

Elektrochemie supramolekularer Systeme  
Cyclovoltammetrische und spektroelektrochemische  
Untersuchungen an 4,4'-Bipyridin und 2,7-Diazapyren  
enthaltende Wirt- und anionischen Gastverbindungen

Dem Fachbereich 6 (Chemie-Geographie)

der

Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

eingereichte Dissertation

von

Jochen Uebe

aus

Frankfurt am Main

Duisburg 2000

Referent : Herr Prof. Dr. J. Salbeck

Korreferent : Herr Prof. Dr. D. Döpp

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1996 bis Mai 1999 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz sowie von Juni 1999 bis Dezember 1999 an der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Salbeck ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt

**Herrn Prof. Dr. Josef Salbeck**

für die Überlassung des Themas, die stete Hilfsbereitschaft sowie das mit vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen verbundene Interesse an dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen, Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, für den Laborplatz und seine vielfältige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. D. Döpp danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.



## Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
CAS-Nr.	Chemical Abstract-Nummer
dest.	Destilliert
d. h.	das heißt
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FD	Field Desorption
EI	Electron Impact
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrared
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kap.	Kapitel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MeOH	Methanol
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat
NH <sub>4</sub> Cl	Ammoniumchlorid
NIR	Near Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
p. a.	pro analysi
puriss. p. a.	purissimum pro analysi
rel.	Relativ
R <sub>f</sub>	Retention factor
s. a.	siehe auch
s. o.	siehe oben
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
Tab.	Tabelle
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TBAClO <sub>4</sub>	Tetrabutylammoniumperchlorat

THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
UV	Ultraviolett
vs Fc/Fc <sup>+</sup>	versus Ferrocen/Ferrocenium
VIS	Visible
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
z. T.	zum Teil
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums

### **Allgemeine Erläuterungen**

Im Text weisen Zahlen in eckigen Klammern auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit hin. Fettgedruckte Zahlen in runden Klammern bezeichnen Verbindungen. Eine Formeltafel am Ende der Arbeit enthält die untersuchten Verbindungen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einführung .....</b>	<b>1</b>
1.1 N,N'-Disubstituierte-4,4'-bipyridindium-Salze.....	1
1.2 Offenkettig und cyclisch verknüpfte Viologene.....	6
1.3 Supramolekulare Systeme.....	9
1.4 Wechselwirkung zwischen Gast- und Wirtmolekülen.....	12
1.5 Konzept dieser Arbeit.....	15
1.6 Aufgabenstellung.....	16
1.7 Nomenklatur.....	22
<b>2 Synthesen .....</b>	<b>24</b>
2.1 Wirtverbindungen.....	24
2.1.1 Allgemeine Anmerkungen zur Synthese der cyclischen und offenkettigen Wirtverbindungen.....	24
2.1.1.1 Wahl der Reaktionsbedingungen.....	24
2.1.1.2 Reaktionsbedingungen zur Darstellung der cyclischen Wirtverbindung.....	25
2.1.1.3 Optimierte Aufarbeitung und Reinigung.....	26
2.1.2 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen.....	29
2.1.3 2,7-Diazaprendium enthaltende Wirtverbindungen.....	37
2.2 Vergleichende und zusammenfassende Betrachtungen.....	45
<b>3 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie.....</b>	<b>48</b>
3.1 Wirtverbindungen.....	49
3.1.1 4,4'-Bipyridindium enthaltende Modellverbindungen.....	49
3.1.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	50
3.1.1.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	53
3.1.2 Cyclische 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen.....	57
3.1.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	57
3.1.2.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	64
3.1.3 Offenkettige 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen.....	73

3.1.3.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	73
3.1.3.2	Konformation.....	78
3.1.3.3	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	80
3.1.4	2,7-Diazapyrendiium enthaltende Modellverbindungen.....	86
3.1.4.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	86
3.1.4.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	89
3.1.5	Cyclische 2,7-Diazapyrendiium enthaltende Wirtverbindungen.....	94
3.1.5.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	94
3.1.5.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	98
3.1.6	Halboffene 2,7-Diazapyrendiium enthaltende Wirtverbindungen.....	106
3.1.6.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	106
3.1.6.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	114
3.1.7	Ergebniszusammenfassung der Kapitel 3.1.1 bis 3.1.6.....	115
<b>3.2</b>	<b>Gastverbindungen.....</b>	<b>123</b>
3.2.1	N,N'-Dicyanobenzochinondiimin.....	123
3.2.1.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	123
3.2.1.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	125
3.2.2	Tetrachlorbenzochinon (Chloranil).....	127
3.2.2.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	127
3.2.2.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	128
<b>3.3</b>	<b>Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastverbindungen.....</b>	<b>131</b>
3.3.1	p-Box-Bipyr ( <b>14</b> ) / BHEEB ( <b>18</b> ).....	131
3.3.1.1	Mögliche Auswirkungen der Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastverbindungen auf Cyclovoltammogramme und UV/VIS/NIR-Spektren.....	135
3.3.2	o-Box-Bipyr ( <b>13</b> ) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin ( <b>53</b> ).....	140
3.3.2.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	140
3.3.2.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	142
3.3.2.3	Diskussion.....	146
3.3.3	m-Box-Bipyr ( <b>12</b> ) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin ( <b>53</b> ).....	148
3.3.3.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	148
3.3.3.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	152



3.3.3.3	Diskussion.....	155
3.3.4	p-Box-Bipyr <b>(14)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	158
3.3.4.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	158
3.3.4.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	161
3.3.4.3	Diskussion.....	164
3.3.5	Vergleich der Mischungen aus <b>(14)</b> , <b>(12)</b> bzw. <b>(13)</b> und <b>(53)</b> .....	167
3.3.6	4,4'-Bipyridindium enthaltende, halboffenen Wirtverbindungen <b>(9)</b> , <b>(10)</b> , <b>(11)</b> , <b>(25)</b> , <b>(26)</b> bzw. <b>(27)</b> und Gastverbindung <b>(53)</b> .....	170
3.3.6.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	170
3.3.6.1.1	Mischungen aus den methylierten, halboffenen Wirtverbindungen <b>(9)</b> , <b>(10)</b> , <b>(11)</b> und der Gastverbindung <b>(53)</b> .....	170
3.3.6.1.1.1	o-Pinz-Bipyr-Me <b>(11)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	170
3.3.6.1.1.2	m-Pinz-Bipyr-Me <b>(10)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	172
3.3.6.1.1.3	p-Pinz-Bipyr-Me <b>(9)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	176
3.3.6.1.2	Mischungen aus den methylierten, halboffenen Wirtverbindungen <b>(25)</b> , <b>(26)</b> , <b>(27)</b> und der Gastverbindung <b>(53)</b> .....	178
3.3.6.1.2.1	o-Pinz-Bipyr-Benz <b>(27)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	178
3.3.6.1.2.2	m-Pinz-Bipyr-Benz <b>(26)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	180
3.3.6.1.2.3	p-Pinz-Bipyr-Benz <b>(25)</b> / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	182
3.3.6.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	184
3.3.6.3	Diskussion.....	188
3.3.7	Vergleich der Mischungen aus <b>(9)</b> , <b>(10)</b> , <b>(11)</b> , <b>(25)</b> , <b>(26)</b> bzw. <b>(27)</b> und <b>(53)</b> .....	191
3.3.8	Vergleich der Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen und <b>(53)</b> mit denen der cyclischen Wirtverbindungen und <b>(53)</b> .....	192
3.3.9	o-Box-Diazapyr <b>(24)</b> / Chloranil <b>(54)</b> .....	194
3.3.9.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	194
3.3.9.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	197
3.3.9.3	Diskussion.....	200
3.3.10	m-Box-Diazapyr <b>(23)</b> / Chloranil <b>(54)</b> .....	202
3.3.10.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	202
3.3.10.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	205
3.3.10.3	Diskussion.....	208

3.3.11 p-Box-Diazapyr <b>(22)</b> / Chloranil <b>(54)</b> .....	210
3.3.11.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	210
3.3.11.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	212
3.3.11.3 Diskussion.....	215
3.3.12 2,7-Diazapyrendium enthaltende, halboffene Wirtverbindungen <b>(28)</b> , <b>(29)</b> , <b>(30)</b> , <b>(31)</b> , <b>(32)</b> bzw. <b>(33)</b> und der Gastverbindung <b>(54)</b> .....	217
3.3.12.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	217
3.3.12.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen.....	220
3.3.12.3 Diskussion.....	226
3.3.13 Vergleich der Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen und <b>(54)</b> mit denen der cyclischen Wirtverbindungen und <b>(54)</b> .....	228
3.3.14 Vergleich der Mischungen der 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen und <b>(53)</b> mit den Mischungen der 2,7-Diazapyrendium enthaltende Wirtverbindungen und <b>(54)</b> .....	229
3.3.15 Ergebniszusammenfassung (Kapitel 3.3.2 bis 3.3.12).....	115
<b>4 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>234</b>
<b>4.1 Zusammenfassung.....</b>	<b>234</b>
<b>4.2 Ausblick.....</b>	<b>239</b>
<b>5 Experimenteller Teil.....</b>	<b>240</b>
<b>5.1 Instrumentelle Analytik.....</b>	<b>240</b>
<b>5.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen.....</b>	<b>241</b>
<b>5.3 Beschreibung der Synthesen.....</b>	<b>244</b>
5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Modell- bzw. der Wirtverbindungen... 244	
5.3.1.1 Synthese der dibenzylierten bzw. dimethylierten Modell- und der entsprechenden offenen Wirtverbindungen.....	244
5.3.1.2 Synthese der dikationischen Vorstufen der Wirtverbindungen.....	245
5.3.1.2 Synthese der Wirtverbindungen.....	245
5.3.2 Synthese des 2,7-Diazapyrens.....	246
5.3.2.1 N,N'-Dimethyl-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid <b>(44)</b> .....	246
5.3.2.2 1,3,6,8-Tetrahydro-2,7-dimethyl-2,7-diazapyren <b>(45)</b> .....	248
5.3.2.3 2,7-Diazapyren <b>(46)</b> .....	249

5.3.3	Synthese der Modellverbindungen.....	251
5.3.3.1	1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>3</b> ).....	251
5.3.3.2	1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>50</b> ).....	252
5.3.3.3	2,7-Dimethyl-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>51</b> ).....	254
5.3.3.4	2,7-Dibenzyl-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>52</b> ).....	255
5.3.4	Synthese der dikationischen Vorstufen der Wirtverbindungen.....	257
5.3.4.1	1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>35</b> ).....	257
5.3.4.2	1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>36</b> ).....	258
5.3.4.3	1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>37</b> ).....	260
5.3.4.4	2,2'-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>49</b> ).....	261
5.3.4.5	2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>47</b> ).....	263
5.3.4.6	2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) ( <b>48</b> ).....	264
5.3.5	Synthese der halboffenen Wirtverbindungen.....	266
5.3.5.1	1',1'''-Dibenzyl-1,1''-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>25</b> ).....	266
5.3.5.2	1',1'''-Dimethyl-1,1''-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>9</b> ).....	267
5.3.5.3	1',1'''-Dibenzyl-1,1''-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>26</b> ).....	269
5.3.5.4	1',1'''-Dimethyl-1,1''-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>10</b> ).....	270
5.3.5.5	1',1'''-Dibenzyl-1,1''-[1,2-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>27</b> ).....	272
5.3.5.6	1',1'''-Dimethyl-1,1''-[1,2-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>11</b> ).....	273
5.3.5.7	7,7'-Dibenzyl-2,2'-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>31</b> ).....	275
5.3.5.8	7,7'-Dibenzyl 2,2'-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>32</b> ).....	276
5.3.5.9	7,7'-Dibenzyl-2,2'-(1,2-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>33</b> ).....	278
5.3.5.10	7,7'-Dimethyl-2,2'-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) ( <b>28</b> ).....	279

5.3.5.11	7,7'-Dimethyl-2,2'-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(29)</b> .....	281
5.3.5.12	7,7'-Dimethyl-2,2'-[1,2-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(30)</b> .....	282
5.3.6	Synthese der cyclischen Wirtverbindungen.....	284
5.3.6.1	3,10,17,24-Tetraazoniaheptacyclo[24.2.2.2 <sup>3.6</sup> .2 <sup>7.10</sup> .2 <sup>12.15</sup> .2 <sup>17.20</sup> .2 <sup>21.24</sup> ]-tetraconta-1(28),3,5,7,9,12,14,17,19,21,23,26,29,31,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(14)</b> .....	284
5.3.6.2	3,10,18,25-Tetraazoniaheptacyclo[25.2.2.2 <sup>3.6</sup> .2 <sup>7.10</sup> .2 <sup>12.16</sup> .2 <sup>18.21</sup> .2 <sup>22.25</sup> ]-tetraconta-1(30),3,5,7,9,12,14,16(36),18,20,22,24,27(31),28,32,34,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(12)</b> .....	285
5.3.6.3	3,10,19,26-Tetraazoniaheptacyclo[26.2.2.2 <sup>3.6</sup> .2 <sup>7.10</sup> .2 <sup>12.17</sup> .2 <sup>19.22</sup> .2 <sup>23.26</sup> ]-tetraconta-1(32),3,5,7,9,12,14,16,19,21,23,25,28,30,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(13)</b> .....	287
5.3.6.4	3,10,19,26-Tetraazonia-5,8,21,24,33,35,39,42-tetraethenoheptacyclo [26.2.2.2 <sup>3.6</sup> .2 <sup>7.10</sup> .2 <sup>12.17</sup> .2 <sup>19.22</sup> .2 <sup>23.26</sup> ]-tetraconta-1(32),3,5,7,9,12,14,16,19,21,23,25,28,30,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(24)</b> .....	288
5.3.6.5	3,10,17,24-Tetraazonia-5,8,19,22,30,33,38,41-tetraethenoheptacyclo[24.2.2.2 <sup>3.5</sup> .2 <sup>7.9</sup> .2 <sup>12.14</sup> .2 <sup>17.19</sup> .2 <sup>21.23</sup> ]-tetraconta-1(28),3,5,7,9,12,14,17,19,21,23,26,29,31,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(22)</b> .....	290
5.3.6.6	3,10,18,25-Tetraazonia-5,8,20,23,32,35,39,42-tetraethenoheptacyclo[25.2.2.2 <sup>3.6</sup> .2 <sup>7.10</sup> .2 <sup>12.16</sup> .2 <sup>18.21</sup> .2 <sup>22.25</sup> ]-tetraconta-1(30),3,5,7,9,12,14,16(36),18,20,22,24,27(31),28,32,34,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) <b>(23)</b> .....	291
5.3.7	Synthese der Gastverbindung.....	293
5.3.6.6	N,N'-Dicyanobenzochinondiimin <b>(53)</b> .....	293

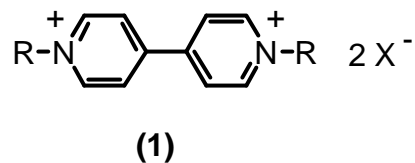
## 6 Literaturverzeichnis.....295

Formeltafel .....	300
Danksagung .....	304

# 1 Einführung

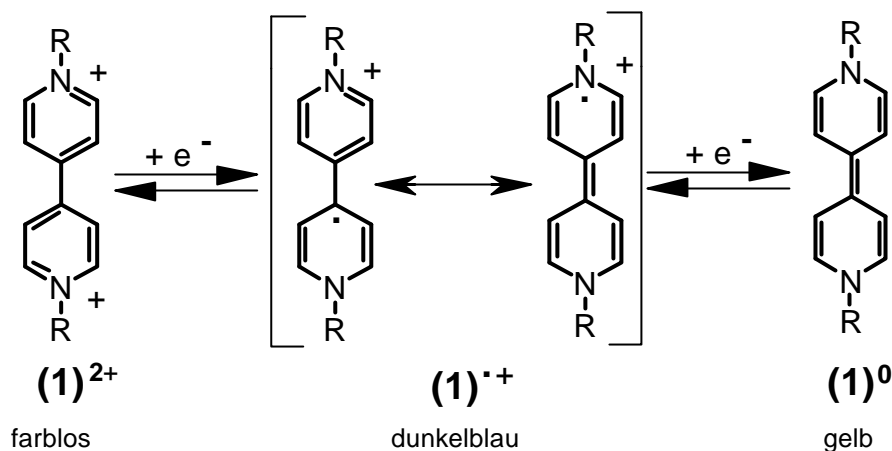
## 1.1 N,N'-Disubstituierte-4,4'-bipyridindium-Salze

N,N'-Disubstituierte-4,4'-bipyridindium (**1**)-Salze sind eine intensiv erforschte Substanzklasse.



Eine umfassende Übersicht über die Chemie des 4,4'-Bipyridins (**2**) und der N,N'-Disubstituierten-4,4'-bipyridindium (**1**)-Salze bietet [1]. Von besonderem Interesse ist N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium (**3**)-Dichlorid, das als hochwirksames Totalherbizid [2] unter dem Handelsnamen 'Paraquat-Dichlorid' [3] bekannt ist. Die herbizide Wirkung wird auf seine Redoxeigenschaften zurückgeführt. Wegen dieser speziellen elektrochemischen Fähigkeiten war N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium (**3**)-Dichlorid Forschungsgegenstand auf so verschiedenen Gebieten wie elektronische Anzeigen (Flachbildschirme) [4], vermittelnde Redoxkomponenten im Bereich von biologischen Studien [5, 8], Batterieforschung [6], Wasserspaltung [7] und Sonnenergiespeicherung [2 a), 8].

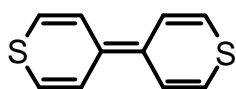
N,N'-Disubstituierte-4,4'-bipyridindium (**1**)-Salze lassen sich in zwei Schritten reversibel reduzieren [1]:



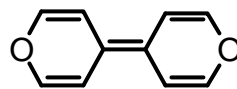
**Abbildung 1.** Die drei Oxidationsstufen von (**1**) im Redoxgleichgewicht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Gegenionen weggelassen.

Abb. 1 gibt die ungewöhnlichen Elektronenstrukturen wieder. Üblicherweise verbindet man mit einem oxidierten Molekül Elektronenarmut. Elektronenarme Moleküle besitzen deshalb eine chinoide Elektronenstruktur. Bei (**1**) ist dies jedoch anders. Die reduzierte und deshalb elektronenreiche Form (**1**)<sup>0</sup> besitzt chinoide Elektronenstruktur, während die oxidierte, elektronenarme Form (**1**)<sup>2+</sup> aromatische Elektronenstruktur besitzt [10]. Dieses Redoxgleichgewicht (**1**)/(**1**)<sup>•+</sup>/**1**)<sup>2+</sup> wurde zuerst von E. Weitz [9] erkannt und wird deshalb als Weitz-Typ bezeichnet [10].

Weiterhin werden in Abb. 1 für das radikalkationische (**1**)<sup>•+</sup> zwei mesomere Grenzstrukturen angegeben. T. M. Bockman und J. K. Kochi [7] haben das Radikalkation des N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium (**3**)-Bis(hexafluorophosphat)s im kristallinen Zustand strukturanalytisch untersucht und beide 'mesomere' Grenzstrukturen nachweisen können. Sie unterscheiden sich im wesentlichen in der Länge der zentralen Bindung. Aus ihren Messungen wird die Länge der zentralen Bindung zu 1.44 Å bzw. zu 1.40 Å bestimmt. Die kürzere Bindung besitzt eine der zentralen Bindung des Dithiopyrans (**4**) (1.39 Å) bzw. des Dipyrans (**5**) (1.38 Å) vergleichbare Bindungslänge.



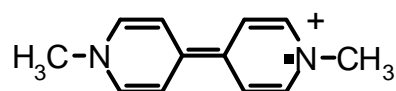
(4)



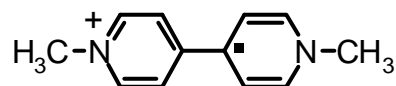
(5)

Neben der unterschiedlichen zentralen Bindungslänge wurden auch unterschiedliche interannulare Torsionswinkel gefunden. Der interannulare Torsionswinkel des radikalkationischen **(3)** mit der kürzeren zentralen Bindungslänge beträgt  $6^\circ$ , während der Torsionswinkel von  $11^\circ$  mit der längeren zentralen Bindungslänge korreliert werden kann.

Die kürzere zentrale Bindungslänge und der kleinere interannulare Torsionswinkel sprechen für folgende Grenzstruktur:



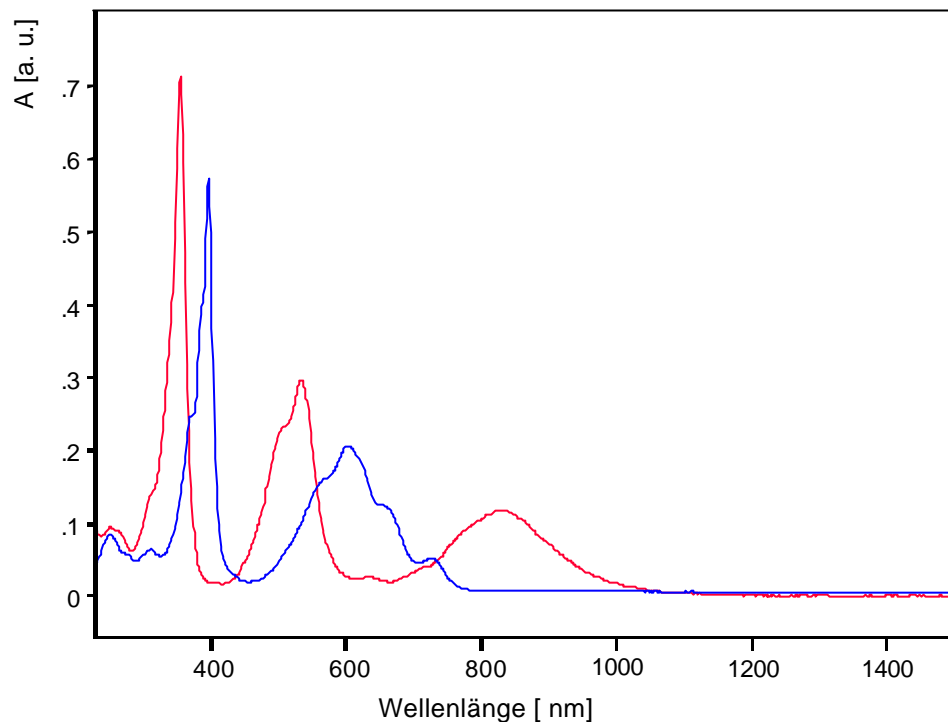
während die längere zentrale Bindungslänge und der größere interannulare Torsionswinkel für folgende Grenzstruktur sprechen:



Von diesem Weitzsystem ist bekannt, daß es als radikalkationische Spezies in hoher Konzentration eine besondere langwellige Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum besitzt. Diese Bande rührt von einer Wechselwirkung der Radikalkationen her, die von E. M. Kosower [11] als  $\pi$ -Dimerisierung bzw. als Pimerisation bezeichnet wird. Unter Pimerisation versteht man eine Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen zweier Radikale, ohne daß es zur Bildung einer  $\sigma$ -Bindung kommt. Pimerisation hängt stark vom Lösemittel [12], von Temperatur [13], Konzentration [13] und der Struktur des Radikals [14] ab.

Diese elektronische Konstellation führt zu folgenden physikalisch meßbaren Auswirkungen:

1. Eine Absorptionsverschiebung zu kürzeren Wellenlängen und Veränderungen der UV/VIS-Spektren der Einzelverbindungen. Zusätzlich taucht eine langwellige Bande auf.

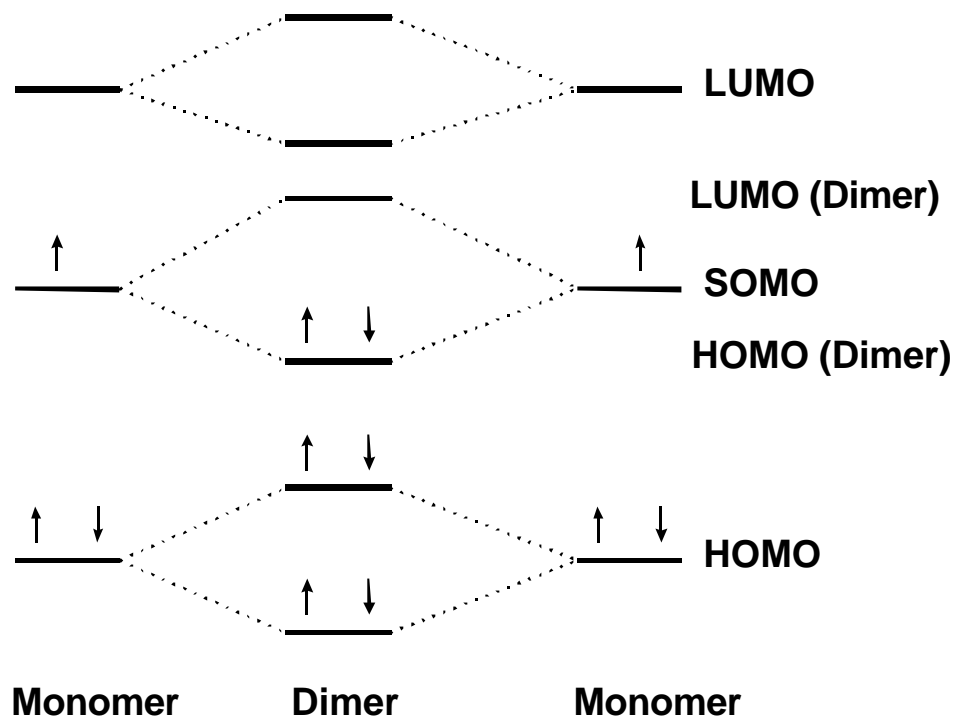


**Abbildung 2.** UV/VIS-Spektren des radikalkationischen Viologens (**3**) in Acetonitril  $c = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (ohne Pimerisation) und  $c = 16.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (mit Pimerisation).

Die mit der Pimerisation einhergehende Farbänderung von tiefblau zu violett war der Anlaß, den N,N'-Disubstituierten-4,4'-bipyridindium (**1**)-Salzen den kurzen Substanznamen 'Viologene' zu geben [6].

2. Auch ESR-Messungen belegen die Pimerisation. Die Intensitäten der Signale im Kristall wie auch in Lösung sind geschwächt. Dieser Effekt kann nur durch teilweise diamagnetische, d.h. spingepaarte, Zustände erklärt werden [5 a)].
3. K. Kimura, H. Yamada und H. Tsubomura [15] diskutieren die Pimerisation an folgendem Molekülorbitalschema:





**Abbildung 3.** Schematisches Diagramm der Molekülorbitalenergien für das Monomere und Dimere des Radikalkations.

Die Wechselwirkung der SOMOs der beiden monomeren Radikalkationen  $(1)^{\bullet+}$  führt im Dimeren zu einem energieärmeren Orbital, dem neuen HOMO des Dimeren. Gleichzeitig führt die Wechselwirkung auch zu einem energiereicheren Orbital, dem LUMO des Dimeren. Das HOMO des Dimeren wird mit den beiden Elektronen des SOMOs der monomeren Radikalkationen unter Spinpaarung besetzt. Durch spektroskopische Anregung kann ein elektronischer Übergang in das LUMO des Dimeren erfolgen, wobei die beobachtbare Absorptionsbande wegen der fehlenden kovalenten Bindung zwischen beiden Monomeren im Dimeren die Form einer Charge-Transfer-Bande besitzt. Eine Übersicht über die vielfältige Literatur zur Pimerisation bietet [6].

Pimerisation wird auch bei folgenden Verbindungen gefunden: bei Wurster'schen Salzen wie Tetramethyl-p-phenylendiamin [15, 9], bei Chinhydronen von p-Benzochinon [15] und Tetracyanochinodimethan [16], aber auch bei Perylen [17], Tetracen [17], Zink-Porphyrin [18] und Diarylketonen [19].

