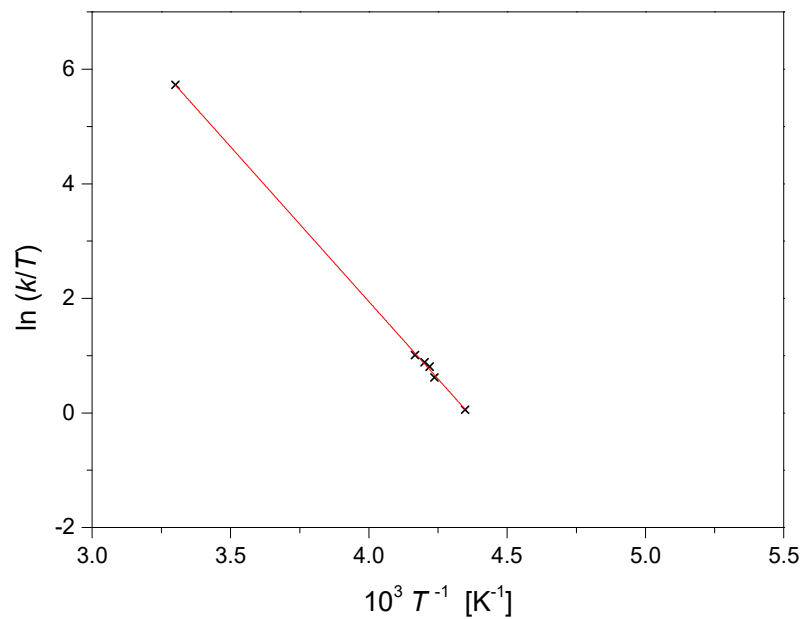
Abb. A-6: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L1<sub>Mono</sub> in CDCl<sub>3</sub> bei 303 K.



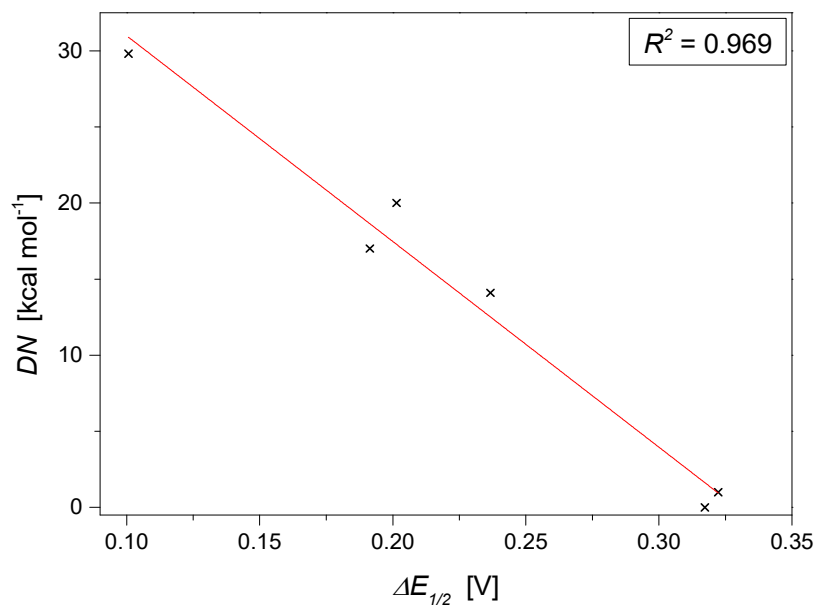
**Abb. A-7:** EYRING-Plot der kinetischen Daten von **L1** in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abb. A-8:** EYRING-Plot der kinetischen Daten von **L1** in  $\text{MeCN}$ .

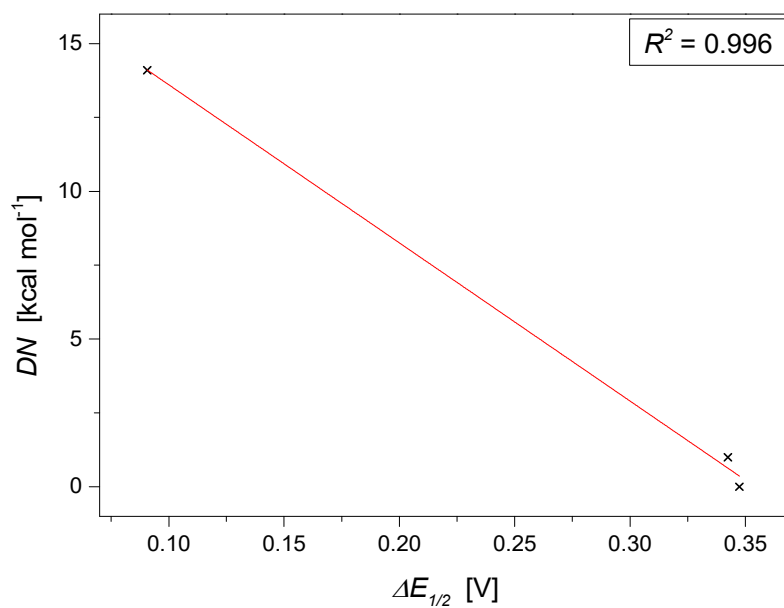


**Abb. A-9:** EYRING-Plot der kinetischen Daten von L1 in THF.



**Abb. A-10:** Lineare Zunahme der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  von L5 aus den Daten der Square-Wave-Voltammetrie mit sinkender Donor-Nummer DN.





**Abb. A-11:** Lineare Zunahme der Differenz  $\Delta E_{1/2}$  von **L1** mit dem Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  aus den Daten der Square-Wave-Voltammetrie mit sinkender Donor-Nummer DN.