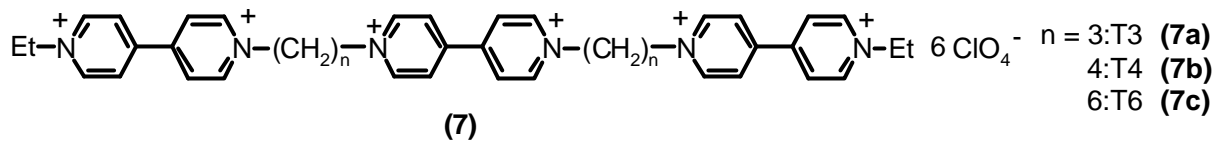
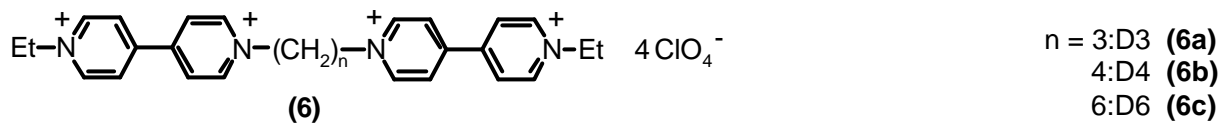
## 1.2 Offenkettig und cyclisch verknüpfte Viologene

Aufgrund der in Kap. 1.1 beschriebenen besonderen elektrochemischen Eigenschaften versuchte man Mitte der 80iger Jahre durch kovalente Verknüpfung von Viologenen ihre Materialeigenschaften als Elektronen-Vermittler (Mediator) bzw. -Überträger gezielt zu verbessern. Durch Variation der räumlichen Anordnung einer bzw. mehrerer weiterer redoxaktiver Viologeneinheiten resultieren neue, komplexe Redox Eigenschaften. S. Tazuke [20] hat zwei bzw. drei Viologeneinheiten durch Propylen-, Butylen- bzw. Hexylenketten verbunden und mit Hilfe von Spektroelektrochemie und Pulsvoltammetrie herausgefunden, daß die Länge der Ketten großen Einfluß auf das Reduktionspotential einer Viologeneinheit hat. Je geringer der Abstand der Viologeneinheiten ist, desto stärker wird ihr Reduktionspotential  $E_{1/2}$  zu positiveren Werten verschoben. Dieser Effekt beruht auf der lokal erhöhten Konzentration der Viologeneinheiten [21] und dadurch zu stärkeren interionischen Wechselwirkungen [22]. Außerdem hat S. Tazuke [20] herausgefunden, daß intramolekulare, dimere Radikalkationen im Sinne einer Pimerisation gegenüber der intermolekularen Dimerisation bevorzugt gebildet werden. Ferner zeigt sich, daß die Bildung eines intramolekularen Dimeren bei kurzen Spacern wahrscheinlicher ist als im Falle längerer Spacer:

Verbindung	D3	T3	D4	T4	D6	T6
Anteil (%)	0.899	1.034	0.355	0.452	0.019	0.027

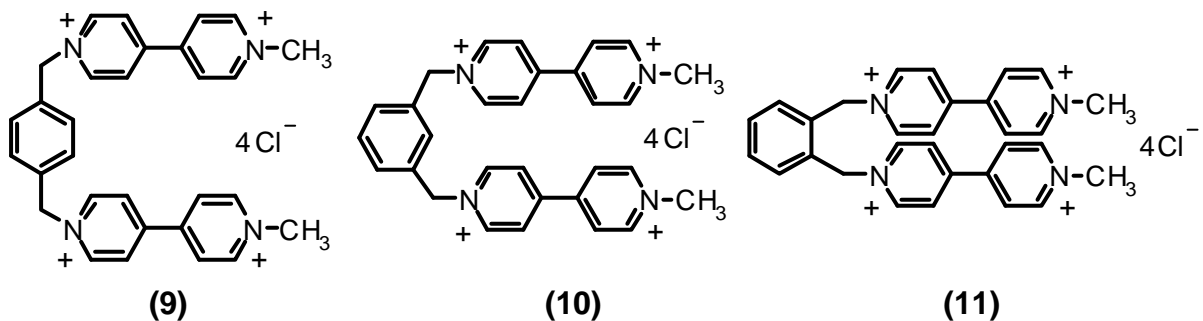
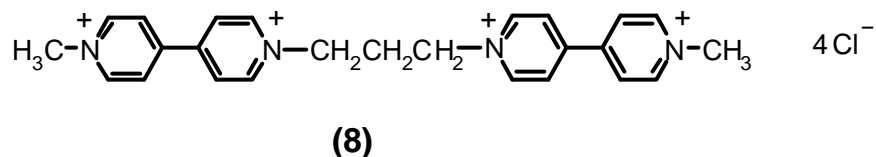
**Tabelle 1.** *Prozentualer Anteil an intramolekular dimerisierten, radikalkationischen Viologenen in 0.1 m TBAClO<sub>4</sub>/DMF (25° C).*

Der Anteil (%) ist definiert als der molare Anteil der intramolekularen, radikalkationischen Dimeren an der Gesamtkonzentration des radikalkationischen Viologens.



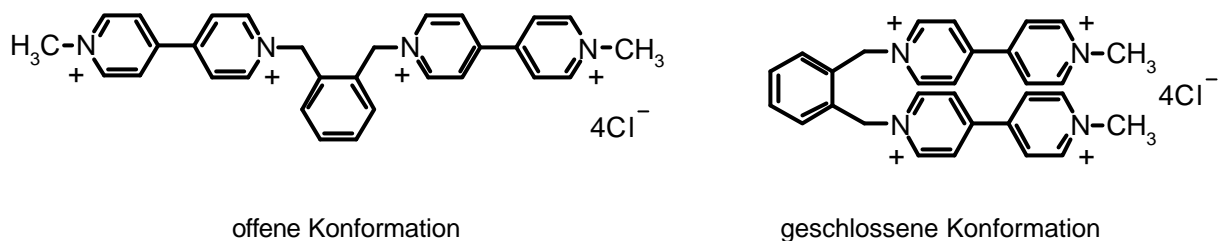
**Abbildung 4.** Strukturformeln der mit Propylen- ( $n = 3$ ), Butylen- ( $n = 4$ ) oder Hexylen- ( $n = 6$ ) ketten verbrückten Viologeneinheiten (**6a-c**) und (**7a-c**).

A. Harriman [8] hat ähnlich wie S. Tazuke eine Abstandsabhängigkeit der Pimerisation gefunden. Folgende Viologene wurden untersucht:



A. Harriman bestätigt die Resultate von S. Tazuke: je kleiner der Abstand der beiden Viologeneinheiten zueinander ist, desto eher erfolgt die Bildung eines intramolekularen Dimeren.

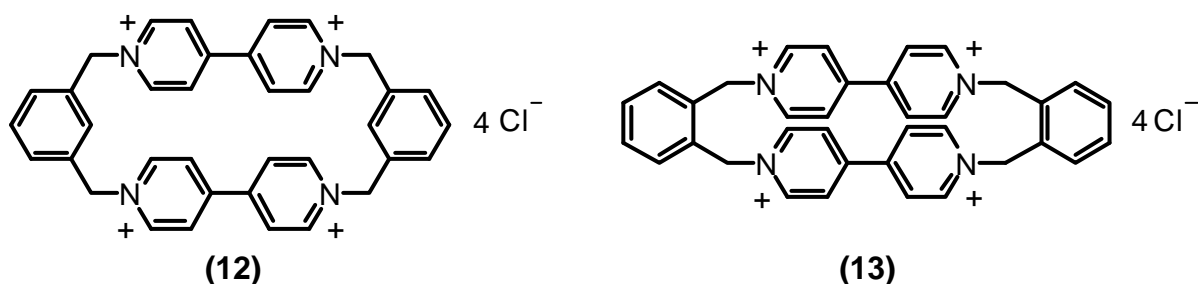
A. Harriman stellt darüber hinaus mit Pulsradiolyse in Gegenwart von Propan-2-ol fest, daß das ortho-verbrückte Bisviologenmolekül **(11)** in zwei unterschiedlichen Konformationen auftreten kann:



**Abbildung 5.** Konformationen von **(11)**.

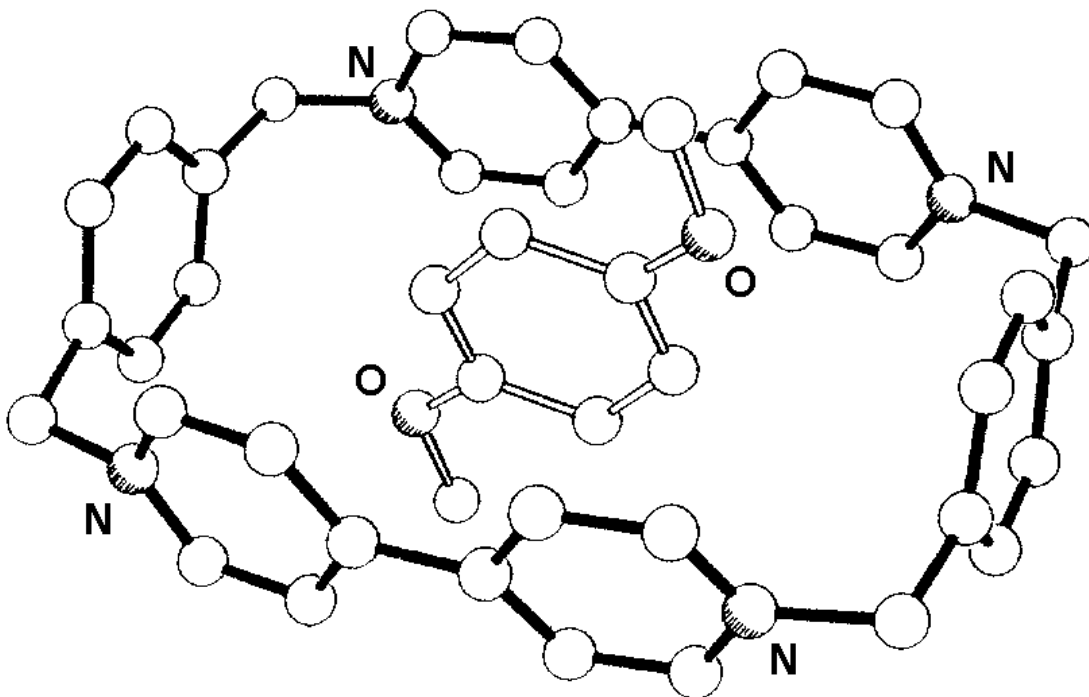
Durch Pulsradiolyse wird die Probe für eine kurze Zeitperiode (50 ns) energiereicher Strahlung ausgesetzt, wobei Propan-2-ol radiolytisch ionisiert wird und dabei ein Elektron an das jeweilige Viologen abgibt. Die Reaktion zwischen den Viologen und Propan-2-ol wird spektroskopisch verfolgt. Nach 5  $\mu\text{s}$  findet man ein Gemisch aus der offenen und geschlossenen Form des **(11)**, 200  $\mu\text{s}$  nach der pulsradiolytischen Reduktion des Viologenmoleküls **(11)** entspricht das UV/VIS-Spektrum dem von **(11)** in geschlossener Konformation. Die Stabilisierung der radikalkationischen Viologeneinheiten ist in der geschlossenen Form stärker als in der offenen.

S. Hünig [23] hat wie A. Harriman mit 1,4-, 1,3- bzw. 1,2-Phenylenbis(methylen) verknüpfte, methylierte oder benzylierte Viologene synthetisiert und den Pimerisationstrend der bisradikalkationischen Stufe untersucht. Auch er fand eine eindeutige Bevorzugung der geschlossenen gegenüber der offenen Form. Außer den offenkettig verknüpften Viologen hat S. Hünig auch cyclisch verknüpfte Cyclophane mit 1,3- **(12)** und/oder 1,2-Phenylenbis(methylen) **(13)** als Brücke (Spacer) synthetisiert. Auch bei diesen Cyclophanen wurde eine Abstandsabhängigkeit der Pimerisation gefunden.



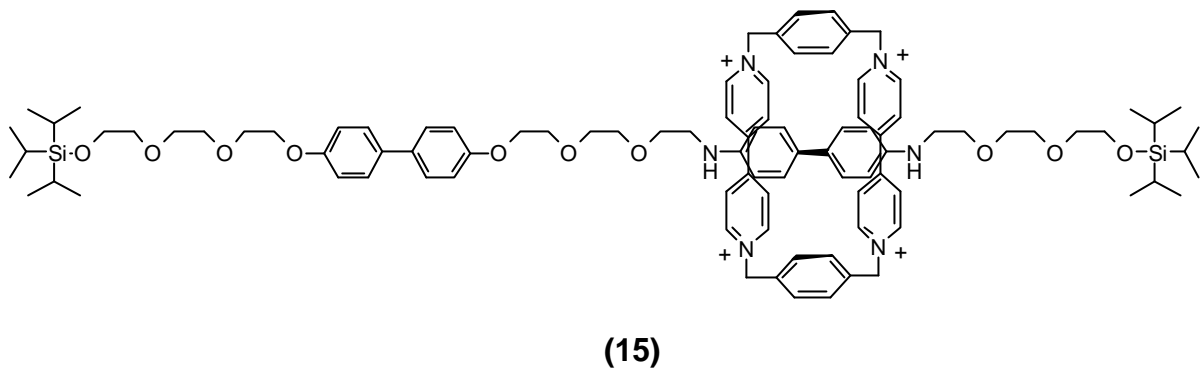
### 1.3 Supramolekulare Systeme

1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium (**3**)-Dikation bildet mit  $\pi$ -Donoren eine Vielzahl von Donor-Akzeptor-Komplexen [24].  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen können benutzt werden,  $\pi$ -elektronenreiche Gastverbindungen in  $\pi$ -elektronenarmen Wirtverbindungen zu binden. J. F. Stoddart und seine Mitarbeiter [25, 26] haben dies am tetrakationischen Cyclophan (**14**)<sup>4+</sup> demonstriert. Der Makrocyclus (**14**), in dem zwei  $\pi$ -elektronenarme 4,4'-Bipyridindium-Einheiten eingebaut sind, kann in seinem starren, rechteckigen Hohlraum unterschiedliche  $\pi$ -elektronenreiche Gastmoleküle, z. B. 1,4-Dimethoxybenzol, binden (Abb. 6) [27].



**Abbildung 6.** Kristallstruktur des Komplexes aus dem tetrakationischen Wirt (**14**) (schwarze Stäbchen) und 1,4-Dimethoxybenzol (weiße Stäbchen) [27].

Die Charge-Transfer-Wechselwirkung ist die Ursache für die charakteristische tieforange Farbe des Komplexes [28]. Verwendet man statt des 1,4-Dimethoxybenzols ein fadenförmiges Gastmolekül, in dem eine Benzidin- und eine 4,4'-Dioxybiphenyleinheit enthalten sind, so erhält man ein sogenanntes [2]Rotaxan.



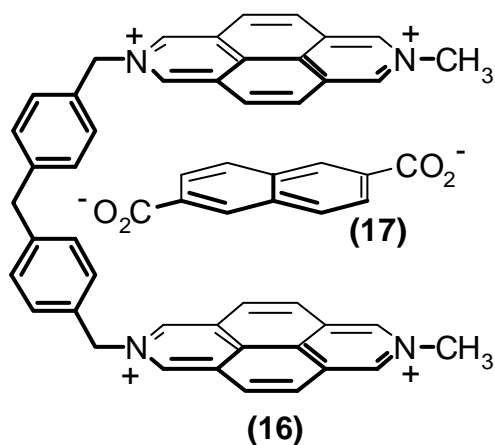
**Abbildung 7.** [2]Rotaxan **(15)**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Gegenionen weggelassen.

**(15)** wird auch als „molecular shuttle“ bezeichnet [29]. Der Begriff impliziert, daß das tetrakationische Cyclophan **(14)** die Möglichkeit hat, zwischen der 4,4'-Dioxybiphenyl- und der Benzidineinheit zu pendeln. Moleküle wie **(15)** können als Grundbausteine für molekulare Funktionseinheiten dienen. Im Falle von **(15)** kann das Pendeln gesteuert werden. Da die Benzidineinheit ein besserer  $\pi$ -Donor als die 4,4'-Dioxybiphenyleinheit ist, ist der Aufenthalt von **(14)** bei der Benzidineinheit energetisch begünstigt. Durch Oxidation des komplexierten Benzidinsegments zum Radikalkation wird dessen  $\pi$ -Donorfähigkeit drastisch vermindert, so daß die 4,4'-Dioxybiphenyleinheit als  $\pi$ -Donor stark an Attraktivität gewinnt. Durch Reduktion pendelt das System wieder in den Ausgangszustand zurück [30] und kann somit wie ein Ein-Aus-Schalter funktionieren [26].

Die beschriebenen supramolekularen Systeme sind dadurch gekennzeichnet, daß die Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -Elektronenakzeptoren und  $\pi$ -Elektronendonoren den Zusammenhalt des tetrakationischen Cyclophans **(14)** und des jeweiligen Gastmoleküls bestimmt. Charakteristisch für die supramolekulare Chemie sind nichtkovalent bindende Wechselwirkungen [31]. Da nichtkovalent bindende Wechselwirkungen energetisch betrachtet im allgemeinen mehrere Größenordnungen schwächer als kovalente Bindungen sind, müssen in den durch Selbstorganisation gebildeten Supramolekülen große Bereiche komplementärer Oberflächen (passende räumliche Ähnlichkeiten) vorhanden sein, um zu stabilen Aggregaten zu gelangen. Die Komplementarität bietet eine wichtige Möglichkeit, schwächere

Einzelwechselwirkungen zu potenzieren. So lassen sich für das molekulare Shuttle (Abb. 7) enthalpische Wechselwirkungen wie  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ( $\pi$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor) und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen C-H bzw. N-H und Sauerstoff, Stickstoff und  $\pi$ -Elektronen heranziehen, aber auch, wie im Falle des Komplexes in Abb. 6, entropische Effekte (z. B. der Chelateffekt). Durch Einführung zusätzlicher ionischer Wechselwirkung kann man die Affinität des Wirtmoleküls erhöhen oder erniedrigen und so ein Gastmolekül gegen ein anderes Gastmolekül austauschen (Abb. 8).

Eine Verstärkung der nichtkovalent bindenden Wechselwirkungen zwischen einem Gastmolekül und dem tetrakationischen Cyclophan **(14)** kann erreicht werden, wenn man an die Stelle der neutralen Gastmoleküle negativ geladene,  $\pi$ -elektronenreiche Donorverbindungen setzt. J.-M. Lehn [32] hat dies am Wirtmolekül 7,7'-Dimethyl-2,2'-[Methylendi-*p*-phenylen(methylen)]bis-2,7-diazapyrentetraium **(16)**-Tetrachlorid und dem Gastmolekül Dinatrium-Naphthalin-2,6-dicarboxylat **(17)** demonstriert. Die dikationischen Untereinheiten von **(16)** besitzen eine flache Struktur, die das planare Gastmolekül **(17)** optimal komplex binden können. So können über die gesamte Fläche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stattfinden, die negativen Ladungen der Carboxylatgruppen von **(17)** befinden sich zwischen den positiven Ladungen der dikationischen Untereinheiten von **(16)**. Das Molekül **(16)** fluoresziert blau. Durch die Komplexbildung mit **(17)** wird die Fluoreszenz gelöscht.

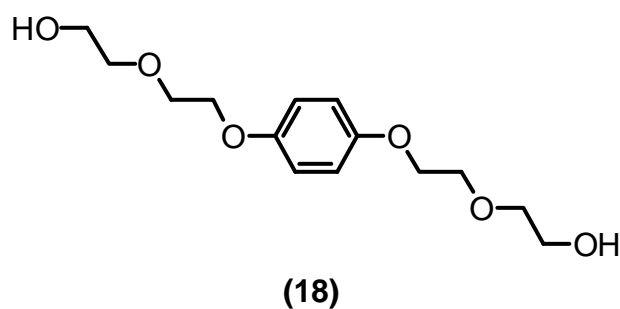


**Abbildung 8.** Darstellung des Komplexes aus **(16)** und **(17)**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Gegenionen weggelassen.

Die obigen Beispiele weisen auf mögliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen hin, die in dem System aus tetrakationischem Cyclophan **(14)** und geeigneten neutralen, radikal-anionischen oder dianionischen Gastmolekülen zur Bildung von Supramolekülen führen können. Für weitergehende Informationen über die supramolekulare Chemie von kationischen Wirtverbindungen des Typs **(14)** und geeigneten Gastmolekülen sei auf folgende Übersichtsartikel [33, 70] und Monographien [34] verwiesen.

## 1.4 Wechselwirkung zwischen Gast- und Wirtmolekülen

Die in den folgenden Kapiteln behandelten Redoxreaktionen werden an Elektrodenoberflächen als elektrochemischer Elektronenquelle durchgeführt. Damit gelingt es, die Redoxchemie unter kontrollierten Bedingungen ablaufen zu lassen. Die bei elektrochemischen Reaktionen auftretenden elektrischen Potentiale und die damit verbundenen Stromdichten lassen sich methodisch mit der Cyclovoltammetrie verfolgen. Um die Meßergebnisse der Cyclovoltammetrie an elektrochemisch aktiven Redoxpartnern deuten zu können, muß man in Betracht ziehen, daß die Redoxpartner für sich oder in gegenseitiger Wechselwirkung elektrochemischen Umsetzungen unterliegen und in weiteren Folgereaktionen komplexe Supramoleküle bilden können. D. K. Smith [35] hat das elektrochemische Verhalten von **(14)** in Gegenwart von Gastmolekülen, wie z. B. **(18)** und **(19)**, untersucht.



In Abhängigkeit vom sterischen Aufbau, von Löslichkeit, Konzentration und Temperatur kann man folgendes Verhalten erwarten:



Das Cyclophan **(14)** ist wegen seiner positiven Ladungen und seines heteroaromatischen Charakters ein  $\pi$ -Elektronenakzeptor und kann deshalb den  $\pi$ -Elektronendonator **(18)** komplex binden. Der Komplex aus **(14)** und **(18)** in Lösungen mit molaren Mischungsverhältnis von 1 zu 200 weist gegenüber nichtkomplexiertem **(14)** eine höhere Elektronendichte auf, so daß eine Verschiebung des ersten Reduktionspotentials von **(14)** um  $\Delta E_{1/2}^I = 56$  mV zu einem negativeren Wert folgt.

Die Reduktion von **(14)** setzt die Akzeptorstärke herab und führt zu einer Schwächung der anziehenden Wechselwirkungen zwischen Elektronenakzeptor **(14)** und -donor **(18)**. Das bedeutet, daß die Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials von **(14)** geringer ist oder sogar nicht auftritt. Die Verschiebung tritt insbesondere dann nicht auf, wenn die attraktive Bindung zwischen dem Elektronenakzeptor und -donor durch die Reduktion von **(14)** aufgehoben wurde und der Komplex zerfällt [36].

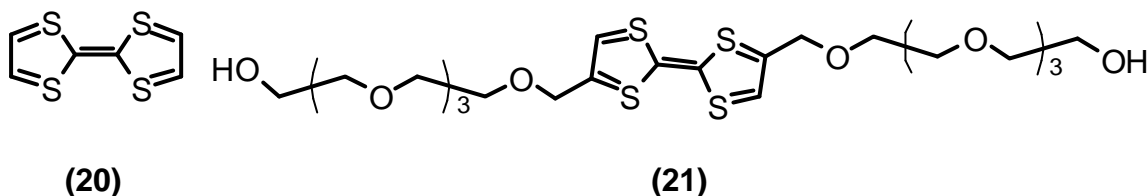
Eine Mischung aus **(14)** und **(19)** im molaren Mischungsverhältnis von ebenfalls 1 zu 200 führt jedoch zu einer Verschiebung des ersten Reduktionspotentials von **(14)** zu einem um  $\Delta E_{1/2}^I = 30$  mV positiveren Wert. Durch die Reduktion von tetrakationischem **(14)** zum Bisradikalkation wird der Akzeptorcharakter geschwächt bzw. die Elektronendichte erhöht. Es kommt zur Bildung eines Komplexes zwischen **(14)** und **(19)**. Durch diese Komplexbildung wird die Konzentration von nichtkomplexiertem, bisradikalkationischem **(14)** erniedrigt, so daß das potentialabhängige Gleichgewicht der Reduktion von **(14)** gestört wird. Entsprechend der Nernst'schen Gleichung [37 b]):

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R}$$

erfolgt eine positive Potentialverschiebung, wobei  $C_o$  und  $C_R$  die Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies,  $E^{0'}$  das formale Potential und  $n$  die Zahl der übertragenen Elektronen sind.

Bei weiterer Reduktion von **(14)** in Gegenwart von **(19)** kommt es zu einer Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials von **(14)** um  $\Delta E_{1/2}^{II} = 19$  mV zu negativerem Wert. Die Ursache für diese Verschiebung ist die gleiche wie im Falle des Donor/Akzeptorpaares **(14)** und **(18)**.

V. Balzani, J. F. Stoddart und M. Venturi [38] haben für eine Mischung von **(14)** und **(20)** bzw. **(21)** ebenfalls eine Verschiebung des ersten Reduktionspotentials um  $\Delta E_{1/2}^1 = -50 \text{ mV}$  gefunden. Die bei **(21)** zusätzlichen Tetraglykolyseitenketten am Tetrathiofulvalengerüst spielen keine Rolle als zusätzliche Stabilisatoren des Komplexes [36].



D. K. Smith [35] hat auch **(9)**-4  $\text{PF}_6^-$  als Wirtmolekül eingesetzt. Es wurde in Gegenwart des Gastmoleküls **(18)** eine Verschiebung des ersten Reduktionspotentials von **(9)**-4  $\text{PF}_6^-$  um  $\Delta E_{1/2}^1 = -10 \text{ mV}$  gefunden. Andere neutrale, elektronenreiche Gastmoleküle, die keine Glykolyseitenketten besitzen, haben keine Verschiebungen größer als  $\Delta E_{1/2}^1 = -5 \text{ mV}$  mit **(9)**-4  $\text{PF}_6^-$  hervorgerufen. Laut D. K. Smith [35] spielen die Glykolyseitenketten bei der Stabilisierung des Komplexes aus **(9)** und **(18)** sehr wohl eine Rolle.

Eine wichtige Methode zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül bietet die UV/VIS-Spektroskopie. Die oben beschriebenen Komplexe aus dem Elektronenakzeptor **(14)** und den Elektronendonoren **(18)**, **(20)** und **(21)** zeigen im Absorptionsspektrum eine Charge-Transfer-Bande. Im Falle von **(14)** und **(18)** liegt die Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$  [36] und im Falle von **(14)** und **(21)** bei  $785 \text{ nm}$  [39]. Die Charge-Transfer-Banden der Komplexe aus der Wirtverbindung **(14)** und einem neutralen, elektronenreichen Gastmolekül liegen immer bei längeren Wellenlängen als die Absorptionen, die den Einzelmolekülen zuzuordnen sind.

## 1.5 Konzept dieser Arbeit

In Kap. 1.3 werden supramolekulare Komplexe beschrieben, die in Lösung durch attraktive  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastverbindungen entstehen. Die Komplexbildung wird durch weitere nichtkovalent bindende Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen und entropische Effekte (Chelateffekt) begünstigt. Auf diese Weise konnte J. F. Stoddart [70] zahlreiche supramolekulare Komplexe synthetisieren, die sich den Verbindungsklassen der Catenane, Rotaxane (siehe Abb. 7) und Pseudorotaxane (siehe Abb. 6) zuordnen lassen. Pseudorotaxane gehören zu den interessantesten Verbindungen, denn sie können reversibel in einen ringförmigen Wirt und einen ungebundenen Gast dissoziieren und wieder assoziieren. Dieser Prozeß läßt sich elektrochemisch steuern. J. F. Stoddart hat auf diese Weise einfache künstliche „molekulare Maschinen“ entworfen und hergestellt [70]. All diesen Verbindungen, die als molekulare Maschinen entworfen wurden, ist jedoch gemeinsam, daß durch die externe Steuerung die nichtkovalent bindenden Kräfte, die den zunächst vorliegenden supramolekularen Komplex zusammenhalten, abgeschwächt werden.

Für potentielle zukünftige Anwendungen dieser Verbindungsklassen wäre es aber interessant, nichtkovalent bindende Kräfte zwischen Wirt- und Gastverbindungen in-situ zu erzeugen und elektrochemisch gleichsam ein- und auszuschalten. In einem solchen System sollte die Erhöhung der Elektronendonorstärke eines potentiellen Gastmoleküls durch eine elektrochemisch erzeugte negative Ladung zu einer deutlichen Zunahme der Bindungsstärke zum tetrakationischen Cyclophan (**14**) und analoger Derivate führen. Die Annahme wird durch den supramolekularen Komplex in Abb. 8 von J.-M. Lehn [32] (Kap. 1.3) unterstützt. Eine derartige Stabilisierung der supramolekularen Struktur könnte es dann erlauben, in einem zweiten Schritt auch die tetrakationische Wirtverbindung zu reduzieren, wobei die Wechselwirkungen einer radikal-anionischen Gastverbindung mit der bisradikalkationischen Wirtverbindung von besonderem Interesse wäre.

## 1.6 Aufgabenstellung

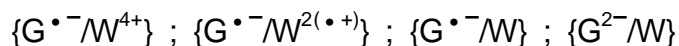
Basierend auf obigem Konzept sollen in dieser Arbeit Wirtverbindungen wie das Cyclophan (**14**) und analoge Verbindungen sowie potentielle Gastverbindungen in Lösung vermischt werden, die als solche nicht zur Komplexbildung fähig sind. Erst die Reduktion an der Elektrodenoberfläche initiiert die Komplexbildung.

Die Wechselwirkungen zwischen dem starren tetrakationischen und bisradikal-kationischen Cyclophan bzw. analogen Wirtverbindungen und dem radikal-anionischen und dianionischen Gastmolekül sollen dabei mit Hilfe von elektrochemischen und spektroelektrochemischen Methoden untersucht werden.

Als kleine Gastmoleküle (Komplexbildner), die sich zu Radikalanionen und Dianionen reduzieren und so als Elektronendonator in den Hohlraum des Elektronenakzeptors einlagern lassen, eignen sich Chinone, Chinodimethane und Dicyanochinondiimine, aber auch heterocyclische Verbindungen. Die Chinone sollten eine analoge räumliche Struktur zu 1,4-Dimethoxybenzol besitzen, von dem bekannt ist, daß es sich als sehr gut assoziierendes, neutrales Gastmoleküle in (**14**) einlagert [36].

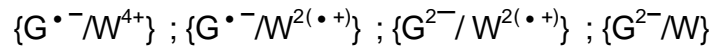
Um verschiedene Wechselwirkungen zwischen Gast- und Wirtverbindungen zu studieren, müssen deren elektrochemische Stabilitätsbereiche passend überlappen. Abb. 9 stellt exemplarisch dar, wie Gastmoleküle (G) anhand ihrer literaturbekannten Reduktionspotentiale relativ zu den Reduktionspotentialen einer bestimmten, tetrakationischen Wirtverbindung ( $W^{4+}$ ) in vier verschiedene Typen eingeteilt werden können.

Typ 1: Für Gastmoleküle diesen Typs erstreckt sich der Stabilitätsbereich des Radikal-anions ( $G^{\bullet-}$ ) über den gesamten Existenzbereich des tetrakationischen ( $W^{4+}$ ), bisradikal-kationischen ( $W^{2(\bullet+)}$ ) und neutralen (W). Damit ist die Untersuchung folgender Wechselwirkungen möglich:

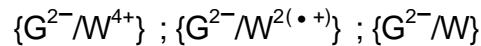


Typ 2: Diese Gastmoleküle können bis zum Dianion reduziert werden, bevor das Wirtmolekül zum Neutralzustand reduziert wird. Damit kann auch die Wechselwirkung des dianionischen Gastmoleküls mit dem bisradikal-

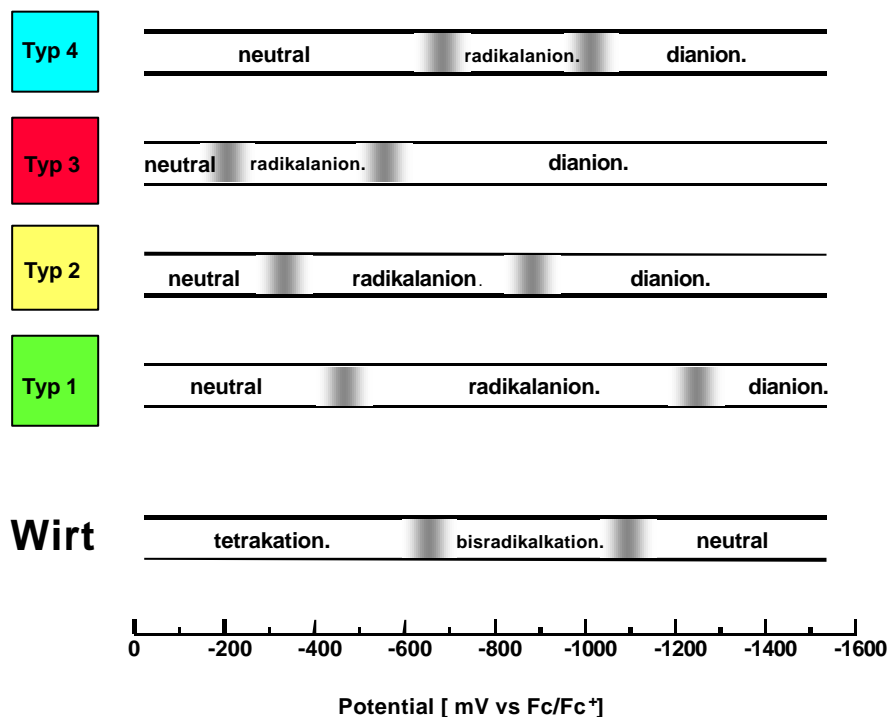
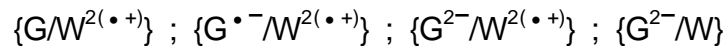
kationischen Wirtmolekül studiert werden. Im einzelnen sollte die Untersuchung folgender Wechselwirkungen möglich sein:



Typ 3: Für diesen extrem leicht reduzierbaren Typ von Gastmolekül erfolgt bereits die Reduktion zum Dianion, bevor das Wirtmolekül Elektronen aufnimmt, womit die Untersuchungen folgender Wechselwirkungen ermöglicht wird:

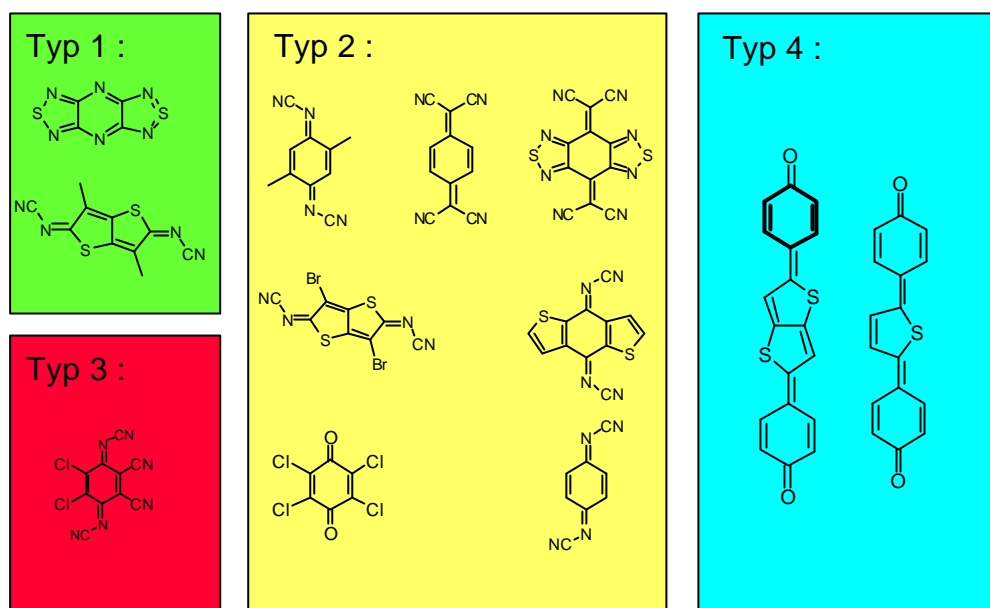


Typ 4: Diese Gastmoleküle besitzen einen Stabilitätsbereich für das Radikalanion, der innerhalb dem des Wirtmoleküls liegt. Es werden Untersuchungen folgender Wechselwirkungen ermöglicht:



**Abbildung 9.** Schematische Darstellung der Stabilitätsbereiche verschiedener Typen von Gastmolekülen bzgl. eines Wirtmoleküls.

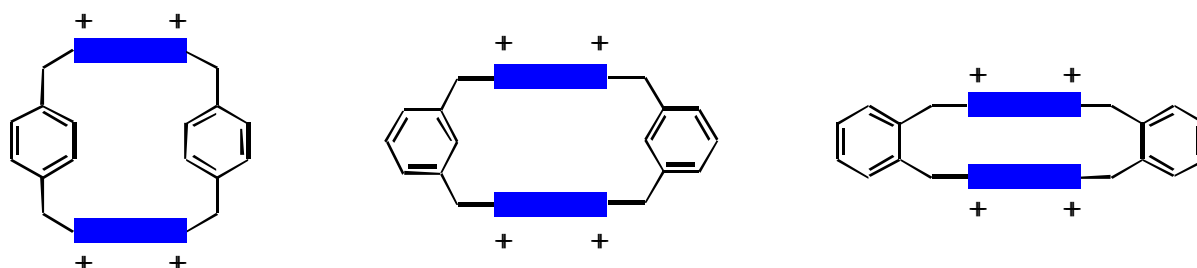
Abb. 10 enthält einige Beispiele, die für die in Abb. 9 genannten Typen ins Auge gefaßt wurden.



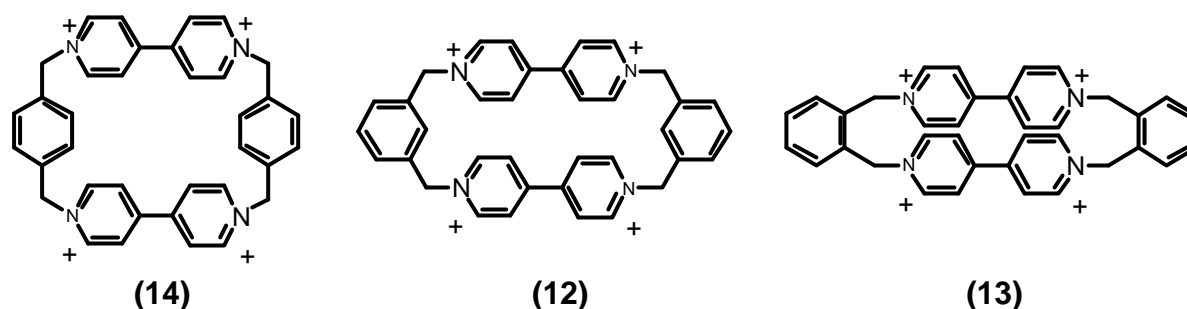
**Abbildung 10.** Beispiele verschiedener Chinone der Typen 1 bis 4.

Neben der Variation der Gastmoleküle ist auch eine Modifizierung der Wirtmoleküle in sterischer und in potentialbestimmter Richtung beabsichtigt.

Die sterische Modifizierung verändert in erster Linie den Raum zur Aufnahme des Gastes. Durch Verwendung starrer para-, meta- und ortho-Spacermoleküle können die beiden elektroaktiven Untereinheiten verschieden nah zueinander gebracht werden, entsprechend der folgenden homologen Reihe:



S. Hünig [23] und J. F. Stoddart [38] haben dies bereits auf der Basis des 4,4'-Bipyridindiiumsystems für (14), (12) und (13) beschrieben.

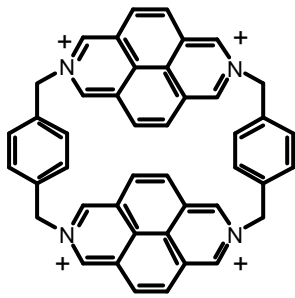


Die andere Möglichkeit besteht in der Variation des Redoxverhaltens. Bei Verwendung von Abkömmlingen des N,N'-disubstituierten-4,4'-bipyridindiiums verändert sich die Zuordnung der einzelnen Beispielverbindungen (Abb. 10) zu den vier verschiedenen Typen in Abb. 9, so daß neue Auswahlmöglichkeiten entstehen.

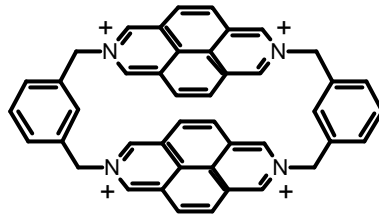
	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$\Delta E_{1/2}^{I,II}$	Lit.
	-0.83	-1.24	0.41	[8]
	-0.77	-1.26	0.49	[43]
	-1.03	-1.19	0.16	[44]

**Tabelle 2.** Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{I,II}$  (V vs  $Fc/Fc^+$ ) und Reduktionspotentialabstand  $\Delta E_{1/2}^{I,II}$  der methylierten Grundkörper der Wirtmoleküle. 0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril; die Potentialangaben der Literatur wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das Bezugspotential von  $Fc/Fc^+$  umgerechnet.

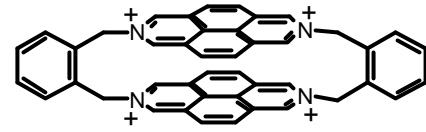
Das planare  $\pi$ -System des 2,7-Diazapyrendiiums führt zu einer Vergrößerung des Reduktionspotentialabstandes (Tab. 2), da das Radikalkation über das gesamte  $\pi$ -System mesomeriestabilisiert wird. Bei dem 4,4'-Bipyridindiiumsystem kann durch die zentrale, frei drehbare Bindung die Mesomeriestabilisierung des Radikalkations je nach Torsionwinkel der beiden Pyridiniumringen (Kap. 1.1) auf einen Pyridiniumring beschränkt bleiben oder auf das gesamte 4,4'-Bipyridindiiumsystem ausgedehnt sein.



(22)



(23)

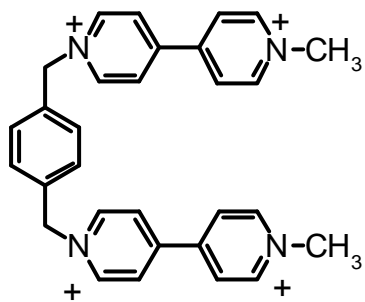


(24)

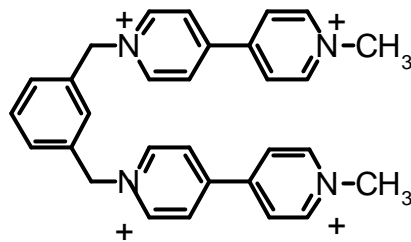
(14), (12), (13) und (22) sind in der Literatur bekannt, wobei (22) allerdings nur als Teil eines [2]Catenans vorliegt [45], nicht als freies Molekül. Bei der Synthese sollen die in der Literatur bekannten Methoden [36, 46] auf (22) bis (24) angewendet werden.

Offenkettige, tetrakationische Wirtmoleküle werden in die Aufgabenstellung einbezogen, weil sie aufgrund ihrer sterischen Gegebenheiten elektronenreiche Gastmoleküle pinzettenförmig umschließen können [32]. Die endständigen Stickstoffatome werden durch verschiedene Substituenten (Methyl oder Benzyl) quaternisiert. C. L. Bird und A. T. Kuhn [6] beschreiben Effekte der 1,1'-Substituenten auf die Löslichkeit des Radikalkations und die Reversibilität der Reduktion der beiden Reduktionsschritte des 4,4'-Bipyridindiums in wässrigem Elektrolyt. Handelt es sich bei den 1,1'-Substituenten um Benzylgruppen, so kommt es während der Reduktion zu einer Filmbildung auf der Elektrode. Dagegen sind mit Methylgruppen substituierte, offenkettige Moleküle in wässrigem Elektrolyt gut löslich. In organischen Lösemitteln sind jedoch alle Moleküle, ob offenkettig oder cyclisch, als Hexa(fluorophosphat)-Salze gut löslich. Trotzdem soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob eine Auswirkung der 1,1'-Substituenten in Gegenwart eines ionischen oder radikalischen Gastmoleküls auf das Redoxpotential, die Reversibilität der Reduktion oder sogar auf Aggregationen von offenkettigen Wirt- mit Gastmolekülen bestehen. Die Synthese der Verbindungen (9), (10) und (11) ist literaturbekannt [23], so daß die Synthesen der übrigen Verbindungen dem Literaturbeispiel folgen können.

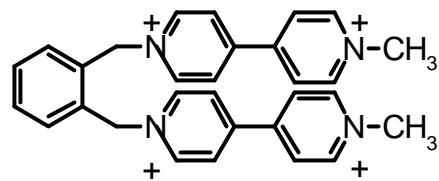




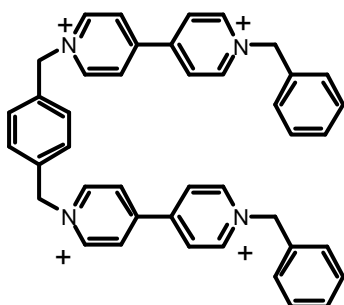
(9)



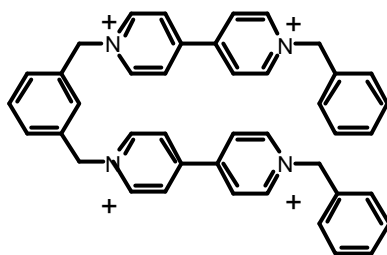
(10)



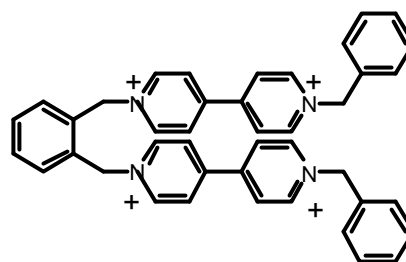
(11)



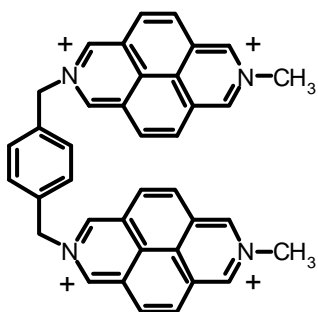
(25)



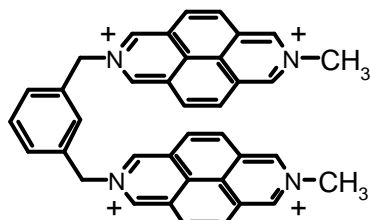
(26)



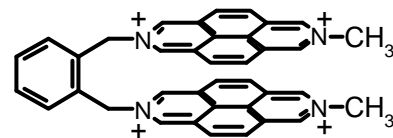
(27)



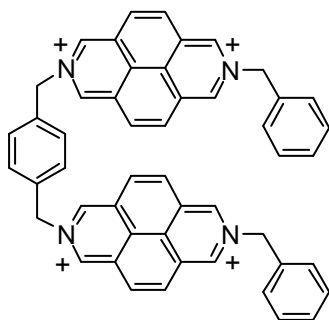
(28)



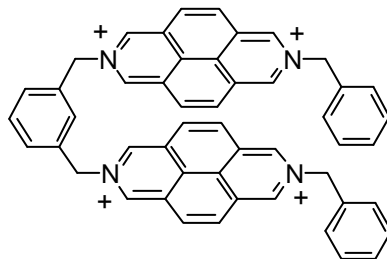
(29)



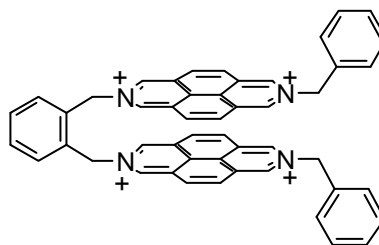
(30)



(31)



(32)



(33)

Für die elektrochemische Initiierung der Komplexbildung steht eine elektrochemische Zelle [40] zur Verfügung, in der eine kontrollierte Reaktion durch Potentialeinstellung möglich ist. Initiierung sowie Erkennung von redoxabhängigen Wechselwirkungsphänomenen lassen sich durch die Cyclovoltammetrie bewerkstelligen. In einer zweiten speziellen elektrochemischen Zelle mit spektroskopischer Kontrolle (UV/VIS/NIR-Spektroskopie) [41] kann verfolgt werden, ob die in-situ erzeugten Komplexbildner (Radikalanionen) stabile Komplexe bilden können. Die sog. Spektroelektrochemie erlaubt es, spektrale Veränderungen während eines elektrochemisch induzierten Redoxprozesses unter aprotischen und anaeroben Bedingungen zu untersuchen und Unterschiede im Absorptionsspektrum, z.B. der elektrochemisch erzeugten geladenen Gäste in An- bzw. Abwesenheit der Wirtverbindungen, unmittelbar zu detektieren.

Wegen des doppelten Nutzens der elektrochemischen Verfahren – einerseits als Auslöser, um supramolekulare Wechselwirkungen herbeizuführen und zu steuern, und andererseits Veränderungen zu verfolgen und zu messen – ist die Elektrochemie zweifellos einer der wichtigsten Methoden der supramolekularen Chemie [42].

## 1.7 Nomenklatur

Alle cyclisch verknüpften aromatischen Verbindungen können einer eindeutigen und systematischen Bezeichnung und Bezifferung nach dem IUPAC-System zugeordnet werden.

In der Literatur werden drei verschiedene Nomenklaturen zur Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten cyclischen Wirtverbindungen angewendet:

1. F. Vögtle [43, 44] und Th. Kaufmann [47] haben für diese Verbindungsklasse eine eigene Nomenklatur entwickelt und eingeführt, nämlich die Nomenklatur der Phane.
2. S. Hünig [23] benutzt die Nomenklatur der Heterocyclen auf der Basis des korrespondierenden monocyclischen Kohlenwasserstoffs.
3. J. F. Stoddart [36] verwendet die gleiche Nomenklatur wie S. Hünig, aber auf der Basis des multicyclischen korrespondierenden Kohlenwasserstoffs.

Die so gebildeten Namen sind jedoch lang, schwerfällig und unübersichtlich. Aus ihnen lassen sich auf einen Blick die zugrundeliegenden Strukturen nicht erkennen. Deshalb werden im Folgenden die einzelnen Wirtverbindungen zur besseren Übersichtlichkeit mit noch einfacheren Namen benannt. Dieses nur für diese Arbeit gültige Namenssystem hält sich dabei an prägnante Strukturmerkmale.

1. Alle geschlossenen Wirtverbindungen werden aufgrund ihres schachtelartigen Aussehens und ihrer Funktion als Wirtverbindung als Schachtel bzw. **Box** bezeichnet.
2. Alle halboffenen Wirtverbindungen werden wegen ihres pinzettenartigen Aussehens und der einer Pinzette ähnlichen Funktion als Pinzette bzw. abgekürzt **Pinz** bezeichnet.
3. Alle Wirtverbindungen besitzen nur drei verschiedene Spacerstrukturen: 1,4-Phenylenbis(methylen), 1,3-Phenylenbis(methylen) und 1,2-Phenylenbis(methylen). Deshalb werden die Wirtverbindungen nur noch kurz als **para-**, **meta-** oder **ortho-Box** bzw. **para-**, **meta-** oder **ortho-Pinz** bezeichnet.
4. Die elektrochemisch aktiven Untereinheiten der Wirtverbindungen erhalten jeweils eine abkürzende Bezeichnung, die für die jeweilige charakteristische Struktur typisch ist:  
4,4'-Bipyridindium = **bipyr**  
2,7-Diazapyrendium = **diazapyr**
5. Die Pinzetten sind unterteilt in benzylierte und methylierte Verbindungen und erhalten je nach Art das Anhangskürzel **Benz** bzw. **Me** .

## 2 Synthesen

### 2.1 Wirtverbindungen

#### 2.1.1 Allgemeine Anmerkungen zur Synthese der cyclischen und offenkettigen Wirtverbindungen

##### 2.1.1.1 Wahl der Reaktionsbedingungen

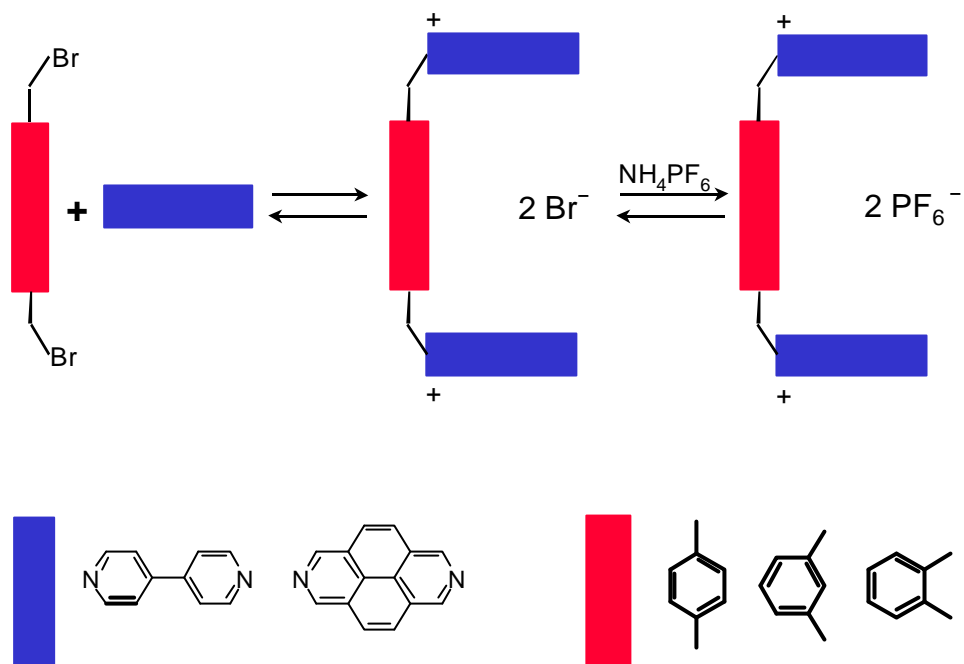
Die Umsetzung von 4,4'-Bipyridin und 2,7-Diazapyren mit Bis(halogenmethyl)benzol (Spacer) zu Makrocyclen wird in zwei Schritten durchgeführt. Die N-Alkylierung von Pyridin gelingt schon bei Raumtemperatur und darunter. Im Falle von 4,4'-Bipyridin und 2,7-Diazapyren, die strukturell wie 4-akzeptorsubstituiertes Pyridin einzuordnen sind, sind drastische Reaktionsbedingungen nötig.

Um eine hohe Ausbeute zu erzielen, ist für jede Stufe die Wahl des Lösemittels, der Reaktionstemperatur und der Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner entscheidend.

Das Lösemittel muß so gewählt werden, daß es zum einen die  $S_N2$ -Reaktion begünstigt und zum anderen eine einfache Isolierung des Produktes ermöglicht (z.B. durch Niederschlagsbildung während der Reaktion). Schließlich ist die richtige Wahl der Ausgangskonzentration der Reaktionspartner, vor allem beim Ringschluß, wichtig.

Der Grundkörper des Bis(brommethyl)benzol, nämlich Phenylenbis(methylen), soll in der weiteren Arbeit kurz Spacer genannt werden. Bei der Dibromverbindung des Spacers handelt es sich deshalb um Bis(brommethyl)benzol.

### 2.1.1.2 Reaktionsbedingungen zur Darstellung der dikationischen Vorstufen



**Abbildung 12.** Schematische Darstellung der Synthese der dikationischen Vorstufen.

Abb. 12 zeigt schematisch die Umsetzung der Dibromverbindung der Spacer mit 4,4'-Bipyridin und 2,7-Diazapyren zu den dikationischen Vorstufen.

Um Nebenprodukte (Oligomere, Polymere) weitgehend zu vermeiden, muß die nukleophile Komponente in 2-3 molarem Überschuß eingesetzt werden. Man legt den Heterocyclus vor und tropft in der Siedehitze die Dibromverbindung des Spacers unter guter Durchmischung langsam zu. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch die geringe Löslichkeit des Produktes auf die gewünschte Seite verschoben.

Für Alkylierungen haben sich aprotische, polare Solventien bewährt. Als bestes Lösemittel erwies sich Acetonitril. Chloroform oder Dichlormethan verbieten sich, da sie die Ausbeute an Dikation drastisch verringern. In diesen Lösemitteln besitzt die kationische Zwischenstufe praktisch keine Löslichkeit, so daß die Bildung der dikationischen Vorstufen gehemmt ist bzw. unterbunden wird.

### 2.1.1.3 Optimierte Aufarbeitung und Reinigung

Zur Isolierung der dikationischen Vorstufen genügen laut Literatur [23, 36] die üblichen Methoden (Absaugen, Waschen). Auf derartig einfache Weise lassen sich jedoch bei 2,7-Diazapyrendiium-Salzen, also Salze die kein 4,4'-Bipyridindium enthalten, die Ausgangsverbindungen nicht vollständig entfernen. Deshalb werden folgende zusätzliche Reinigungsschritte durchgeführt.

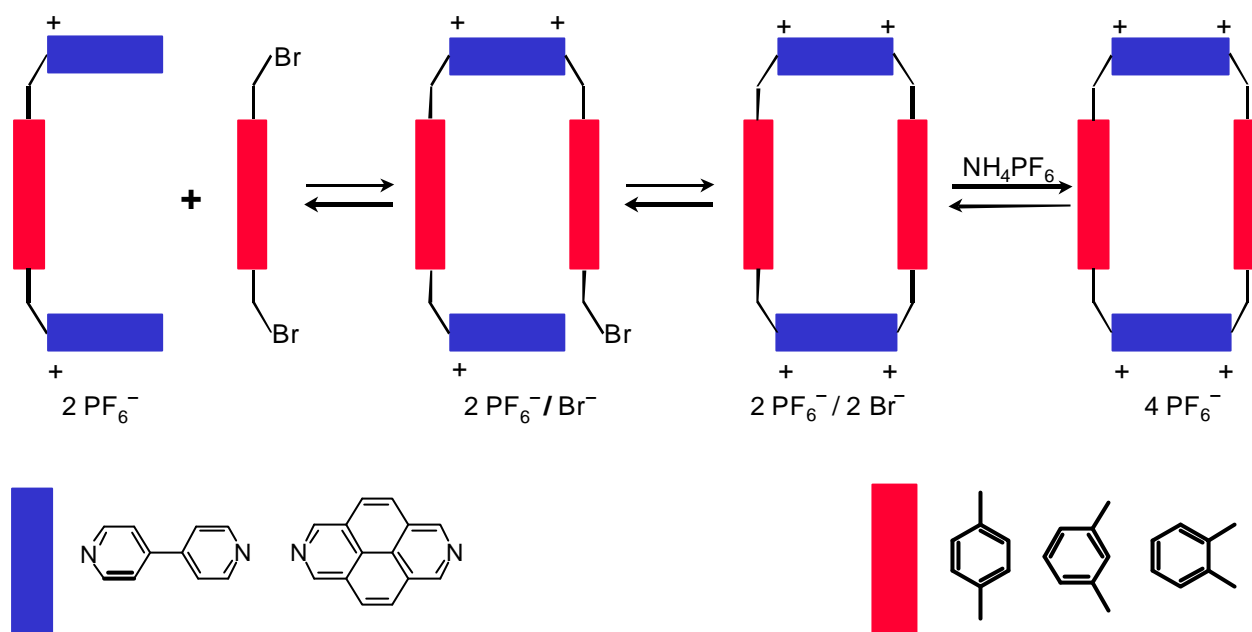
1. Der abfiltrierte Feststoff wird in Wasser aufgenommen und mit Chloroform extrahiert, um weitere Anteile der Ausgangsverbindungen zu entfernen. Dies ist außerdem notwendig, damit der folgende Schritt erfolgreich verläuft.

2. Die vollständige Trennung des in Wasser gelösten Produktes von den Edukten erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel. Als Fließmittel wird ein Gemisch aus Aceton/Methanol/1.5 m wäßrigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Volumenverhältnis von 5/1/4 verwendet [48].

3. Aceton und Methanol werden im Rotationsverdampfer unter Vakuum entfernt, durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat wird das Produkt in ein wasserunlösliches Salz überführt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

4. Im Falle eines unfiltrierbaren Niederschlags wird die Suspension mit Nitromethan extrahiert. Von Nachteil ist hierbei, daß Wasser mit Nitromethan in geringem Maße mischbar ist, so daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Extraktionsmittel enthalten ist. Deshalb muß die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen wird die organische Phase eingeengt.

### 2.1.1.4 Reaktionsbedingungen zur Darstellung der cyclischen Wirtverbindung

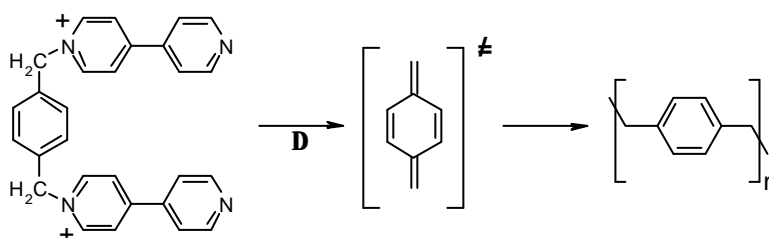


**Abbildung 13.** Schematische Darstellung der Synthese der makrocyclischen Wirtverbindungen.

Die Umsetzung der Dikationen mit der Dibromverbindung des Spacers verläuft über ein trikationisches Zwischenprodukt [49] zum Makrocyclus.

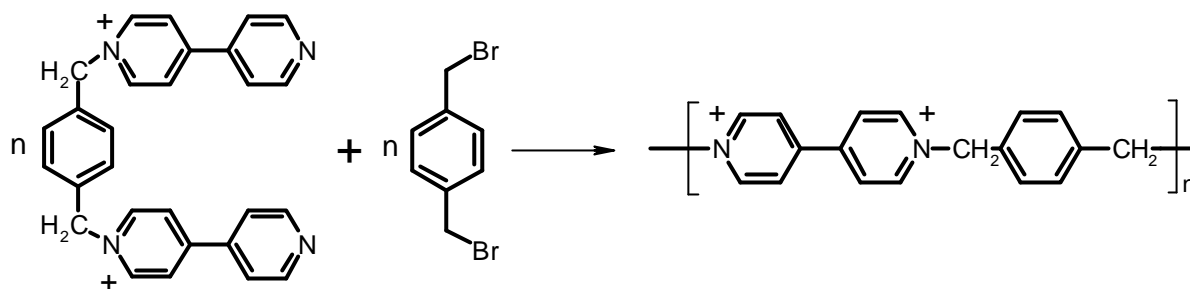
Bis(brommethyl)benzol wird in geringem Überschuß (1.1 Mol je Mol Dikation) eingesetzt. Es können allerdings ausbeutevermindernde Konkurrenzreaktionen ablaufen:

1. Polymerisation der Spacer analog zu Gilch [50] oder nach folgendem Reaktionsschema:



Diese Reaktion kann vermieden werden, wenn unter kinetischer Kontrolle bei Raumtemperatur gearbeitet wird.

## 2. Polymerisierung und Oligomerisierung der dikationischen Vorstufe [51].



Beide Reaktionen werden durch die Wahl eines geeigneten Lösemittels unterdrückt.

### 3. Cyclisierung zum Makrocyclus.

Als optimales Lösemittel wird Acetonitril verwendet, aus dem der Makrocyclus, aber auch die polymeren und oligomeren Nebenprodukte ausfallen. Die Niederschlagsbildung verschiebt das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite.

Um trotzdem die maximale Ausbeute von ca. 30 % zu erzielen, muß die Reaktionsdauer auf ca. 14 Tage verlängert werden.

Bei der Cyclisierung zu den Makrocyclusen bringt das üblicherweise angewendete Ziegler-Verdünnungsprinzip keinen Nutzen, da sich die Ausbeuten nicht erhöhen lässt [52].

#### 2.1.1.5 Optimierte Aufarbeitung und Reinigung

Laut Literatur [36, 39] wird das Produktgemisch an Kieselgel mit einem organisch-wässrigen Fließmittel (Methanol / 2 m wässrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung im Volumenverhältnis von 3/2) chromatographiert. Oligomere und polymere Produkte ( $R_f < 0.1$ ) lassen sich auf diese Weise abtrennen. Nachteil dieser Methode ist der ebenfalls kleine  $R_f$ -Wert (ca. 0.3) der cyclischen Wirtverbindungen, so daß ein hoher zeitlicher und experimenteller Aufwand erforderlich ist.

Wesentlich einfacher ist die fraktionierte Umfällung durch Eintropfen von Chloroform bis zur ersten Trübung in eine konzentrierte Lösung des Produktgemisches in Acetonitril. Diese Methode nutzt die unterschiedliche Löslichkeit der Produkte in dem Lösemittelgemisch aus Acetonitril/Chloroform. Im folgenden fällt der Makrocyclus rein

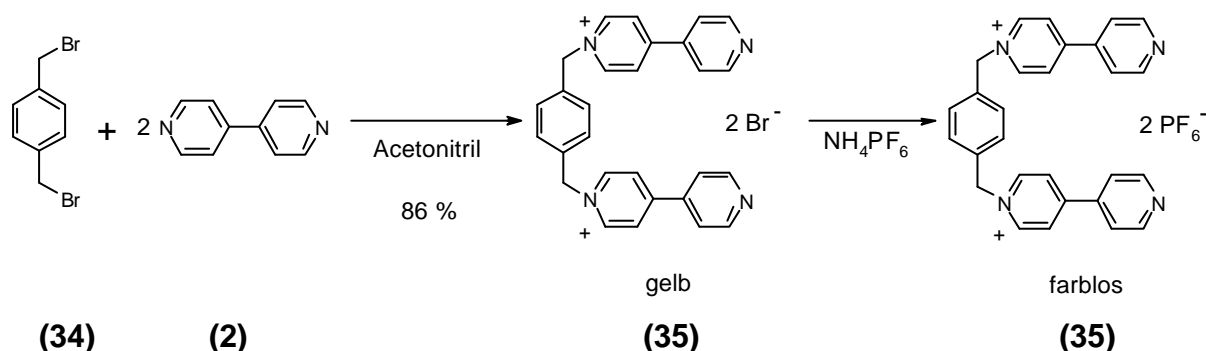


aus und wird abfiltriert. Durch dieses Verfahren erhöht sich die Ausbeute um ca. 10 % gegenüber der Literatur [36].

### 2.1.2 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen

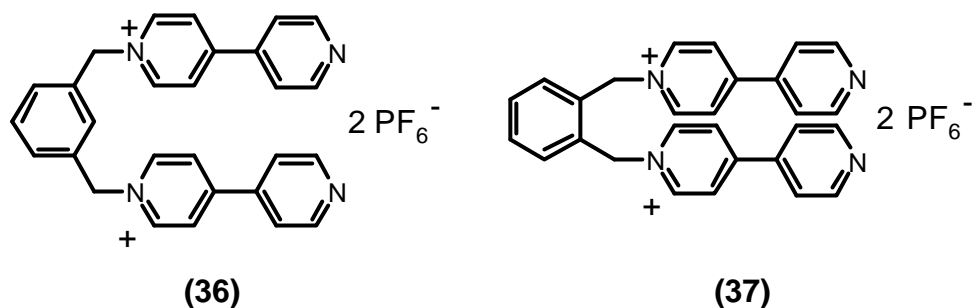
Die Synthese der Cyclophane geht vom käuflichen 4,4'-Bipyridin (**2**) aus.

Dies wird im ersten Schritt mit der jeweiligen Dibromverbindung des Spacers in Acetonitril mit 86 % Ausbeute bei para- und meta-Spacern und mit 67 % Ausbeute bei ortho-Spacern zu den Vorstufen para- (**35**), meta- (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) umgesetzt. In allen Fällen erhält man einen gelben Feststoff. Die Produkte werden chromatographisch gereinigt. Es wird als erstes nichtumgesetztes 4,4'-Bipyridin eluiert. Die zweite Fraktion enthält das blau fluoreszierende Produkt. Nach dem Anionenaustausch fällt das  $\text{PF}_6^-$ -Salz farblos an. Fraktioniertes Umfällen führt in allen Fällen zu amorphen Pulvern.

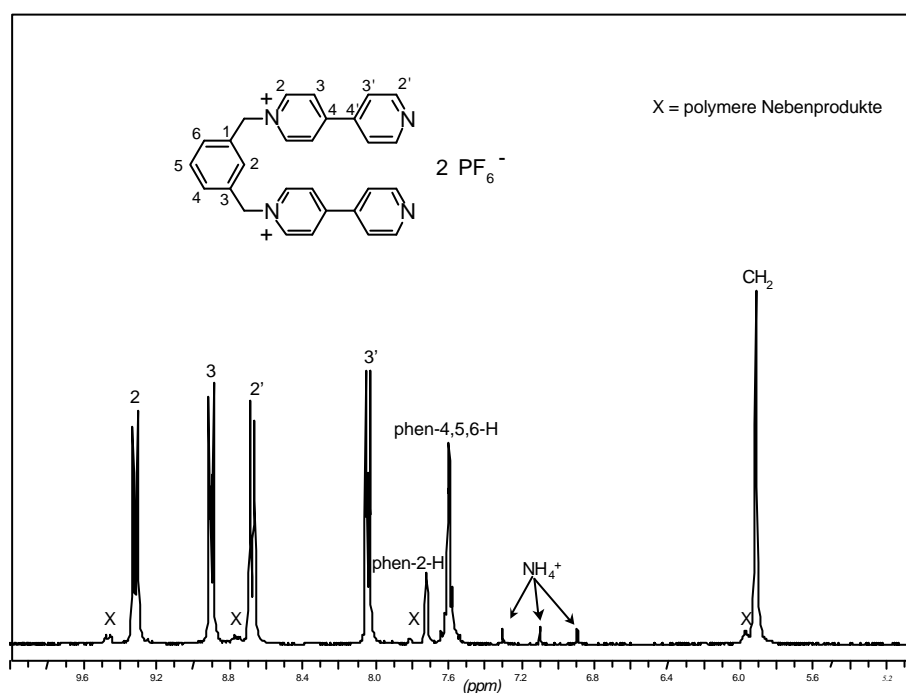


**Abbildung 14.** Reaktionsschema zur Darstellung der Vorstufe para-Bipyr (**35**).

Die Darstellung der Vorstufen meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) mit den entsprechenden Dibromverbindungen des Spacers verläuft analog obigem Reaktionsschema.



Physikalische Charakterisierungen:



**Abbildung 15.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO) des meta-Bipyr (**36**).

Abb. 15 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des meta-Bipyr (**36**). Da 4,4'-Bipyridin unsymmetrisch substituiert ist, findet man vier Dubletts für die vier Protonensorten.

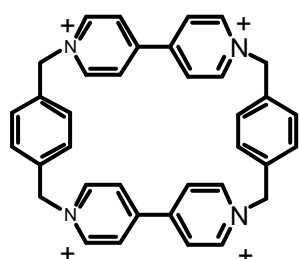
Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Struktur.

Die IR-Spektren von para-Bipyr (**35**), meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) zeigen bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  und  $1609\text{ cm}^{-1}$  zwei Absorptionsbanden, die sich der C=N-Valenzschwingung des Pyridiniums bzw. Pyridinrings zuordnen lassen. Die Bande für das Substitutionsmuster der Spacer wird durch die Bande der Valenzschwingung des  $\text{PF}_6^-$ -Anions verdeckt. Deshalb lassen sich die Vorstufen para-Bipyr (**35**), meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) IR-spektroskopisch nicht nachweisen.

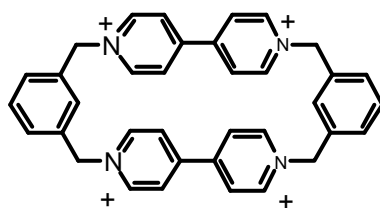
UV/VIS-Spektren geben keine Strukturinformation; es sei erwähnt, daß die drei Verbindungen para-Bipyr (**35**), meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) in Acetonitril die gleichen Spektren zeigen.

Aus den Dünnschichtchromatogrammen aller drei Vorstufen para-Bipyr (**35**), meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) erhält man den gleichen  $R_f$ -Wert von 0.33. Der  $R_f$ -Wert wird von der Ionenstärke und nicht von der Struktur bestimmt.

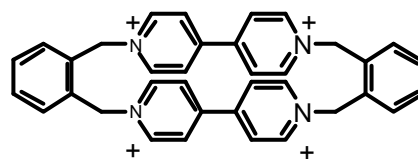
Die Vorstufen para-Bipyr (**35**), meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) dienen im zweiten Schritt zur Synthese der Cyclophane para-Box-Bipyr (**14**), meta-Box-Bipyr (**12**) und ortho-Box-Bipyr (**13**):



(14)

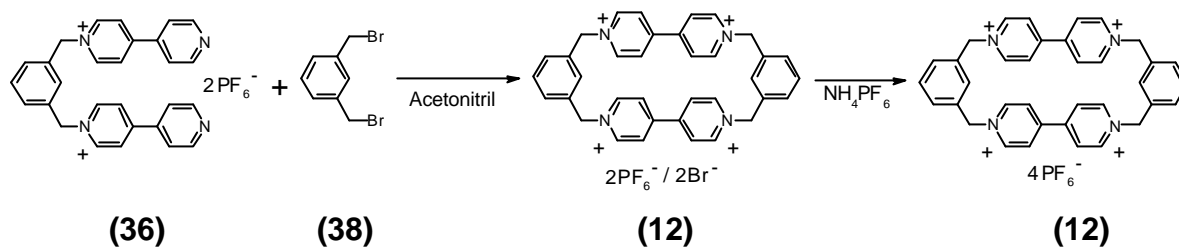


(12)



(13)

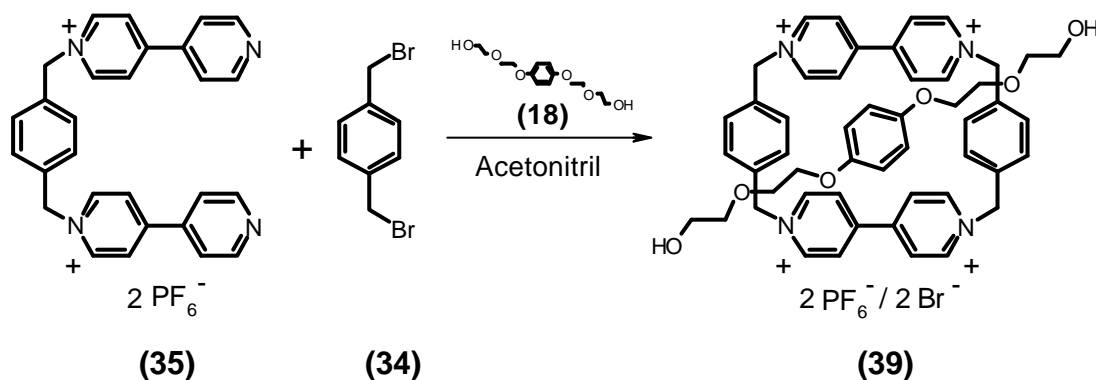
Dabei wird durch Umsetzung von para-Bipyr (**35**), meta-Bipyr (**36**) und ortho-Bipyr (**37**) mit der jeweiligen Dibromverbindung des Spacers in Acetonitril para-Box-Bipyr (**14**) und meta-Box-Bipyr (**12**) mit 35 % und ortho-Box-Bipyr (**13**) mit 61 % Ausbeute erhalten. Fraktioniertes Umfällen führt in allen Fällen zu amorphen Pulvern.



**Abbildung 16.** Reaktionsschema zur Darstellung der cyclischen Wirtverbindungen.

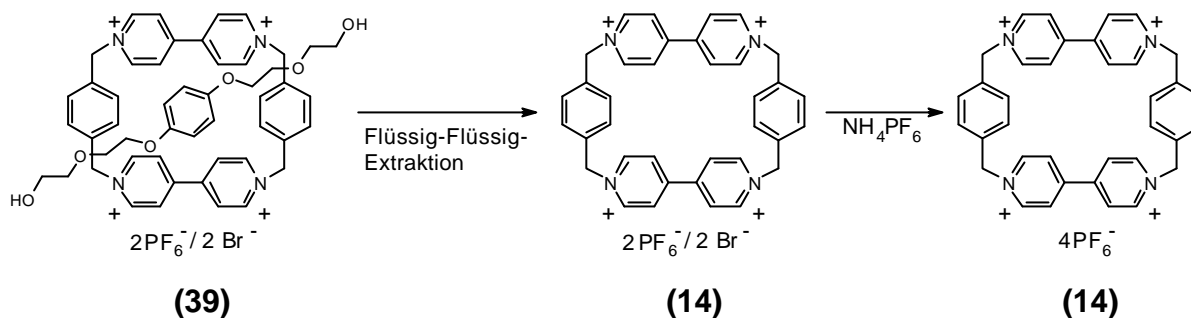
Die meta- und ortho-verbrückten Cyclophane (12) und (13) werden entsprechend dem Reaktionsschema in Abb. 16 synthetisiert.

Para-verbrücktes Cyclophan (14) erhält man nach der von J. F. Stoddart [36] erstmals vorgestellten templatgesteuerten Synthese. Als Templat wird mit Diethylenglykol zweifach verethertes Hydrochinon (18) verwendet.



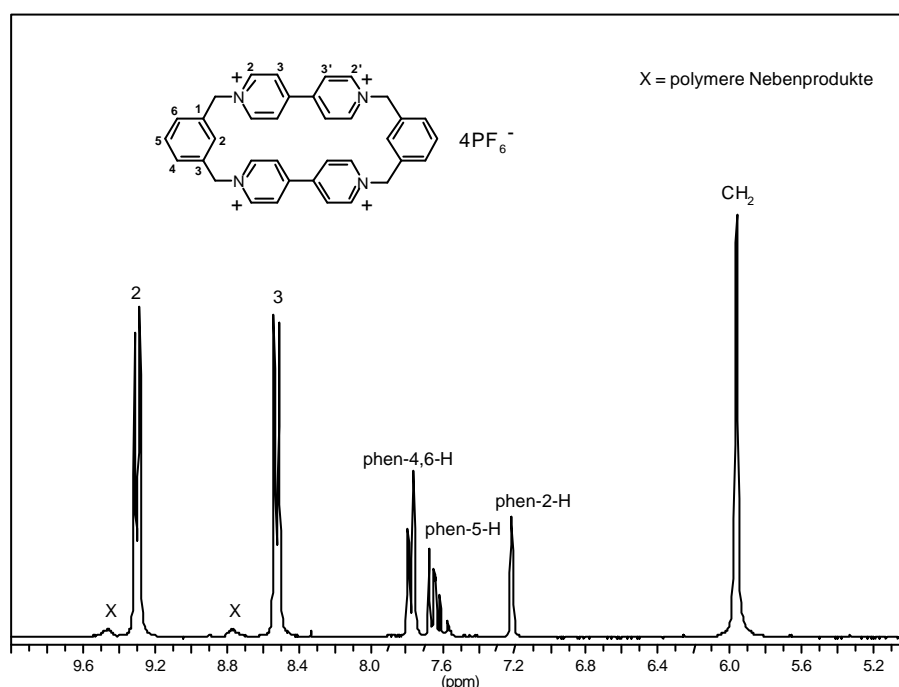
**Abbildung 17.** Templatgesteuerte Synthese des Pseudorotaxans (39).

Das Templat (18) sorgt aufgrund Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen für eine Vorausrichtung der beiden 4,4'-Bipyridiniumuntereinheiten der dikationischen Vorstufe para-Bipyr (35). Die templatgesteuerte Synthese führt zu einer Ausbeuteerhöhung von ca. 20 %. Das Templat wird nach der Synthese durch Flüssig-Flüssig-Extraktion wieder entfernt. Dazu wird der Komplex in Wasser gelöst und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, bis die Farbe der wässrigen Phase von orange nach hellgelb umgeschlagen ist.



**Abbildung 18.** Aufarbeitung des Pseudorotaxans (39) zum *para*-Box-Bipyridin (14).

Physikalische Charakterisierungen:



**Abbildung 19.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ) des *meta*-Box-Bipyridins (12).

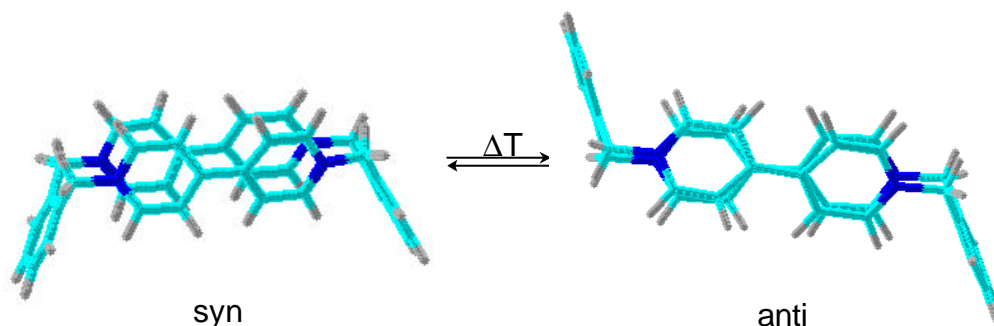
Die Cyclisierung führt zu einem hochsymmetrischen Molekül, das insbesondere am Bipyridindiumsystem zu einer Reduktion der Signale führt. Abb. 19 zeigt die Reduktion der Protonensignale des Bipyridindiumsystems im Vergleich zu Abb. 15 [53]. Man erkennt darüber hinaus, daß der zum Proton an Position 2 des Spacers gehörende Peak hochfeldverschoben ist und sogar die Protonen an Position 4 und 6 von dem Proton an Position 5 magnetisch separiert und tieffeldverschoben sind. Dies ist auf die Struktur von (12) zurückzuführen. Das Proton an Position 2 des Spacers

ist in das Innere des Cyclophans gerichtet und wird deshalb durch den Anisotropiekegel des 4,4'-Bipyridindiumsystems abgeschirmt.

Von **(12)** und **(13)** kann jeweils kein NMR-Spektrum entsprechend der Literatur [36] in  $d_3$ -Acetonitril aufgenommen werden, da sich die Lösung blau verfärbt. Die blaue Farbe rührt von radikalischen Spezies von **(12)** und **(13)** her, die durch Oxidation des Lösemittels bzw. darin enthaltenen Verunreinigungen (z. B. Amine) gebildet werden [8]. Statt dessen wird  $d_6$ -Dimethylsulfoxid verwendet.

Die Cyclisierung zum para-verbrückten Cyclophan zeigt keinen Einfluß auf die Protonen des Spacers. Es ist für die vier Phenylenprotonen nur ein Signal sichtbar.

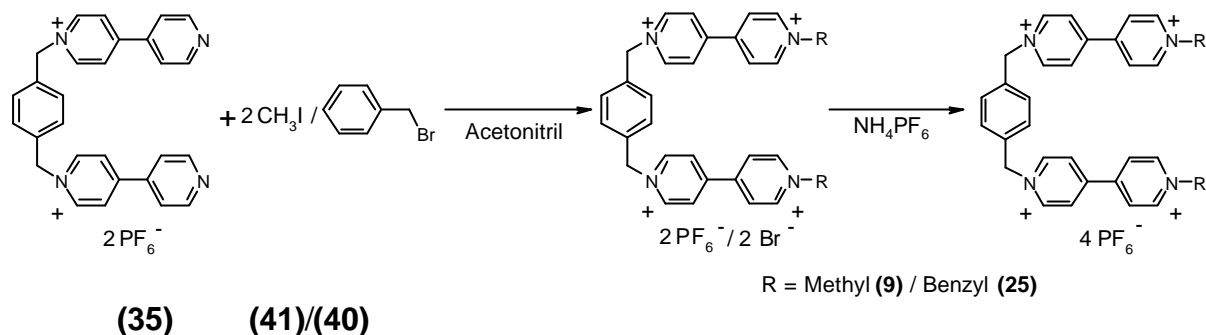
Bei der ortho-verbrückten Verbindung führt die Cyclisierung zu zwei bei Raumtemperatur unterscheidbaren Konformationen, die syn- und anti-Konformation [23, 54] (Abb. 20). Dies führt zu einer Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen der anti-Konformation. Die Verschiebung der Protonen des 4,4'-Bipyridindiums der anti-Konformation beträgt  $\Delta\delta = 0.02$  ppm, der Methylenprotonen der anti-Konformation  $\Delta\delta = 0.32$  ppm. Die Signale der Phenylenprotonen sind hingegen nicht verschoben.



**Abbildung 20.** Darstellung der syn und anti Konformation des ortho-Box-Bipyridins (**13**).

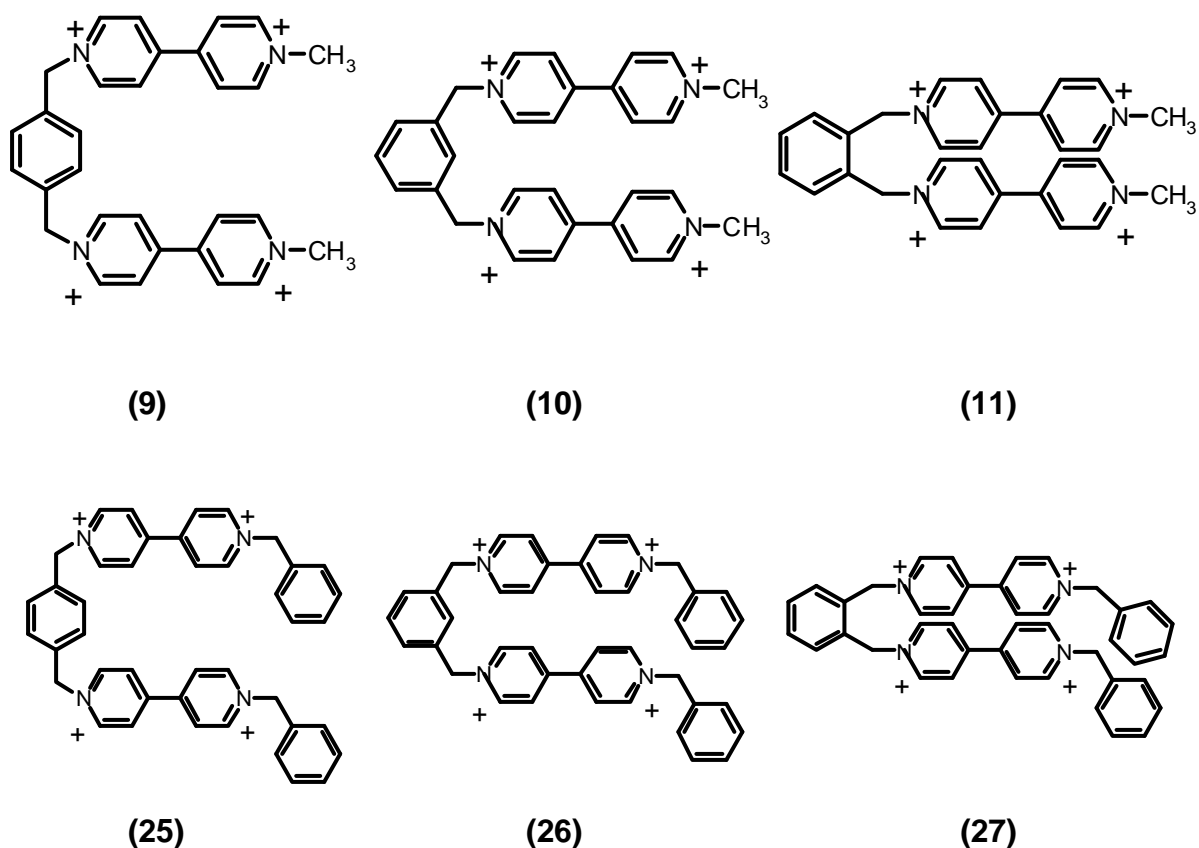
Die halboffenen Wirtverbindungen werden durch Umsetzen der jeweiligen Vorstufe para-Bipyridin (**35**), meta-Bipyridin (**36**) bzw. ortho-Bipyridin (**37**) mit Benzylbromid (**40**) oder Methyljodid (**41**) im Überschuß dargestellt. Die Ausbeuten betragen bei der Benzylierung der para- und meta-Vorstufe jeweils ca. 60 % und der ortho-Vorstufe 38 %. Die Methylierung kann mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 40 % bei allen drei Vorstufen durchgeführt werden. Charge-Transfer zwischen der tetra-kationischen halboffenen Wirtverbindung und Bromid führt zu einem gelben Feststoff;

wenn Iodid als Anion vorliegt, kommt es zur Farbvertiefung nach rot [55]. Nach dem Anionenaustausch zum  $\text{PF}_6^-$ -Salz fallen alle halboffenen Wirtverbindungen farblos an. Fraktioniertes Umfällen führt in allen Fällen zu amorphen Pulvern.

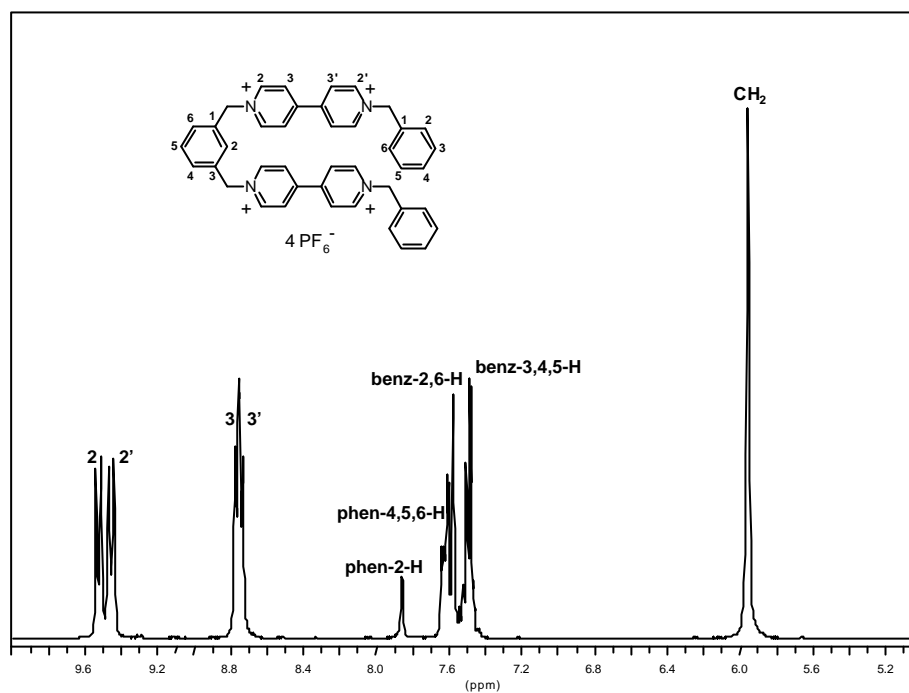


**Abbildung 21.** Reaktionsschema zur Darstellung der halboffenen Wirtverbindungen (9) und (25).

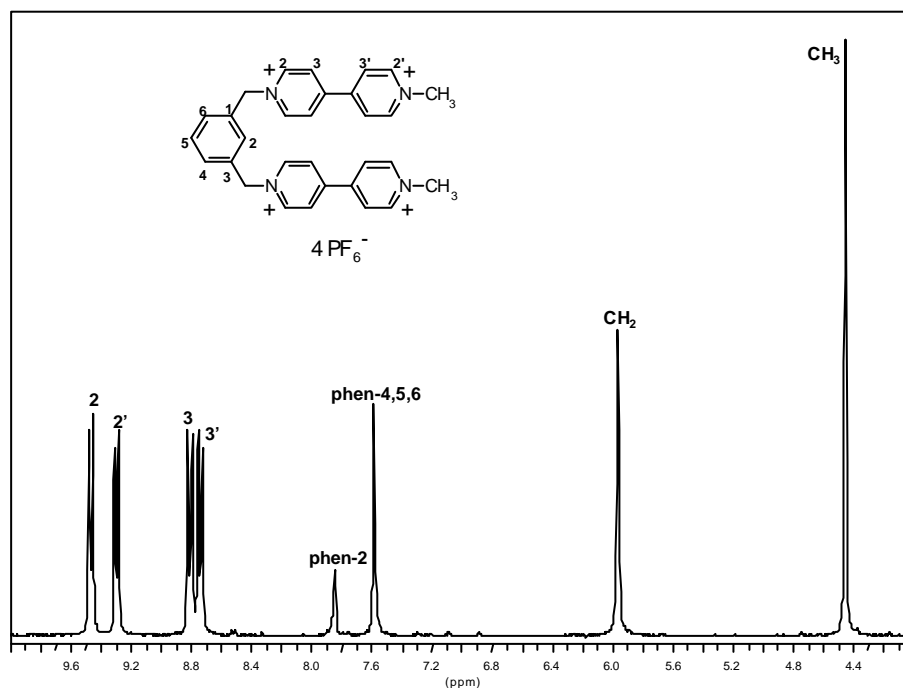
Die Darstellung der halboffenen Wirtverbindungen para-Pinz-Bipyr-Me (9), meta-Pinz-Bipyr-Me (10), ortho-Pinz-Bipyr-Me (11), para-Pinz-Bipyr-Benz (25), meta-Pinz-Bipyr-Benz (26) und ortho-Pinz-Bipyr-Benz (27) mit den entsprechenden Spacern verläuft analog zu obigem Reaktionsschema (Abb. 21).



Die Strukturen der tetrakationischen halboffenen Wirtverbindungen konnten durch spektroskopische Methoden (Abb. 22 und 23) belegt werden.



**Abbildung 22.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO) des meta-Pinz-Bipyr-Benz (**26**).



**Abbildung 23.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO) des meta-Pinz-Bipyr-Me (**10**).

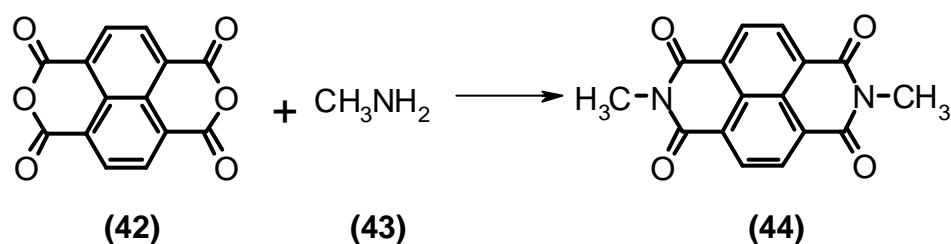


Aus diesen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann man deutlich erkennen, daß infolge der fehlenden hohen Molekülsymmetrie (vergleiche Abb. 19) die vier Dubletts des Bipyridindiumsystems erhalten bleiben.

### 2.1.3 2,7-Diazapyrenidium enthaltende Wirtverbindungen

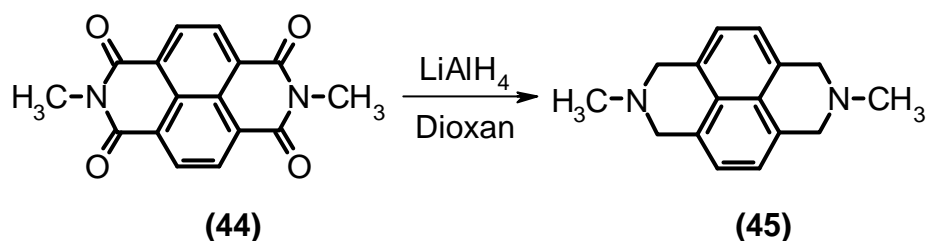
Ausgangspunkt für die Synthese dieser Verbindungen ist 2,7-Diazapyren (**46**).

Es wird in drei Stufen ausgehend von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid (**42**) dargestellt. Das Dianhydrid (**42**) wird in der ersten Stufe mit Methylamin (**43**) mit 88 % Ausbeute zum Diimid (**44**) umgesetzt [56, 46]. Man erhält rosafarbene Nadelchen mit einem Schmelzpunkt von (349-350) °C. Die Struktur konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



**Abbildung 24.** Reaktionsschema zur Darstellung des Diimids (**44**).

Im folgenden wird das Diimid (**44**) zum Diamin (**45**) reduziert. Entgegen der Literaturvorschrift [46] wird nur mit LiAlH<sub>4</sub> im Überschuß reduziert und zur Erhöhung der Löslichkeit des Diimids (**44**) statt Tetrahydrofuran Dioxan verwendet. Außerdem wird das Diimid (**44**) mit Dioxan nach dem Soxhlet-Extraktionsverfahren extrahiert, so daß die Reaktion in homogener Lösung stattfindet. Die Ausbeute beträgt 54 %. Man erhält einen hellgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von (233-236) °C, dessen Struktur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

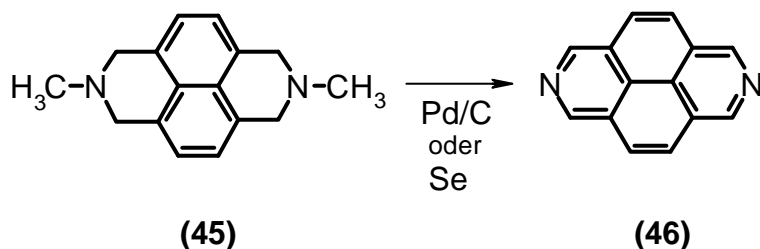


**Abbildung 25.** Reaktionsschema zur Darstellung des Diamins (45).

Anschließend wird zum 2,7-Diazapyren (46) dehydriert und demethyliert. Es kann nach zwei verschiedenen Verfahren vorgegangen werden:

1. die Dehydrierung und Demethylierung kann mit rotem Selen erfolgen. Die Ausbeute beträgt ca. 90 %. Selenwasserstoff bzw. Selenmethylwasserstoff oder Dimethylselen sind sehr giftige und geruchsintensive Verbindungen, so daß für ausreichende Belüftung und Sicherheitsmaßnahmen gesorgt werden muß [46].
2. die Alternative zu Selen ist 10 % Palladium auf Aktivkohle. Die Ausbeute beträgt jedoch nur ca. 10-20 % [56].

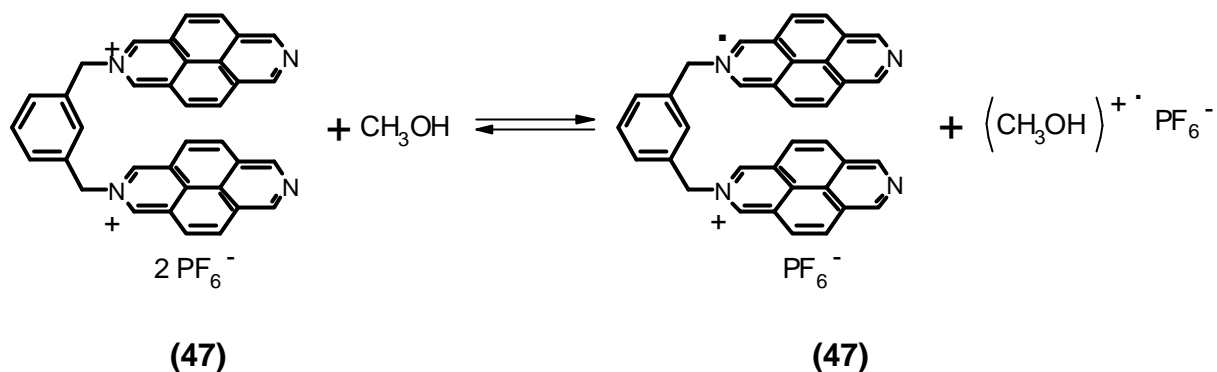
Man erhält einen gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von (280-284) °C, dessen Struktur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



**Abbildung 26.** Reaktionsschema zur Darstellung des 2,7-Diazapyrens (46).

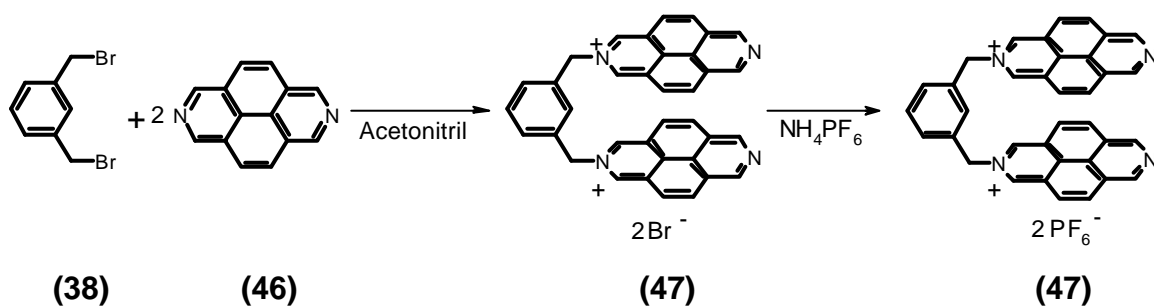
Ähnlich den im Kap. 2.1.2 beschriebenen Synthesestufen für 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen werden im ersten Schritt die Vorstufen durch Reaktion der jeweiligen Dibromverbindung des Spacers mit 2,7-Diazapyren im Überschuß in Acetonitril dargestellt. Die Ausbeute der para-verbrückten beträgt 62 %, der meta-verbrückten 78 % und die der ortho-verbrückten Vorstufe 65 %. Es werden jeweils gelbe Rohprodukte erhalten. Die Rohprodukte müssen chromatographisch gereinigt werden. Dies kann nach der in Kap. 2.1.1.3 beschriebenen Methode erfolgen. Die

Rohprodukte lösen sich mit gelber Farbe im Fließmittel. Die Lösung verfärbt sich umgehend braun, sobald die Lösung in die Säule eingedrungen ist. Die braune Farbe rührt von einer partiellen Oxidation des Methanols durch das 2,7-Diazapyrenium der jeweiligen Vorstufen her [57].



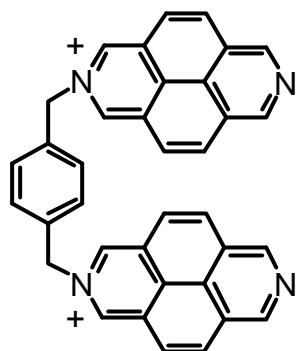
**Abbildung 27.** Oxidation von Methanol durch meta-Diazapyr (47).

Die Farbe verschwindet, sobald das Methanol abdestilliert wird. Die Produkte fluoreszieren auf der Säule dunkelblau. Nach Anionenaustausch fällt jeweils gelber Feststoff an.

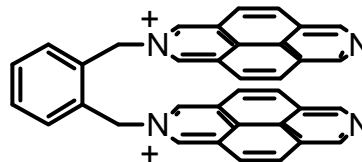


**Abbildung 28.** Reaktionsschema zur Darstellung der Vorstufe meta-Diazapyr (47).

Die para- und ortho-verbrückten Vorstufen werden analog erhalten.



(48)



(49)

Physikalische Charakterisierungen:

Da das standardmäßig verwendete Lösemittel  $d_3$ -Acetonitril [36] aufgrund von Verunreinigungen zu verfälschten NMR-Spektren führt, wird  $d_6$ -Dimethylsulfoxid verwendet. Die Lösungen von (47), (48) und (49) besitzen eine bräunliche Färbung.

Analog zu den 4,4'-Bipyridinium enthaltenden Vorstufen findet man in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (47), (48) und (49) eine Aufspaltung der zwei Signale der Protonen des 2,7-Diazapyrens in vier Einzelsignale. Dabei sind die Signale der Protonen der Positionen 1, 3, 6 und 8 bzw. 4, 5, 9 und 10 des 2,7-Diazapyrens jeweils identisch.

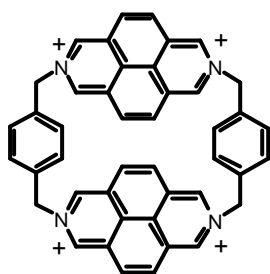
Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Struktur.

Das IR-Spektrum zeigt bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  und  $1583\text{ cm}^{-1}$  zwei Absorptionsbanden, die sich der C=N-Valenzschwingung zuordnen lassen. Die Bande, die das Substitutionsmuster der Spacer zeigen würde, wird durch die Bande der Valenzschwingung des  $\text{PF}_6^-$ -Anions verdeckt. Deshalb lassen sich die IR-Spektren der verschiedenen Vorstufen nicht unterscheiden.

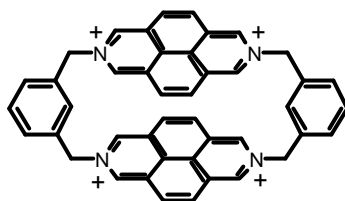
Die UV/VIS-Spektren der drei Verbindungen (47), (48) und (49) in Acetonitril sind identisch.

Der  $R_f$ -Wert von 0.40, der aus Dünnschichtchromatogrammen bestimmt wird, ist für alle drei Vorstufen para-Diazapyr (**48**), meta-Diazapyr (**47**) und ortho-Diazapyr (**49**) gleich. Der  $R_f$ -Wert wird auch hier von der Ionenstärke und nicht von der Struktur bestimmt.

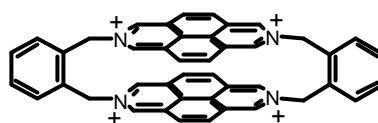
Aus diesen Vorstufen wurden folgende Cyclophane dargestellt:



(22)



(23)



(24)

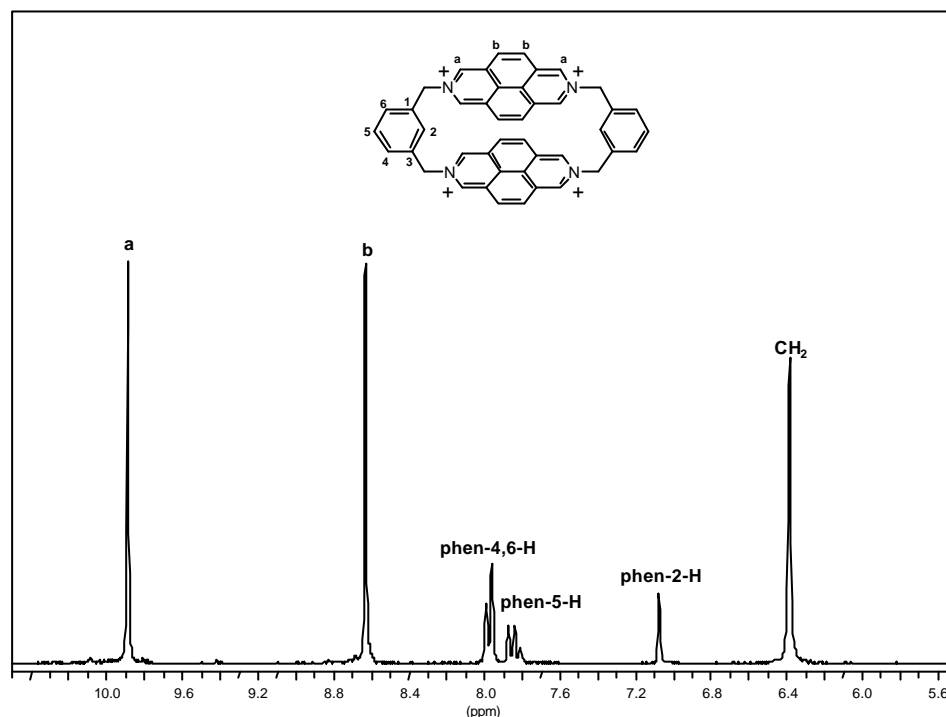
Sie werden wie die entsprechenden Derivate des para-Box-Bipyridin (**14**), meta-Box-Bipyridin (**12**) und ortho-Box-Bipyridin (**13**) dargestellt.

Die Ausbeuten betragen in Acetonitril bei para-Box-Diazapyr (**22**) 2 %, bei meta-Box-Diazapyr (**23**) und ortho-Box-Diazapyr (**24**) etwa 10 %. Die Ausbeuten sind grundsätzlich kleiner als bei den entsprechenden Bipyridinverbindungen, da durch das planare  $\pi$ -System die positiven Ladungen der dikationischen Vorstufen offensichtlich eine Schwächung der nucleophilen Reaktionszentren bewirken. Fraktioniertes Umfällen führt nur zu einem amorphen, gelben Pulver. Bei besonders sorgfältigem und langsamen Zutropfen des Fällungsmittels Chloroform lassen sich lösemittelhaltige Kristalle züchten. Die Kristalle zerfallen an der Luft beim Trocknen.

Eine templatgesteuerte Synthese analog der von J. F. Stoddart [36] führt in diesem Fall nicht zum Erfolg. Das Templat (**18**) wird von diesen Verbindungen fest mit roter Farbe komplexiert, so daß es nicht durch Flüssig-Flüssig-Extraktion abgetrennt werden kann. Deshalb bietet sich eine Bestimmung der Komplexbildungskonstante durch Phototitration [58] von (**22**) mit (**18**) an, um so einen Vergleich mit der Komplexbildung von (**18**) mit (**14**) anstellen zu können. Die Bildung eines Komplexes aus den Verbindungen (**22**) und (**18**) scheint jedoch kinetisch gehemmt zu sein, denn selbst nach langem Stehen (ca. 1 Tag) oder gelindem Erwärmen bildet sich kein

Komplex. Das UV/VIS-Spektrum der Lösung besteht nur aus einer additiven Überlagerung der Einzelspektren.

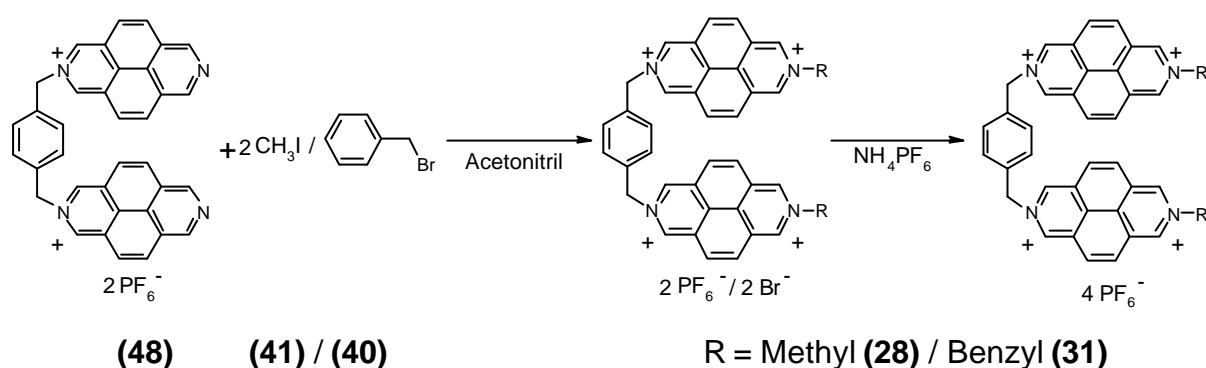
Physikalische Charakterisierungen:



**Abbildung 29.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, D<sub>2</sub>O) des meta-Box-Diazapyr (**23**)-2 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> / 2 Br<sup>-</sup>.

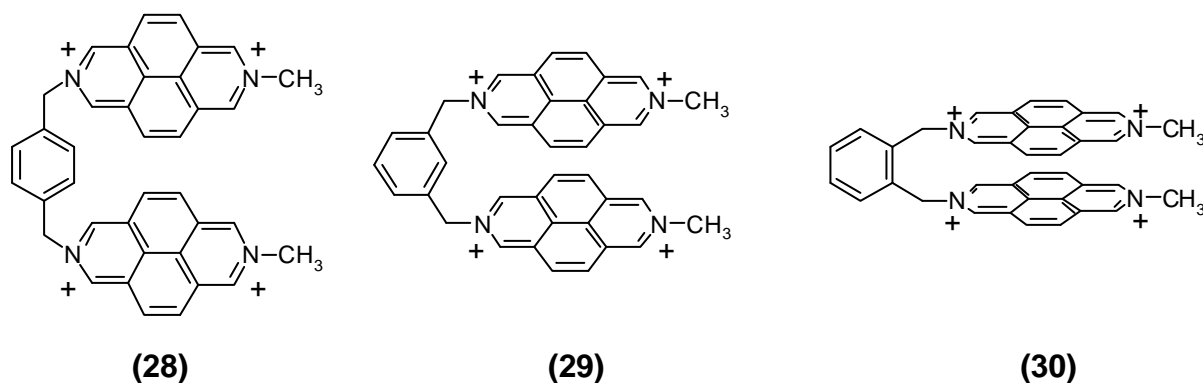
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die zu erwartende Verringerung der Anzahl der Peaks, die zu dem Diazapyrendiiumsystem gehören. Außerdem ist wie bei meta-Box-Bipyridin (**12**) der zu dem Proton an Position 2 (phen-2-H in Abb. 29) des Spacers gehörende Peak hochfeldverschoben. Wegen des planarisierten und vergrößerten π-Systems ist der Anisotropiekegel größer und deshalb die Abschirmung auf das in das Innere des Cyclophans gerichtete Proton größer. Entsprechend führt die größere Entschirmung der restlichen Protonen des Spacers zu einer größeren Hochfeldverschiebung als bei (**12**). Die ortho-verbrückten Verbindungen besitzen ebenso wie das entsprechende Bipyridindiiumsystem zwei Konformationen, die syn- und die anti-Konformation [23, 54].

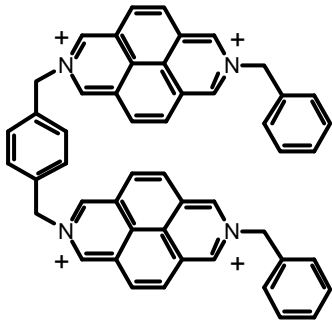
Die halboffenen Verbindungen werden wie die Verbindungen **(9)** bis **(11)** und **(25)** bis **(27)** durch Umsetzen der jeweiligen Vorstufe **(47)**, **(48)** oder **(49)** mit Benzylbromid **(40)** oder Methyljodid **(41)** im Überschuß dargestellt. Die Ausbeuten betragen im Falle der Benzylierung der para- und meta-Vorstufe etwa 8 % und der ortho-Vorstufe 56 %. Die Methylierung führt zu Ausbeuten von 18 % bei para-, zu 14 % bei meta- und zu 28 % bei der ortho-Vorstufe. Im Falle der Benzylierung erhält man einen gelben Feststoff, im Falle der Methylierung einen roten Feststoff, die jeweils nach dem Anionenaustausch zum  $\text{PF}_6^-$ -Salz farblos anfallen. Fraktioniertes Umfällen führt in allen Fällen zu amorphen Pulvern.



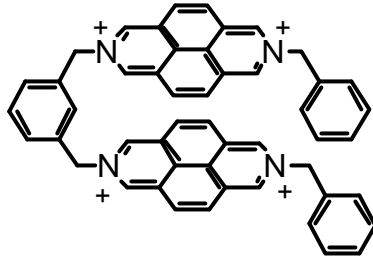
**Abbildung 30.** Reaktionsschema zur Darstellung der halboffenen Wirtverbindungen **(28)** und **(31)**.

Die Darstellung der halboffenen Wirtverbindungen para-Pinz-Diazapyr-Me **(28)**, meta-Pinz-Diazapyr-Me **(29)**, ortho-Pinz-Diazapyr-Me **(30)**, para-Pinz-Diazapyr-Benz **(31)**, meta-Pinz-Diazapyr-Benz **(32)** und ortho-Pinz-Diazapyr-Benz **(33)** mit den entsprechenden Dibromverbindungen der Spacer verläuft analog zu obigem Reaktionsschema.

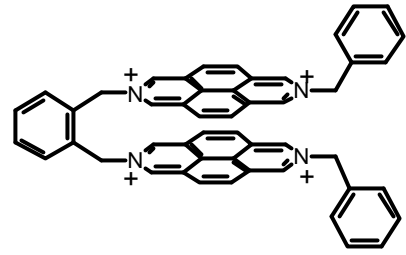




(31)



(32)



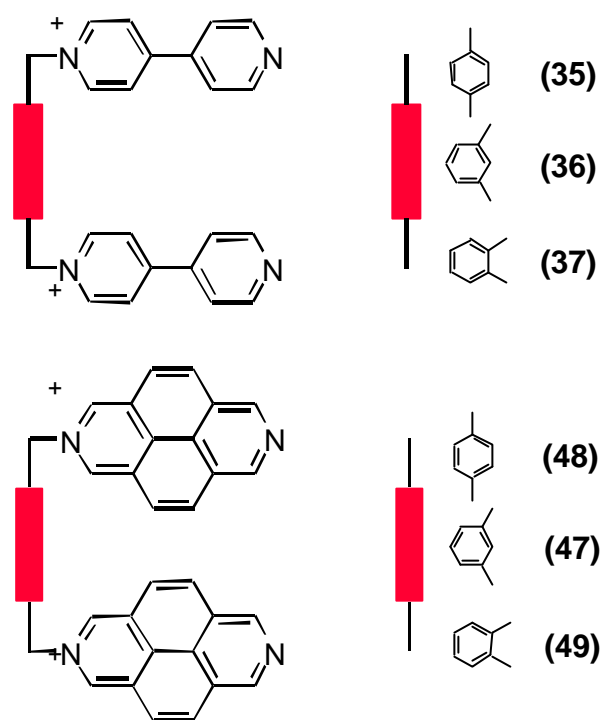
(33)

Die Strukturen der tetrakationischen halboffenen Wirtverbindungen können durch spektroskopische Methoden belegt werden.



## 2.2 Vergleichende und zusammenfassende Betrachtungen

Ausgehend von 4,4'-Bipyridin und 2,7-Diazapyren wurden folgende für die Synthese cyclischer und halboffener Wirtverbindungen notwendigen Vorstufen hergestellt.



**Abbildung 31.** Allgemeines Molekülschema der Vorstufen der Wirtverbindungen.

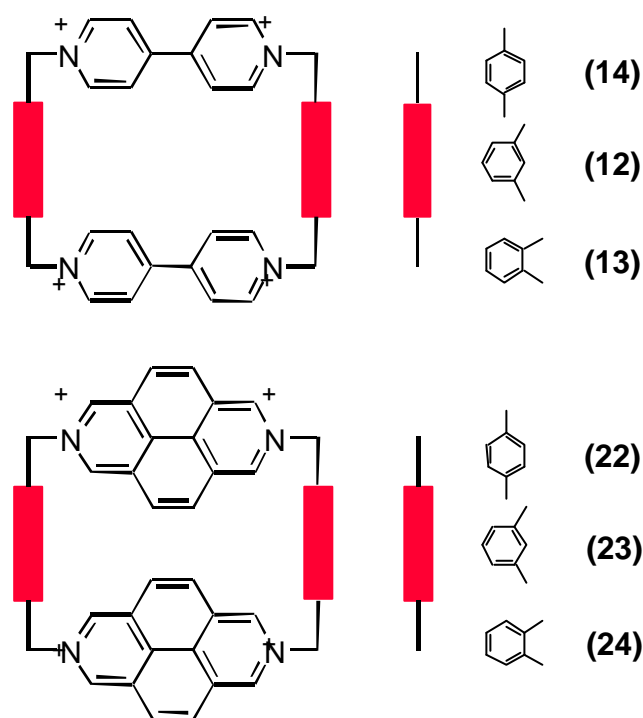
Die Aufarbeitungsprozeduren der Literatur mußten optimiert werden, um die Ausbeute und Reinheit der Vorstufen in der erforderlichen Qualität sicherzustellen.

Nach Vorprüfung durch Dünnschichtmethoden zeigte sich, daß Säulenchromatographie die günstigste Methode zur Isolierung der Vorstufen ist. Das Löseverhalten im Fließmittel ist dabei von großer Bedeutung. Die Löslichkeit der Vorstufen nimmt vom ortho- über meta- zum para-Spacer ab.

Je geringer der Abstand der positiven Ladungen ist (ortho-Spacer) bzw. je größer die Ladungsdichte ist, desto höher ist die Löslichkeit. Vorstufen mit einem Spacer wie z.B. Diphenylether, der zu einem großen Abstand zwischen den positiven Ladungen führt und selbst den organischen Anteil an der Substanz der Vorstufe erhöht, verhalten sich eher wie polarisierte organische Moleküle, weniger wie Salze [32].

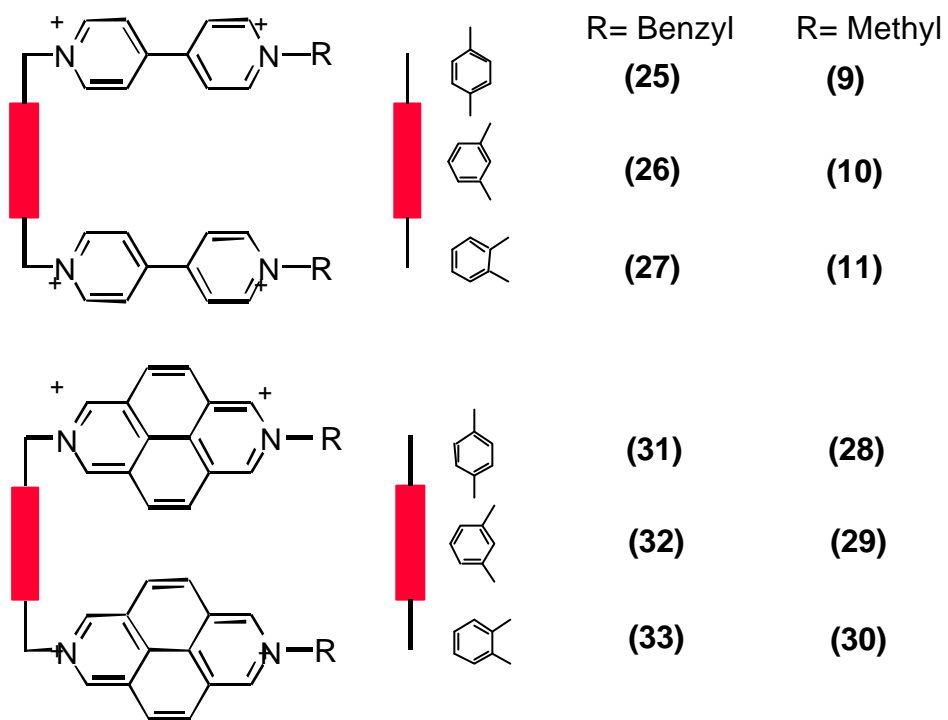
Von diesen Vorstufen ausgehend konnten erfolgreich folgende Wirtverbindungen hergestellt werden.

Wirtmoleküle mit 2,7-Diazapyrendiiumeinheiten lassen sich mit 10 %iger Ausbeute herstellen. Die Überlappung der  $\pi$ -Orbitale ist bei der völlig planaren 2,7-Diazapyrendiiumeinheit optimal. Deshalb wird der negative I-Effekt der positiven Ladung direkt an das gegenüberliegende Reaktionszentrum vermittelt, so daß die Nucleophilie des Stickstoffatoms deutlich herabgesetzt ist. Dies hat ausbeutevermindernde Wirkung. Ist die Vermittlung des negativen I-Effekts durch verminderte Konjugation des  $\pi$ -Systems, wie im Falle der 4,4'-Bipyridindiiumeinheit, verschlechtert, so ist die Ausbeute relativ befriedigend. Die Isolierung von derartigen cyclischen Wirtverbindungen wird ähnlich wie bei den Vorstufen mit Zunahme des Kohlenwasserstoffanteils gegenüber dem ionischen Anteil immer schwieriger.



**Abbildung 32.** Allgemeines Molekülschema der cyclischen Wirtverbindungen.

Die halboffenen Wirtverbindungen werden durch Benzylieren oder Methylieren der Vorstufen in einfacher Weise erhalten. Die Ausbeuten der 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen sind aus dem gleichen Grund ähnlich niedrig wie bei den cyclischen Wirtverbindungen.



**Abbildung 33.** Allgemeines Molekülschema der halboffenen Wirtverbindungen.

### 3 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie

Dieses Kapitel beschreibt cyclovoltammetrische und spektroelektrochemische Untersuchungen der einzelnen Wirtverbindungen und Gastmoleküle sowie binärer Mischungen von Wirt- und Gastmolekülen, wobei es zu einer Vielzahl von Wechselwirkungen kommen kann.

Als Einführung dazu dienen Messungen an Modellverbindungen, mit denen elektrochemische und spektroelektrochemische Eigenschaften der redoxaktiven Einheiten der Wirtverbindungen ermittelt werden. Durch Vergleich der Meßergebnisse der Wirtverbindungen mit konzentrationsabhängigen Messungen der Modellverbindungen kann man auf mögliche besondere Eigenschaften der Wirtverbindungen schließen, die auf den Einfluß der Spacer zurückzuführen sind. Gleichzeitig dienen die Modellverbindungen als literaturbekannte Referenzverbindungen, so daß die Meßergebnisse mit den Literaturangaben verglichen werden können. Dasselbe gilt auch für die Ergebnisse der folgenden Wirt- und Gastverbindungen, falls Literaturdaten existieren.

Da keine spektroelektrochemischen Daten für 4,4'-Bipyridindium enthaltende Verbindungen in der Literatur bekannt sind, sie aber für den Vergleich mit 2,7-Diazapyrendium enthaltende Verbindungen erforderlich sind, werden entsprechende Messungen im Folgenden durchgeführt und interpretiert. Zur Methode der Spektroelektrochemie siehe [41, 59].

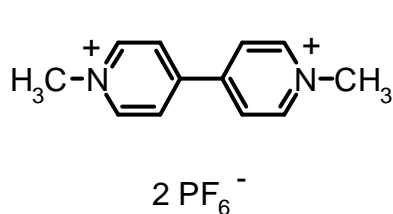
Die Konzentrationen für die Messungen sind so gewählt, daß  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  molare Lösungen resultieren. Dadurch soll eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den verschiedenen Verbindungen in Bezug auf konzentrationsabhängige Effekte gewahrt bleiben.

## 3.1 Wirtverbindungen

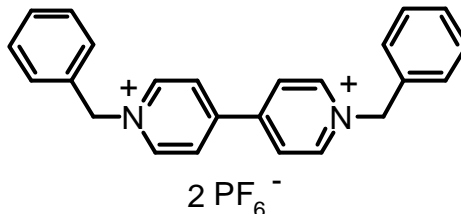
### 3.1.1 4,4'-Bipyridindium enthaltende Modellverbindungen

Um die elektrochemische und spektroelektrochemische Charakterisierung der Wirtverbindungen besser zu verstehen, werden zuerst Modellverbindungen untersucht. Diese Modellverbindungen bestehen nur aus dem elektroaktiven Grundkörper, so daß ihre speziellen Eigenschaften nicht von dem strukturgebenden Einfluß der Spacer der Wirtverbindungen beeinflusst werden.

Als Modellverbindungen dienen Methylviologen (**3**) und Benzylviologen (**50**).



**(3)**



**(50)**

Die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften des Methylviologens (**3**) und Benzylviologens (**50**) sind zwar im wesentlichen literaturbekannt (siehe Einführung), dennoch mußten beide Verbindungen untersucht werden, um die Vergleichbarkeit aller Ergebnisse unter möglichst identischen Versuchsbedingungen sicherzustellen.

Für die folgenden Messungen betragen die Konzentrationen  $1.2 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**3**) (5.5 mg/10 ml) und  $0.9 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**50**) (5.6 mg/10 ml), gelöst in jeweils 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril.

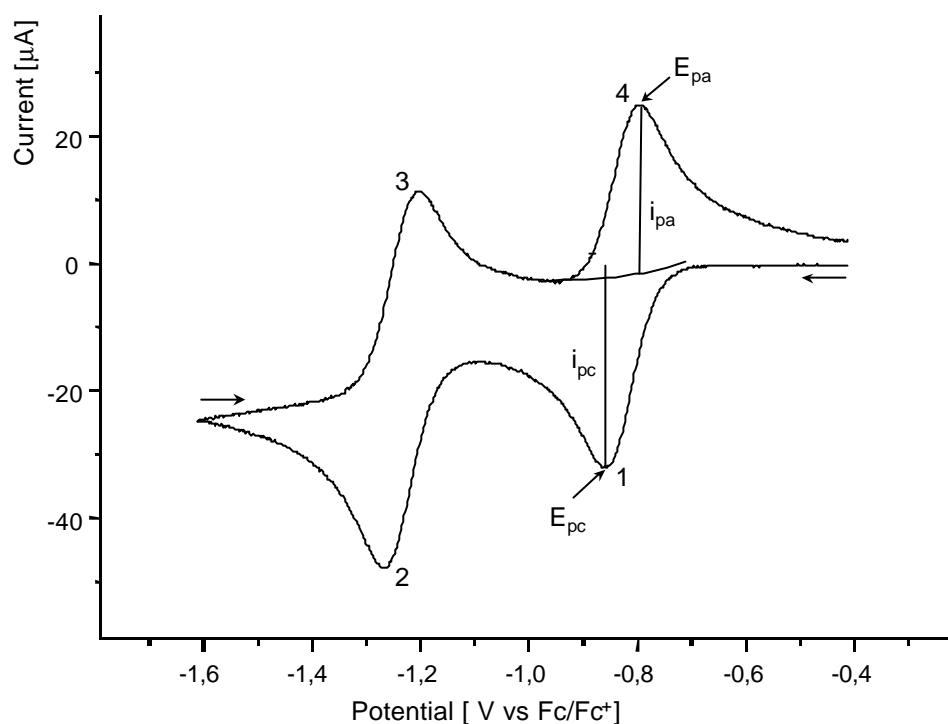
### 3.1.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Bei allen folgenden cyclovoltammetrischen Messungen wird zuerst das Potential an der Arbeitselektrode zeitlich linear erniedrigt (z. B. von 0.0 V  $\rightarrow$  -1.5 V – das entspricht einer Reduktion) und durch anschließende Potentialerhöhung (z. B. von -1.5 V  $\rightarrow$  0.0 V – das einer Oxidation entspricht) wieder auf den Anfangswert zurückgeführt. Abb. 34 zeigt das Cyclovoltammogramm von Benzylviologen **(50)**. Da die Cyclovoltammogramme der beiden Modellverbindungen bis auf die jeweiligen Potentialwerte der Peaks gleich aussehen, ist hier nur das Cyclovoltammogramm von **(50)** abgebildet. Man kann zwei Reduktions- (1 und 2) und zwei Oxidationspeaks (3 und 4) erkennen. Wie in Kap. 1.1 beschrieben, wird **(50)** in zwei Schritten reduziert, wobei zuerst die Reduktion vom Dikation zum Radikalkation und dann die Reduktion vom Radikalkation zur neutralen Verbindung erfolgt. Deshalb entspricht Peak 1 der Reduktion vom Dikation zum Radikalkation und Peak 2 der Reduktion vom Radikalkation zur neutralen Verbindung **(50)**. Umgekehrt entspricht dem Peak 3 die Oxidation der neutralen Verbindung zum Radikalkation und dem Peak 4 die Oxidation des Radikalkations zum Dikation. Spektroelektrochemische Untersuchungen bestätigen diese Zuordnung. Daraus ist abzuleiten, daß die Peaks 1 und 4 zum Redoxgleichgewicht **(50)**<sup>2+</sup> / **(50)**<sup>•+</sup> und die Peaks 2 und 3 zum Redoxgleichgewicht **(50)**<sup>•+</sup> / **(50)**<sup>0</sup> gehören. Wenn in den folgenden Kapiteln von einem Reduktionspeak und dem dazugehörigen bzw. entsprechenden Rückoxidationspeak gesprochen wird, wird damit die Reduktion und Oxidation des gleichen Redoxvorgangs bezeichnet. Daß die Reduktions- und Oxidationspeaks 1 und 4 sowie 2 und 3 zusammengehören, läßt sich durch eine cyclovoltammetrische Messung bei eingeschränktem Potential (im Falle von **(50)** von -0.4 V bis -1.0 V) demonstrieren, bei der nur noch Reduktions- und Oxidationspeak 1 und 4 auftreten. Das Peakspitzenpotential einer Reduktion nennt man kathodisches Peakspitzenpotential  $E_{pc}$ , das einer Oxidation anodisches Peakspitzenpotential  $E_{pa}$ . Aus der Differenz der Peakspitzenpotentiale ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ) in Abhängigkeit der Scangeschwindigkeit ( $v = dE/dt$ ) sowie aus dem Verhältnis der Spitzenströme  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$  [37 a)] ebenfalls in Abhängigkeit der Scangeschwindigkeit kann man feststellen, ob die Reduktion elektrochemisch reversibel, quasireversibel oder irreversibel [37] ist. Bei **(3)** und **(50)** beträgt  $\Delta E_p = 60$  mV unabhängig von der Scangeschwindigkeit, was dem theoretischen

Wert von  $\Delta E_p = 56.5$  mV pro übertragenem Elektron für eine elektrochemisch reversible Reduktion in guter Übereinstimmung entspricht.

Im Falle einer elektrochemisch quasireversiblen Reduktion ist der Wert für  $\Delta E_p$  abhängig von der Scangeschwindigkeit größer dem theoretischen Wert, für eine elektrochemisch irreversible Reduktion läßt sich kein Wert für  $\Delta E_p$  bestimmen [37 a)].

Ebenso ist der Quotient der Spitzenströme  $i_{pa}/i_{pc} = 1$  unabhängig von der Scangeschwindigkeit, was einem reversiblen Ladungstransfer ohne angekoppelter chemischer Reaktion entspricht.



**Abbildung 34.** *Cyclicvoltammogramm von Benzylviologen (50). Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.9 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).*

Aus den Peakspitzenpotentialen eines Reduktions- und dem dazugehörigen Oxidationspeak bestimmt man das Halbstufen- bzw. Reduktionspotential  $E_{1/2}$  [37 a)]:

$$E_{1/2} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2}.$$

Es werden folgende Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^I$  und  $E_{1/2}^{II}$  gefunden:

Reduktionspotential	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$\Delta E_{1/2}^{I,II}$
<b>(3)</b>	-0.83	-1.24	0.41
<b>(50)</b>	-0.75	-1.16	0.41

**Tabelle 4.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des Methyl- **(3)** und Benzylviologen **(50)**. (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

Die Potentiale der Tab. 4 entsprechen der Literatur [60]. Das erste Reduktionspotential  $E_{1/2}^I$  ist der Reduktion des dikationischen 4,4'-Bipyridindiumsystems zum Radikalkation zuzuordnen, das zweite Reduktionspotential  $E_{1/2}^{II}$  der Reduktion des Radikalkations zur Neutralverbindung des 4,4'-Bipyridindiumsystems (s.a. Einführung Kap. 1.1).

Vergleicht man die ersten Reduktionspotentiale der beiden Modellverbindungen **(3)** und **(50)**, so findet man eine Differenz von 0.08 V. Diese positive Verschiebung des Reduktionspotentials des Benzylviologens **(50)** kann auf den stärkeren negativen induktiven Effekt der Benzylgruppen zurückgeführt werden.

Der Unterschied zwischen beiden Reduktionspotentialen  $E_{1/2}^I$  und  $E_{1/2}^{II}$  der Modellverbindungen **(3)** und **(50)** beträgt in beiden Fällen  $\Delta E_{1/2}^{I,II} = 0.41$  V.

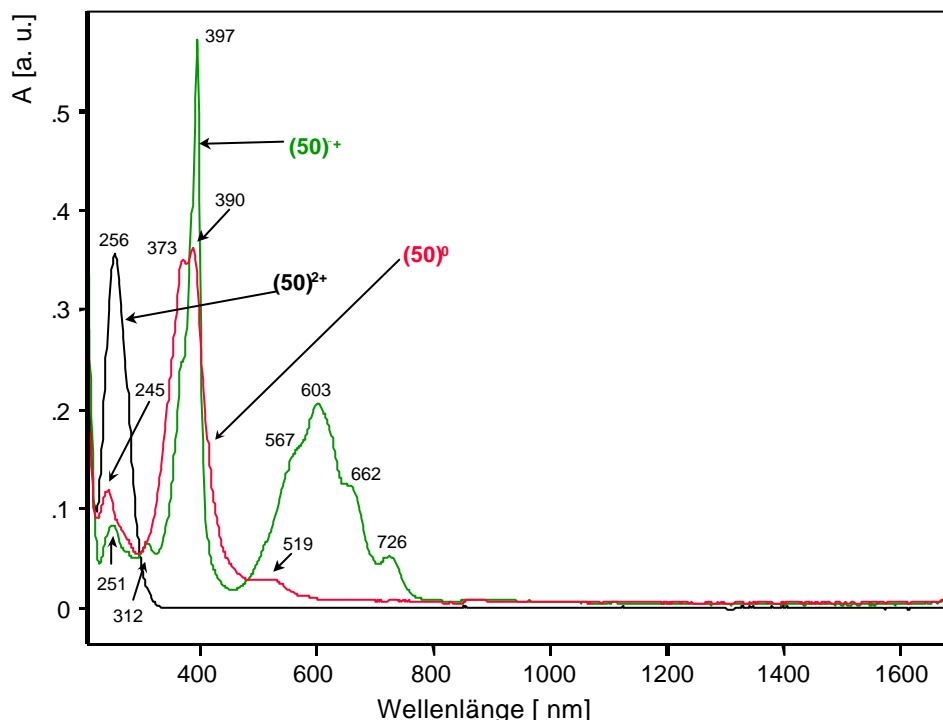
Konzentrationsabhängige Messungen ((0.9, 4.2 und 16)·10<sup>-3</sup> mol/l) der Modellverbindungen haben keine Veränderungen der Cyclovoltammogramme ergeben. Daraus folgt, daß Wechselwirkungen (Pimerisation) zwischen den radikalkationischen Spezies durch Cyclovoltammetrie nicht detektiert werden können. Abhilfe können aber spektroelektrochemische Untersuchungen schaffen.



### 3.1.1.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Spektroelektrochemisch lässt sich kein Unterschied zwischen Methylviologen (**3**) und Benzylviologen (**50**) erkennen. Deshalb werden im Folgenden nur die Spektren des Benzylviologens (**50**) gezeigt, wobei die Ergebnisse sinngemäß auch für (**3**) gelten.

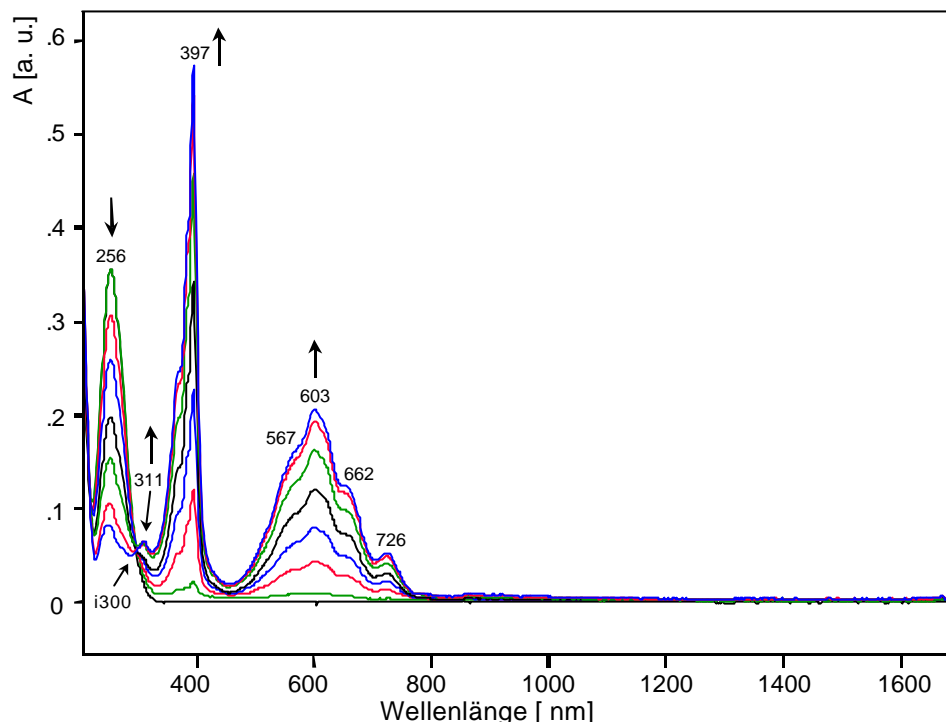
Abb. 35 zeigt die Spektren der drei Oxidationsstufen des Benzylviologens (**50**)<sup>2+</sup>, (**50**)<sup>•+</sup> und (**50**)<sup>0</sup>. Das Spektrum des Radikalkations zeichnet sich durch zwei ausgeprägte Banden um 400 nm und um 600 nm aus. Die schmale Bande um 400 nm hat ein scharfes Maximum bei 397 nm und besitzt zwei Schultern bei kürzeren Wellenlängen. Die Bande im Bereich von 600 nm ist etwa 2.5 mal breiter und hat ihr Maximum bei 603 nm [10]. Das Spektrum enthält keinerlei Bande, die eine intermolekulare Wechselwirkung erkennen lässt.



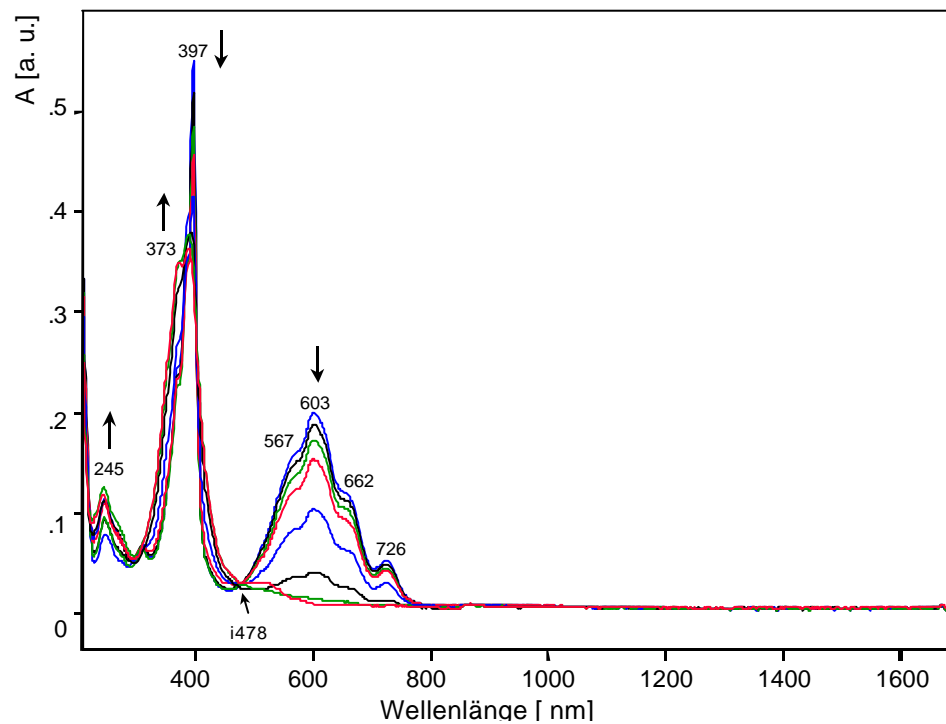
**Abbildung 35.** UV/VIS/NIR-Spektren des dikationischen (—), radikalischen (—) und neutralen (—) Benzylviologens (**50**); ( $c = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).

Abb. 36 und 37 zeigen die spektroelektrochemischen Reduktionen von dikationischem (**50**) zum Radikalkation und dessen Reduktion zur Neutralverbindung. In beiden Abbildungen kann man einen isosbestischen Punkt (i) [62] erkennen. Außerdem zeigen

beide Abbildungen das gleichmäßige Anwachsen (-) bzw. Abfallen (-) der Banden in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad.

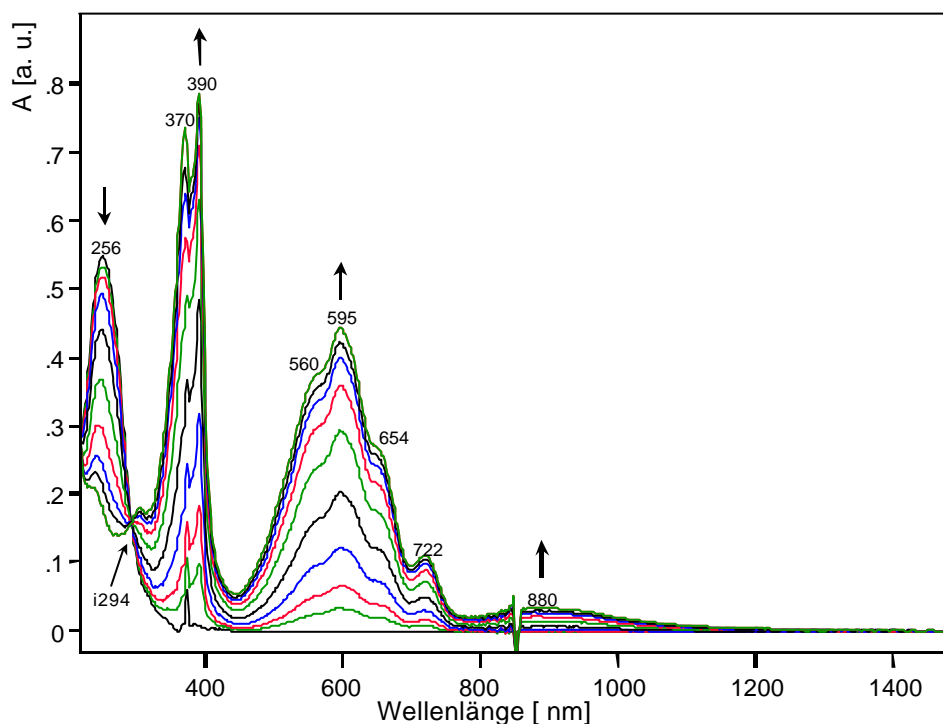


**Abbildung 36.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum radikalkationischen Benzylviologen (**50**); ( $c = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).

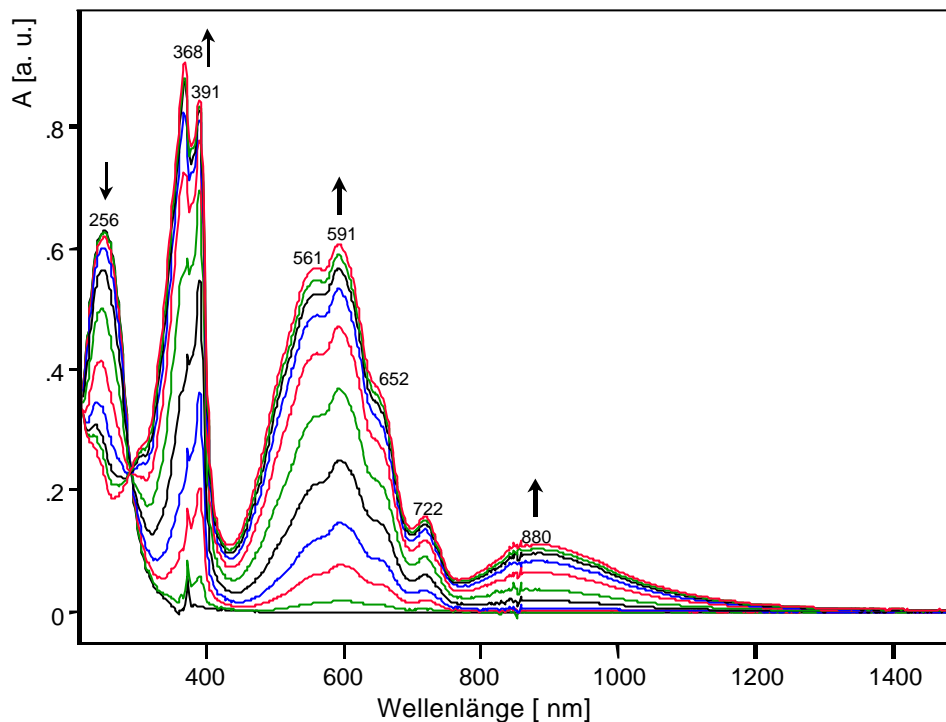


**Abbildung 37.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikalkationischem zum neutralen Benzylviologen (**50**); ( $c = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).

Erhöht man die Konzentration von **(50)** von  $0.9 \cdot 10^{-3}$  mol/l auf  $4.2 \cdot 10^{-3}$  mol/l um das fünffache, so tritt eine Pimerisationsbande bei 880 nm auf (Abb. 38). Zusätzlich lässt sich in Abb. 38 eine weitere spektroskopische Veränderung während der Reduktion erkennen. Die Bande um etwa 400 nm ist leicht hypsochrom verschoben und besitzt zwei Maxima. Das zweite Maximum bei 370 nm wächst aus der Schulter hervor, die bei niedrigerer Konzentration als zweite Schulter links vom Hauptmaximum bei 397 nm (Abb. 36) zu sehen ist. Erhöht man die Konzentration insgesamt um das etwa achtfache, so treten die Veränderungen sehr deutlich hervor (Abb. 39). Die Intensität des zweiten Maximums (368 nm) ist höher als die des ersten (391 nm). Außerdem hat sich die Bande um 600 nm verändert. Die linke Schulter bei 560 nm hat an Intensität zugenommen und tritt als eigener Peak hervor. Die Intensität der Pimerisationsbande bei 880 nm ist überproportional gestiegen verglichen mit den übrigen Banden.



**Abbildung 38.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum radikalkationischen Benzylviologen (**50**); ( $c = 4.2 \cdot 10^{-3}$  mol/l in 0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril). Bei der Stufe bei 860 nm handelt es sich um ein Artefakt, das durch den Detektorwechsel des Spektrometers verursacht wird.



**Abbildung 39.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum radikalkationischen Benzylviologen (**50**); ( $c = 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).

Die Veränderungen bei erhöhter Konzentration sind auf Wechselwirkungen zwischen den radikalkationischen (**3**) bzw. (**50**) zurückzuführen. Betrachtet man die Spektrenscharen in Abb. 38 und 39 genauer, so kann man erkennen, daß die Banden bei 400 nm und 600 nm anfangs gleichmäßig anwachsen. D.h. es muß ein bestimmter Mindestumsatz von Dikation zum Radikalkation stattgefunden haben, bevor die Veränderungen im Spektrum sichtbar werden. Die Intensität der Wechselwirkungsbande bei 880 nm wächst auch erst nach Erreichen des Mindestumsatzes. Die Wechselwirkungsphänomene sind also eindeutig konzentrationsabhängig.

Die durch die spektroelektrochemische Reduktion detektierten Veränderungen sind in der Literatur noch nicht beschrieben.

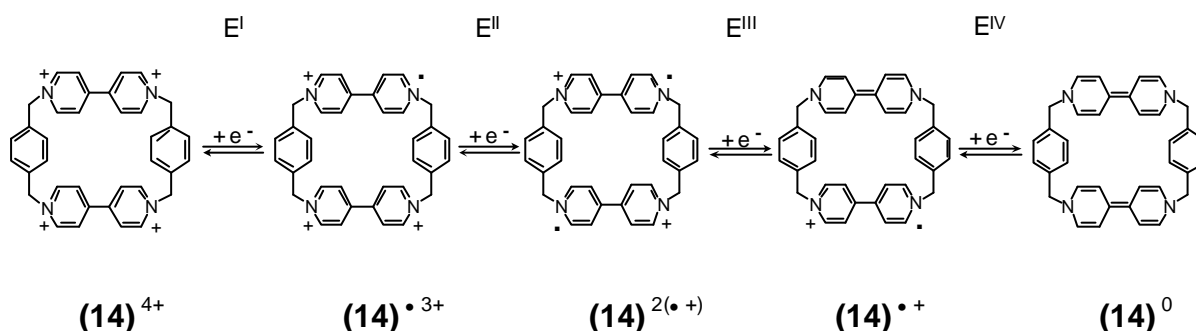
### 3.1.2 Cyclische 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen

Es werden Lösungen folgender Konzentration hergestellt:

$0.6 \cdot 10^{-3}$  mol/l (7.0 mg/10 ml) para-Box-Bipyr (**14**),  $0.7 \cdot 10^{-3}$  mol/l (7.4 mg/10 ml) meta-Box-Bipyr (**12**) und  $0.4 \cdot 10^{-3}$  mol/l (4.5 mg/10 ml) ortho-Box-Bipyr (**13**) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril.

#### 3.1.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Para-Box-Bipyr (**14**) enthält zwei 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten, so daß ein Redoxgleichgewicht mit vier Schritten theoretisch erwartet werden kann [23]:

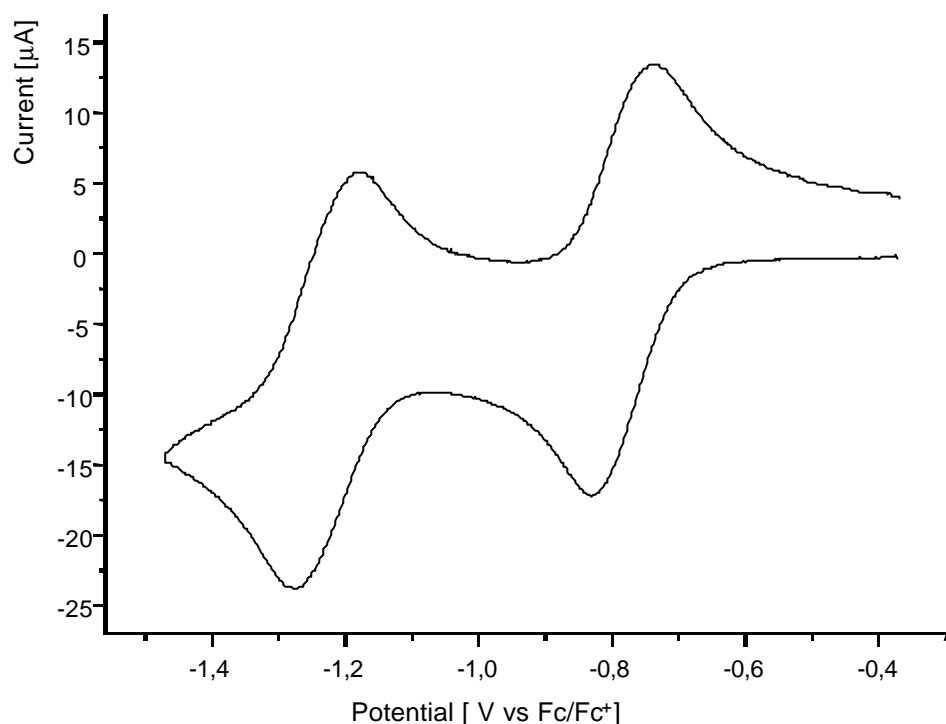


**Abbildung 40.** Die Oxidationsstufen von (**14**) im Redoxgleichgewicht (gilt sinngemäß auch für (**12**) und (**13**)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Gegenionen weggelassen.

Abb. 41 enthält das Cyclovoltammogramm von para-Box-Bipyr (**14**). Es zeigt die gleiche Kurvenform wie die Modellverbindungen (**3**) und (**50**). (**14**) verhält sich wie ein 2-Schritt-Redoxsystem. Aus dem Cyclovoltammogramm kann man jedoch nicht erkennen, wieviel Elektronen übertragen werden. Aus den spektroelektrochemischen Messungen (siehe folgendes Kapitel) kann man ablesen, daß bei ca. -1.4 V (Abb. 41) allein die neutrale Spezies vorliegt. Daraus folgt, daß vier Elektronen übertragen worden sein müssen. Die beiden Reduktionspotentiale  $E^I$  und  $E^{II}$  bzw.  $E^{III}$  und  $E^{IV}$  müssen also entweder identisch sein oder so nahe zusammenliegen, so daß die Cyclovoltammetrie nur jeweils ein gemittelt Signal liefert. Der Peakstrom des

Reduktions- bzw. Rückoxidiationspeaks jedes Schrittes entspricht deshalb zwei übertragenen Elektronen.

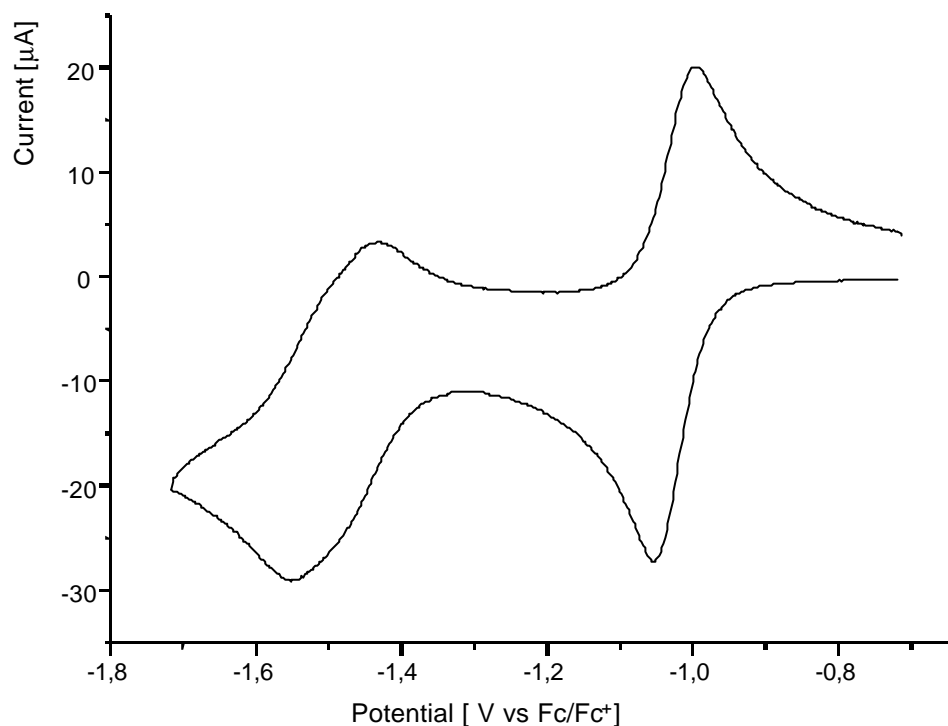
Aus dem Vergleich der Differenz der Peakspitzenpotentiale ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ) des ersten und zweiten Redoxschrittes von  $\Delta E^I_{pc,pa} = 81$  mV bzw.  $\Delta E^{II}_{pc,pa} = 77$  mV mit dem des internen Standards ( $\Delta E^{Fc/Fc^+}_{pc,pa} = 80$  mV) kann man folgern, daß die beiden 4,4'-Bipyridiniumuntereinheiten unabhängig voneinander sich wie eigenständige Redoxverbindungen verhalten. Sie wechselwirken nicht miteinander und die Elektronenübertragungen finden rein statistisch statt [37 a)]. Außerdem kann aus dem ähnlichen Differenzbetrag der Peakspitzenpotentiale des ersten und zweiten Redoxschrittes sowie dem des internen Standards geschlossen werden, daß die Reduktion elektrochemisch vollständig reversibel ist. Dies wird durch die gleichen Strombeträge von  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$  und deren Unabhängigkeit von der Scanrate unterstützt.



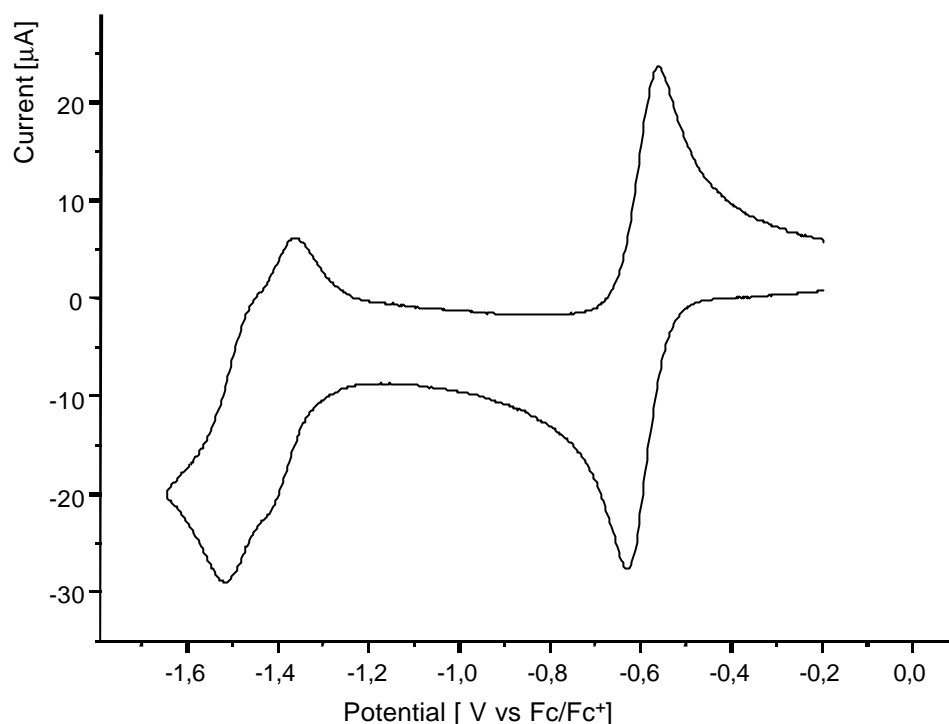
**Abbildung 41.** *Cyclovoltammogramm von para-Box-Bipyr (14)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.6 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).*

Meta-Box-Bipyr (12) und ortho-Box-Bipyr (13) sind wie para-Box-Bipyr (14) elektrochemisch vollständig reversibel reduzierbar, die Kurvenformen der Cyclovoltammogramme dagegen sind verändert (Abb. 42 bzw. 43). Der zweite Reduktions-

und Oxidationspeak ( $E^{\text{III}}$ ,  $E^{\text{IV}}$ ) spaltet sich in zwei einzelne Peaks auf. Im Falle von **(12)** ist die Aufspaltung des Peaks an der Schulter zu erkennen, bei **(13)** ist der zweite Reduktionspeak deutlich sichtbar in zwei Schritte aufgespalten. Die entsprechenden Peakspitzenströme des zweiten und dritten Reduktionspeaks der Verbindungen **(12)** und **(13)** sind halb so groß wie die des ersten von **(12)** und **(13)**. Es handelt sich deshalb um jeweils eine 1-Elektronenübertragung pro Reduktionsschritt. Da der erste Reduktions- und der dazugehörige Oxidationspeak ( $E^{\text{I}}$ ,  $E^{\text{II}}$ ) jedoch nicht in zwei einzelne Peaks aufspaltet und der Peakspitzenstrom etwa doppelt so hoch ist, handelt es sich um eine 2-Elektronenübertragung. Es werden also wie bei **(14)** insgesamt vier Elektronen übertragen.



**Abbildung 42.** *Cyclic voltammogram of meta-Box-Bipyridine (12)*  
*Scanrate 100 mV/s; c = 0.7 · 10<sup>-3</sup> mol/l (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).*



**Abbildung 43.** *Cyclovoltammogramm von ortho-Box-Bipyr (13)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.4 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).*

Eine genauere Analyse der Cyclovoltammogramme der Verbindungen **(12)** und **(13)** ergibt jedoch charakteristische Unterschiede:

1. der Strombetrag des ersten Signals ist etwa 2.4 mal größer als der Strombetrag der folgenden 1-Elektronenreduktionsschritte und
2. die Differenz der Peakspitzenpotentiale ( $\Delta E_p$ ) des ersten Reduktionsschrittes ist um 20 mV kleiner als die des internen Standards (etwa 60 mV), jedoch nicht wesentlich kleiner.

Aus diesen beiden Ergebnissen folgt, daß die ersten beiden Elektronenübertragungen bei etwa gleichem Potential erfolgen und daß zwischen den 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten Wechselwirkungen bestehen. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den Ergebnissen von S. Hünig [23], der für **(12)** und **(13)** eine Separierung von  $E_{1/2}^I$  und  $E_{1/2}^{II}$  in Lösemittel wie Dimethylformamid und Methanol gefunden hat, wobei die Aufspaltung unabhängig von der Ringgröße ist. S. Hünig diskutiert diesen Befund jedoch nicht näher.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{III}$  und  $E_{1/2}^{IV}$  für **(12)** und **(13)** sind nur Näherungswerte. Die tatsächlichen Potentiale lassen sich nur



durch ein Simulationsprogramm für Cyclovoltammometrie ermitteln. Die Reduktionspotentiale liegen so nahe beieinander, daß sich ihre Reduktions- bzw. Rückoxidationssignale additiv überlagern und sich so die jeweiligen Peakspitzenpotentiale annähern.

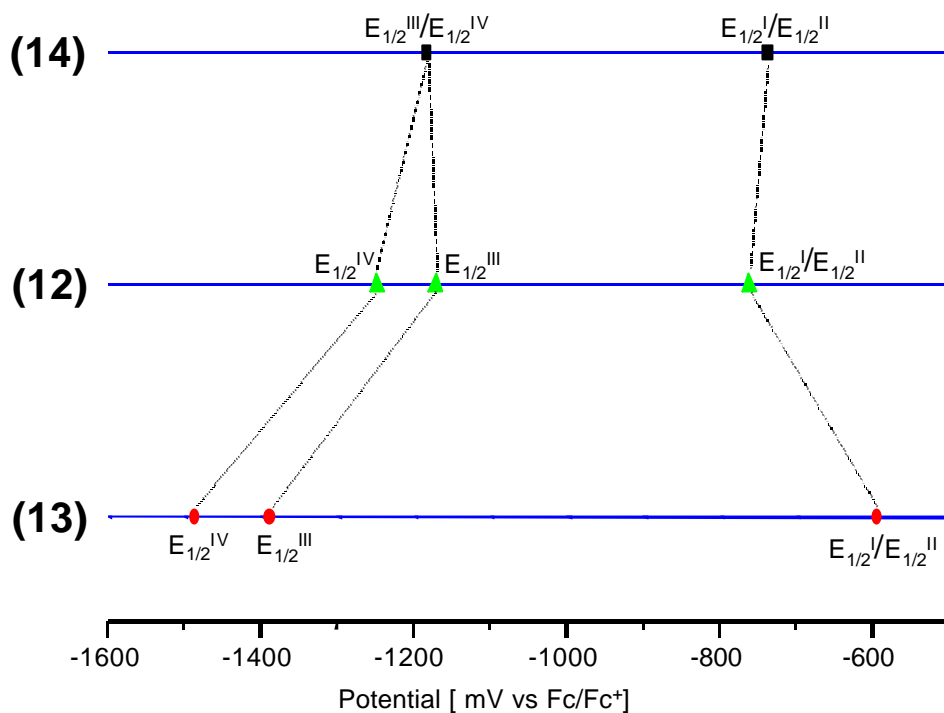
Reduktionspotential	$E_{1/2}^{I,II}$	$E_{1/2}^{III}$	$E_{1/2}^{IV}$	$\Delta E_{1/2}^{(I,II),III}$
<b>(14)</b>	-0.74	-1.18*	-	0.44**
<b>(12)</b>	-0.76	-1.17	-1.25	0.41
<b>(13)</b>	-0.59	-1.39	-1.48	0.80
<b>(50)</b>	-0.75***	-1.16****	-	0.41*****

**Tabelle 5.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des para-Box-Bipyr (**14**), meta-Box-Bipyr (**12**) und ortho-Box-Bipyr (**13**) (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

\*  $E_{1/2}^{III,IV}$ ; \*\*  $\Delta E_{1/2}^{(I,II),(III,IV)}$ ; \*\*\*  $E_{1/2}^I$ ; \*\*\*\*  $E_{1/2}^{II}$ ; \*\*\*\*\*  $\Delta E_{1/2}^{I,II}$

Das Halbstufenpotential des ersten Reduktionsschrittes  $E_{1/2}^{I,II}$  von (**14**) ist mit dem der Modellverbindung (**50**) fast identisch. Das bedeutet, daß die dikationischen 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten der Verbindung (**14**) sich gegenseitig kaum beeinflussen. Der Potentialunterschied zum zweiten Reduktionspotential des (**14**) beträgt  $\Delta E_{1/2}^{(I,II),(III,IV)} = 0.44$  V. Diese Differenz ist nur wenig größer als die von (**50**) ( $\Delta E_{1/2}^{I,II} = 0.41$  V), d.h. die radikalkationischen Untereinheiten beeinflussen sich auch hier kaum.

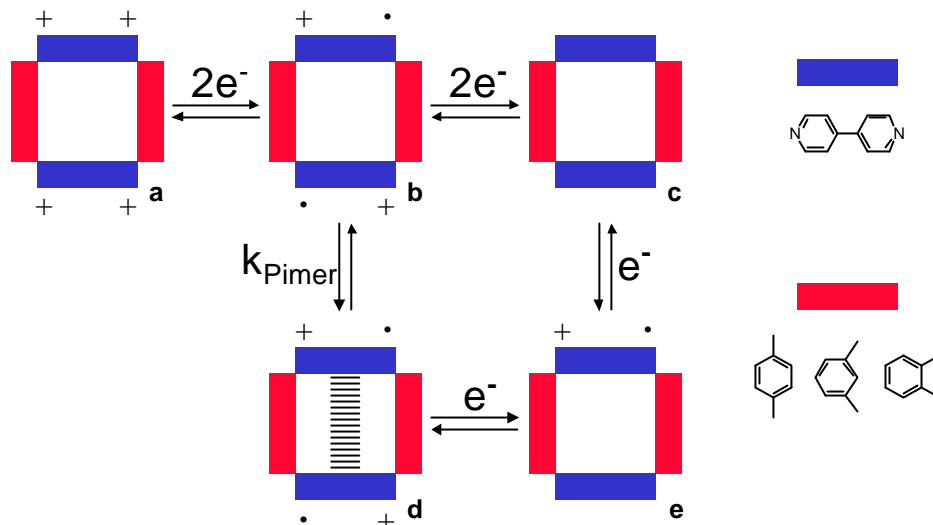
Während (**14**) sich elektrochemisch ähnlich wie die Modellverbindung (**50**) verhält, unterscheiden sich (**12**) und (**13**) deutlich von (**50**). Durch die Annäherung der 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten verschieben sich die Reduktionspotentiale. Abb. 44 enthält die grafische Wiedergabe der gemessenen Reduktionspotentiale. (**13**) ist leichter reduzierbar als (**14**) bzw. (**12**). Bei (**13**) führt die hohe Dichte der positiven Ladungen zu einer erhöhten Elektronenaffinität. Dies führt zu einer Verschiebung des Potentials des ersten Reduktionsschrittes um 0.17 V zu einem positiveren Potentialwert verglichen mit (**12**).



**Abbildung 44.** Grafische Auftragung der Reduktionspotentiale des para-Box-Bipyrid (**14**), meta-Box-Bipyrid (**12**) und ortho-Box-Bipyrid (**13**).

Ein unerwarteter Verlauf ist auch beim Vergleich der Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{III}$  und  $E_{1/2}^{IV}$  festzustellen. Das Bisradikalkation (**12**) ist um 0.04 V leichter reduzierbar als das Bisradikalkation (**14**). Bei (**13**) ist jedoch das Reduktionspotential  $E_{1/2}^{III}$  um 0.22 V zu einem negativeren Wert verschoben (verglichen mit dem Reduktionspotential  $E_{1/2}^{III}$  von (**12**)).

Das folgende Reaktionsschema (Abb. 45) soll den Reaktionsverlauf verdeutlichen.



**Abbildung 45.** Schematische Darstellung der Redox- und Reaktionsgleichgewichte der cyclischen Wirtverbindungen (14), (12) und (13).

Die Aufspaltung sowie die Verschiebung der Reduktionspotentiale aus Abb. 44 können mit dem Schema der Reaktionsgleichgewichte aus obiger Abbildung 45 erklärt werden. Für (14) gilt der Reaktionsweg von **a** über **b** nach **c**. Zwischen den Untereinheiten bestehen im Falle von (14) aufgrund ihres großen Abstands keine Wechselwirkungen, so daß die Untereinheiten unabhängig voneinander reduziert werden. Die Spezies **d** und **e** spielen in dem Reaktionsgleichgewicht von (14) keine Rolle.

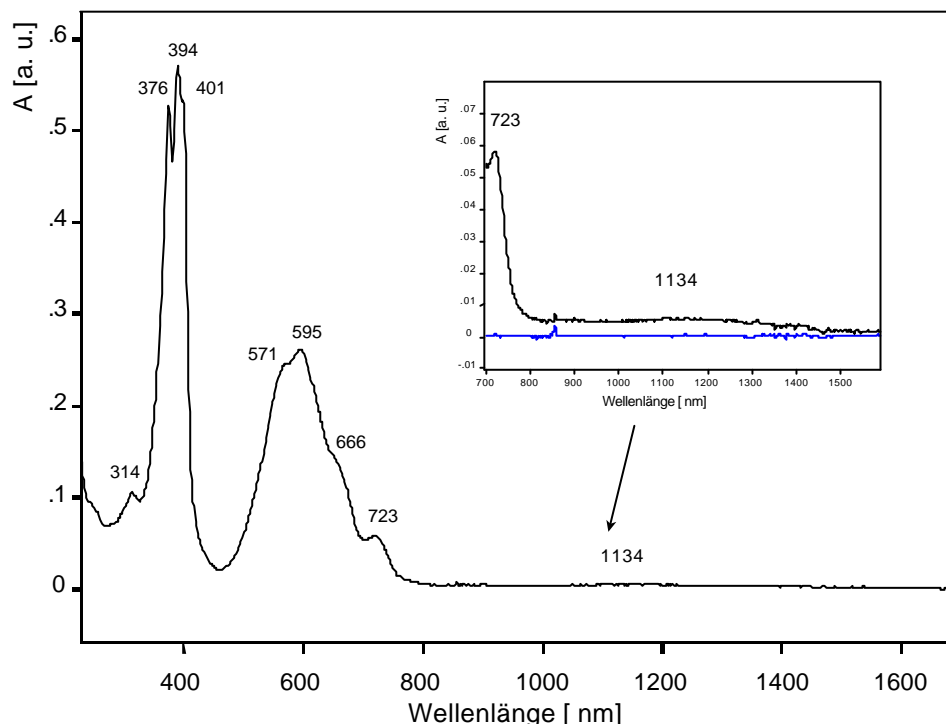
Für (12) und (13) gilt der Reaktionsweg von **a** über **b**, **d**, **e** nach **c**. Der direkte Weg von **b** nach **c** ist ausgeschlossen. Der ‚Umweg‘ läßt sich folgendermaßen begründen: Nach der Reduktion der Spezies **a** zur bisradikalkationischen Spezies **b** wechselwirken die beiden radikalkationischen Untereinheiten miteinander. Die beiden Untereinheiten pimerisieren. Die Pimerisation führt zu einer Stabilisierung der radikalkationischen Untereinheiten, so daß das Gleichgewicht zwischen **b** und **d** wahrscheinlich stark auf die Seite der pimerisierten Spezies **d** verschoben ist. Dies führt zu einem veränderten Reduktionsverlauf im Vergleich zu (14). Wie in der Einführung (Kap. 1.1) bereits erläutert, lassen sich die radikalkationischen Untereinheiten der Spezies **d** molekültheoretisch durch ein Molekülorbital beschreiben. 2-Elektronenübertragungen in einem Reduktionsschritt auf ein Molekülorbital sind aufgrund der hohen

Aktivierungsenergie äußerst unwahrscheinlich [37 a)], so daß Mehrelektronenübertragungen in getrennten Schritten stattfinden.

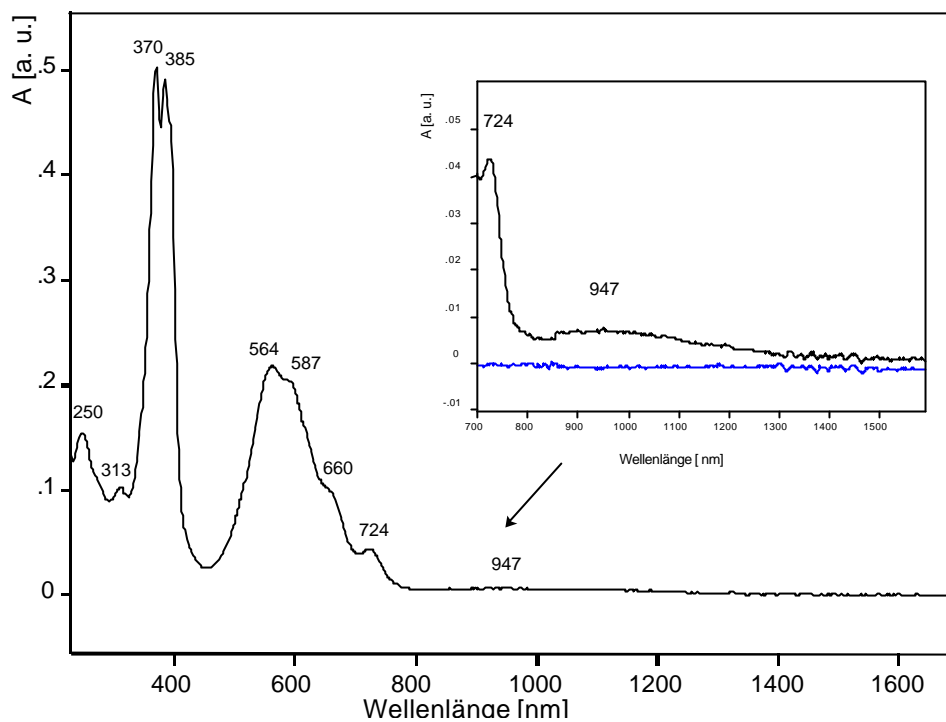
### 3.1.2.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die UV/VIS/NIR-Spektren der tetrakationischen Spezies **(14)**, **(12)** und **(13)** sind untereinander identisch wie auch die der neutralen Spezies. Die tetrakationischen Spezies besitzen nur eine einzige Bande bei 250 nm, die neutralen hingegen haben nur eine einzige Bande bei 363 nm. Wechselwirkungen zwischen den 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten der tetrakationischen bzw. neutralen Spezies von **(14)**, **(12)** und **(13)** treten nicht auf.

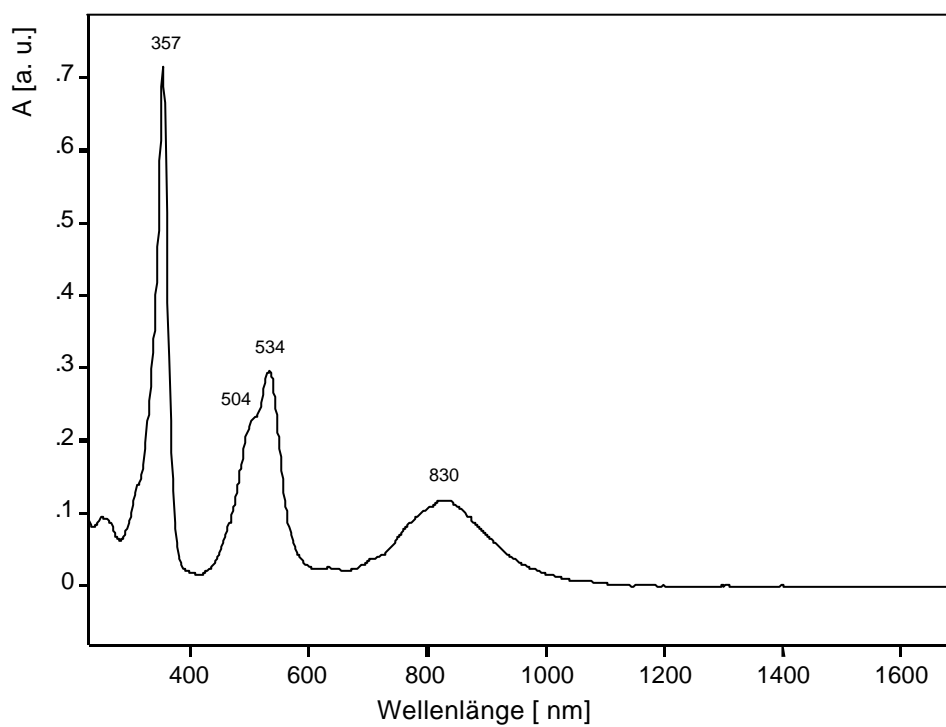
Die Spektren der Bisradikalkationen **(14)**, **(12)** und **(13)** zeigen hingegen charakteristische Unterschiede, die sich mit der Struktur und der Wechselwirkung zwischen den radikalkationischen Untereinheiten korrelieren lassen.



**Abbildung 46.** UV/VIS/NIR-Spektrum des bisradikalkationischen para-Box-Bipyr (**14**)  $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril). Inset: Vergrößerung des langwelligen Teils des Spektrums.



**Abbildung 47.** UV/VIS/NIR-Spektrum des bisradikalkationischen meta-Box-Bipyr (**12**)  $c = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).  
 Inset: Vergrößerung des langwelligeren Teils des Spektrums.



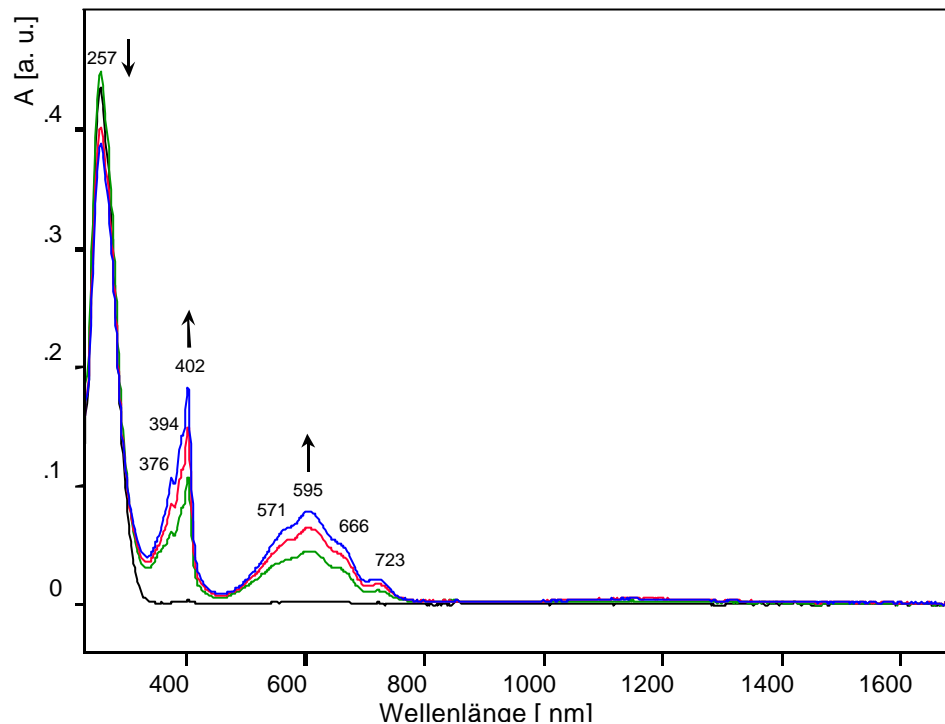
**Abbildung 48.** UV/VIS/NIR-Spektrum des bisradikalkationischen ortho-Box-Bipyr (**13**)  $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

Auffällig beim Vergleich der drei Spektren der Abb. 46, 47 und 48 sind die Veränderungen der dritten, langwelligsten Bande in der Reihenfolge para-Box-Bipyr **(14)**, meta-Box-Bipyr **(12)**, ortho-Box-Bipyr **(13)** bzgl. ihrer Lage, Intensität. Abb. 46 zeigt das Spektrum des bisradikalkationischen **(14)**. Man erkennt eine Pimerisationsbande bei 1134 nm mit geringer Intensität. Das Spektrum des Bisradikalkations **(12)** enthält Abb. 47. Die Pimerisationsbande liegt bei 947 nm. Die Intensität ist der von **(14)** vergleichbar. Die Pimerisationsbande von ortho-Box-Bipyr **(13)** liegt bei 830 nm (Abb. 48). Die Intensität von **(13)** ist im Vergleich mit **(14)** und **(12)** sehr hoch. Die hypsochrome Verschiebung des Bandenmaximums wird durch die Verstärkung der Wechselwirkung der Radikalkationen entsprechend dem in Kap. 1.1 (siehe Einführung) beschriebenen Modell für die Pimerisation verursacht. Die Halbwertsbreiten in der Einheit  $[\text{cm}^{-1}]$  der Pimerisationsbanden von **(14)**, **(13)** und **(12)** unterscheiden sich jedoch kaum.

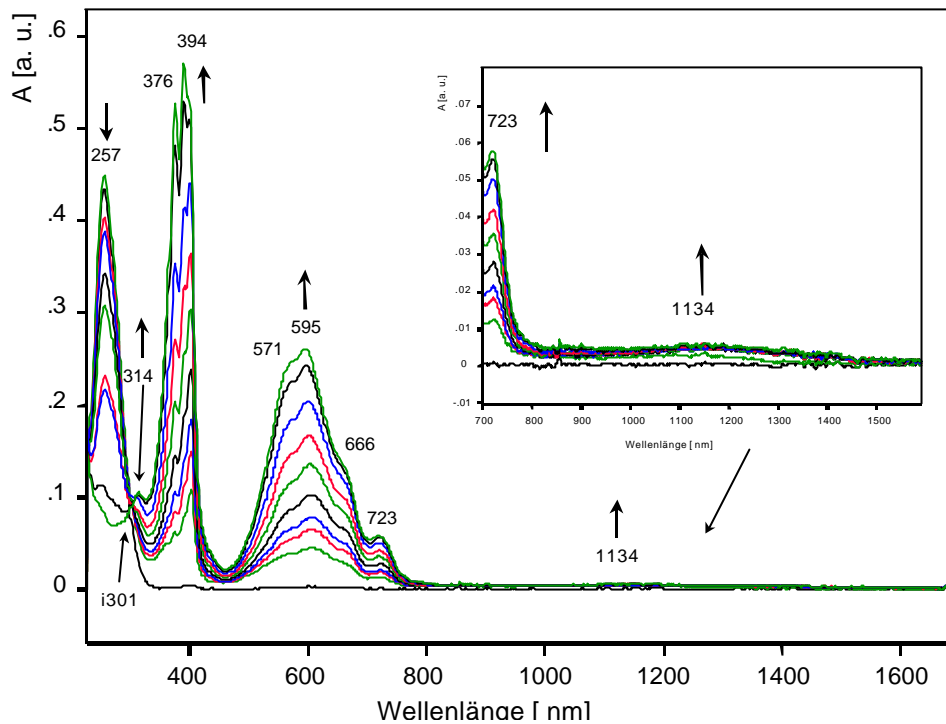
Über obige Resultate hinaus lassen sich weitere Veränderungen der Spektren beobachten, die auf Pimerisation zurückgeführt werden können [23] (siehe auch Einführung Kap. 1.1). Mit zunehmender Wechselwirkung zwischen den radikal-kationischen Bipyridindiumeinheiten von para-Box-Bipyr **(14)** nach ortho-Box-Bipyr **(13)** verschieben sich die Banden des Spektrums der Bisradikalkationen zu kürzeren Wellenlängen. Entsprechend treten spektrale Veränderungen auf, wie sie für die Spektren der Radikalkationen der Modellverbindungen bei höheren Konzentrationen typisch sind. So besitzt die Bande bei 400 nm von **(14)** und **(12)** zwei Peaks, wobei sich die Intensitäten der beiden Peaks von para-Box-Bipyr **(14)** nach meta-Box-Bipyr **(12)** umkehren. Ähnlich verhält es sich mit der Bande bei 600 nm. Die Schulter links des Hauptmaximums von **(14)** wird bei **(12)** zum Hauptmaximum und die Schulter bei 660 nm verringert ihre Intensität. Bei **(13)** verschwindet der jeweilig längerwelligere Teil der Banden um 400 nm bzw. 600 nm rechts vom Hauptpeak. Dies entspricht völlig der Literatur [23].

Der erste Reduktionsschritt der Wirtverbindungen (**(14)**, **(12)**, **(13)**) scheint gemäß dem Cyclovoltammogramm einheitlich vom Tetrakation zum Bisradikalkation zu verlaufen. Spektroskopisch nimmt jedoch die Intensität der Peaks der Banden während der Reduktion ungleichmäßig zu. So besteht die Bande bei 400 nm von **(14)** in Abb. 49 anfangs aus drei Peaks bei 376 nm, 394 nm und 402 nm, deren Intensität auch in dieser

Reihenfolge zunimmt. Im weiteren Verlauf der Reduktion gewinnt aber der mittlere Peak immer mehr an Dominanz, während der ursprüngliche Hauptpeak bei 402 nm zur Schulter des neuen Hauptpeaks bei 394 nm wird. Gleichzeitig nimmt die Intensität des ursprünglich kleinsten Peaks bei 376 nm zu bis seine Intensität fast gleich hoch ist wie die des Peaks bei 394 nm (Abb. 50). Der isosbestische Punkt bei 301 nm zeigt eine einheitliche Reduktion von para-Box-Bipyr (**14**) an [62].



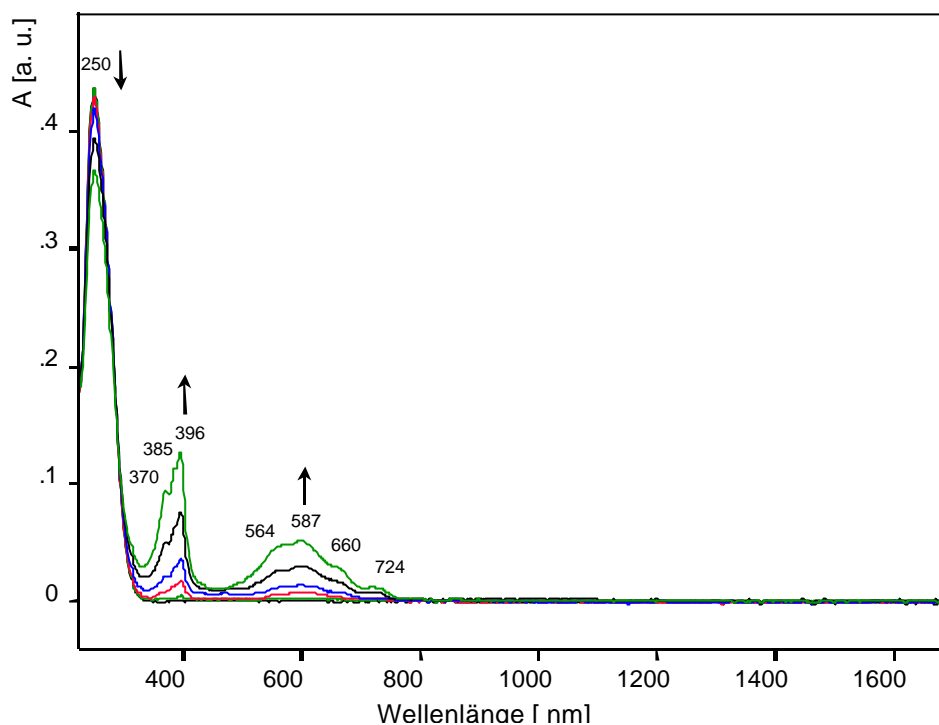
**Abbildung 49.** Die ersten vier Spektren am Beginn der spektroelektrochemischen Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen para-Box-Bipyr (**14**) (s.a. Abb. 50).  $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).



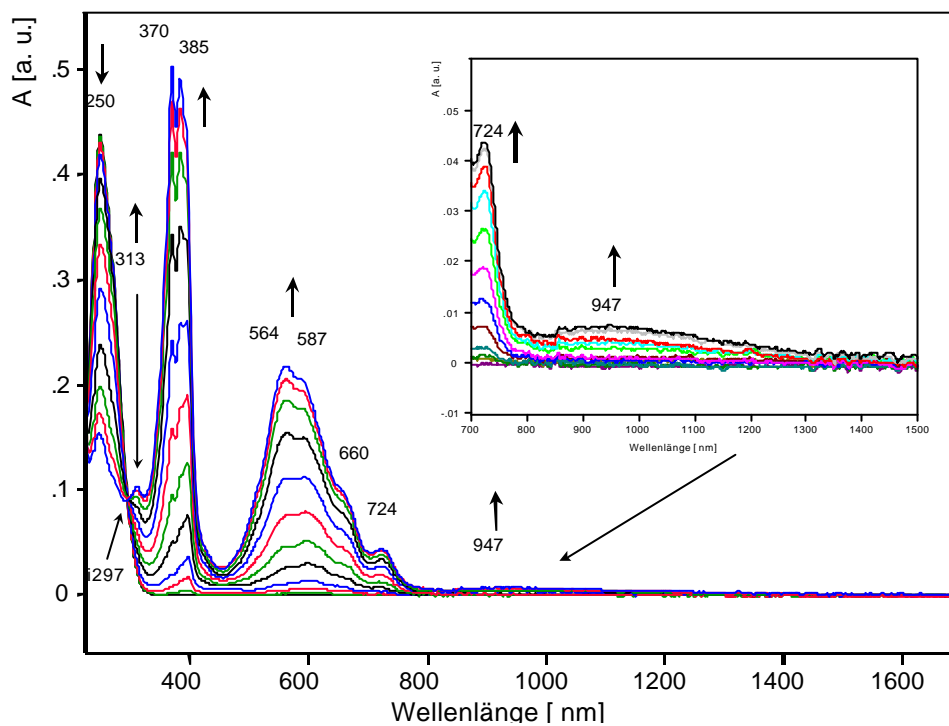
**Abbildung 50.** *Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikal-kationischen para-Box-Bipyr (14).  
 $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).  
 Inset: Vergrößerung des langwelligen Teils des Spektrums.*

Die gleichen Beobachtungen macht man im Falle von **(12)** (Abb. 51 und 52). Auch hier wächst anfangs die Bande bei 400 nm gleichmäßig an, bevor sich dann die Intensitäten der einzelnen Peaks der Bande unterschiedlich stark vergrößern. Der linke Peak wächst am stärksten an, während der rechte Peak kaum noch als Schulter des mittleren Peaks auszumachen ist.



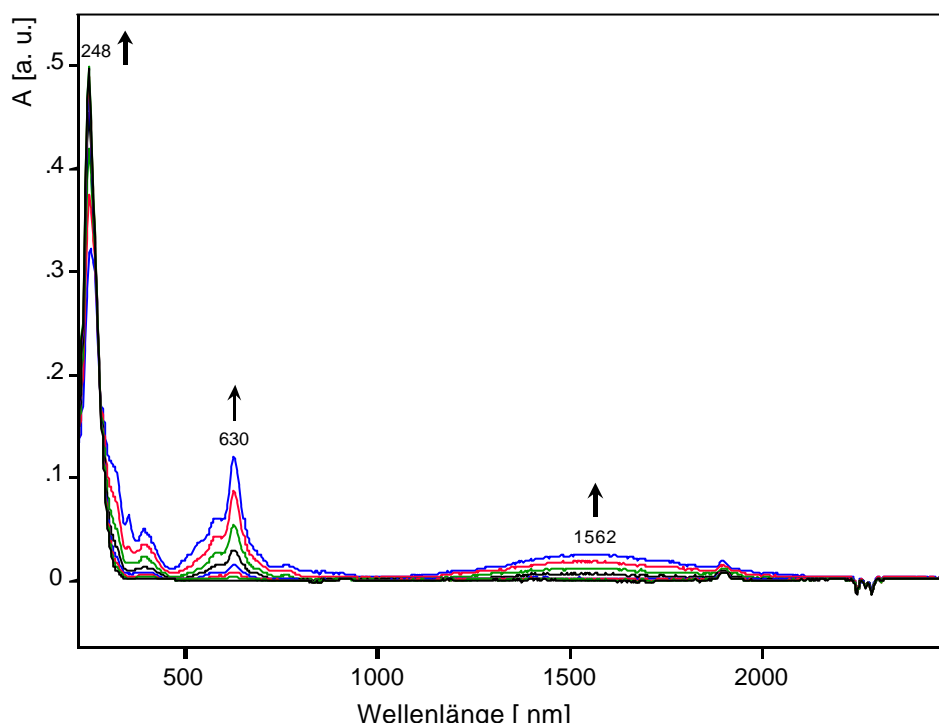


**Abbildung 51.** Die ersten fünf Spektren am Beginn der spektroelektrochemischen Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen meta-Box-Bipyr (**12**) (s.a. Abb. 52).  $c = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).



**Abbildung 52.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen meta-Box-Bipyr (**12**).  $c = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril). Inset: Vergrößerung des langwelligeren Teils des Spektrums.

Bei **(14)** und **(12)** erhöhen sich die Intensitäten der Banden in den jeweiligen Spektren kontinuierlich mit steigendem Potential im Bereich des ersten Reduktionsschrittes. Deshalb lässt sich der besondere spektroskopische Zwischenzustand von **(14)** und **(12)** nur durch den Vergleich der Verhältnisse der Peakintensitäten in den Spektren untereinander erkennen. Bei **(13)** jedoch erscheinen in der ersten Hälfte des vermessenen Potentialbereiches des ersten Reduktionsschrittes Banden (Abb. 53), die bei fortschreitender Reduktion wieder verschwinden.

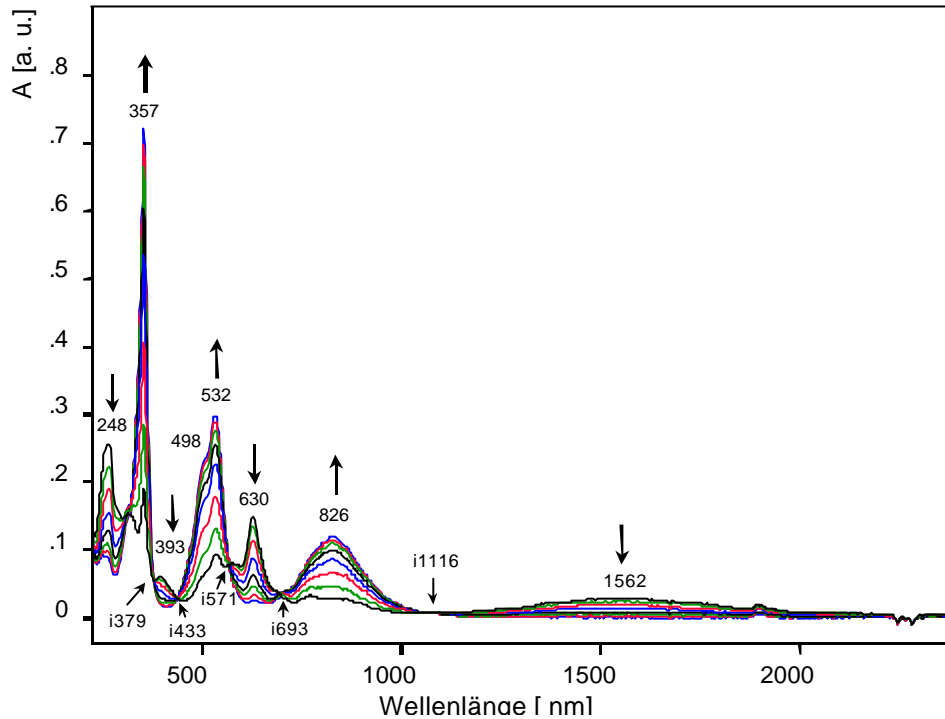


**Abbildung 53.** *Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum radikaltrikationischen ortho-Box-Bipyr **(13)**.  
 $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).*

Es handelt sich dabei insbesondere um die Bande bei 1562 nm in Abb. 53, die die typische Form einer Charge-Transfer-Bande besitzt. Bei der Reduktion von tetrakationischem **(13)** zum Bisradikalkation wird auch eine radikaltrikationische Spezies erzeugt. Durch Anregung mit Licht kann in ihr eine Ladungsübertragung von ihrer radikalkationischen auf die dikationische Untereinheit induziert werden.

Scannt man den restlichen Potentialbereich des ersten Reduktionsschrittes, dann treten die Banden des bisradikalkationischen **(13)** auf (Abb. 54). Die Banden des radikaltrikationischen **(13)** verschwinden und die des bisradikalkationischen **(13)** treten

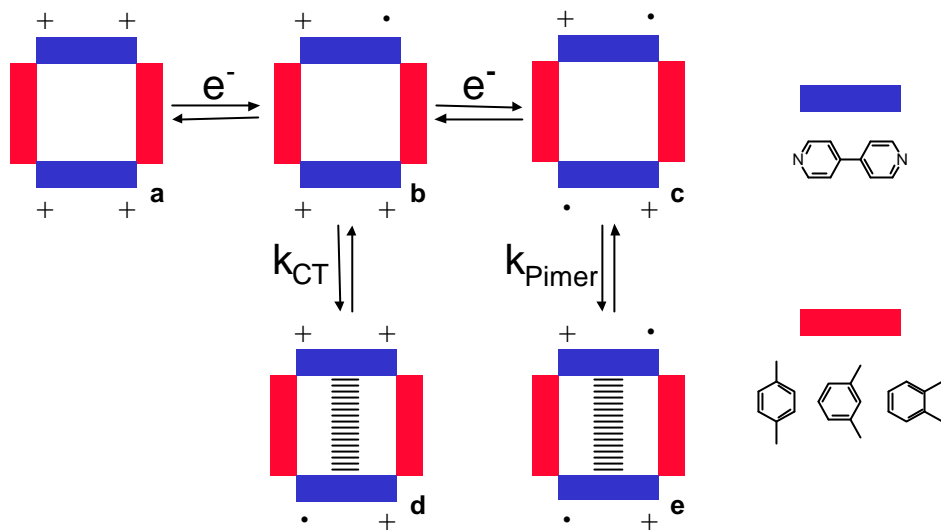
hervor. Eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen bisradikalkationischem **(13)** kann ausgeschlossen werden, da die Meßergebnisse bei einer vergleichbar niedrigen Konzentration von  $0.9 \cdot 10^{-3}$  mol/l der Modellverbindungen erhalten werden. Bei dieser Konzentration kann bei **(3)** bzw. **(50)** keine Wechselwirkungsbande beobachtet werden.



**Abbildung 54.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikaltrikationischem zum bisradikalkationischen ortho-Box-Bipyr **(13)**.  
 $c = 0.4 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

In Abb. 54 sind fünf isosbestische Punkte (i) zu erkennen, die eindrucksvoll die Einheitlichkeit der Reduktion von radikaltrikationischem zum bisradikalkationischen ortho-Box-Bipyr **(13)** belegen.

Die folgende Abb. 55 wiederholt in anschaulicher Form das Reaktionsgleichgewicht der Reduktion von Tetrakation (**a**) zum Bisradikalkation (**c**) von **(14)**, **(12)** und **(13)**.



**Abbildung 55.** Schema der Redox- und Reaktionsgleichgewichte aufgrund der spektroelektrochemischen Ergebnisse.

Die spektroskopischen Ergebnisse legen nahe, daß die Reduktion von Tetrakation (**a**) zum Bisradikalkation (**c**) über den Zwischenzustand eines Radikaltrikations (**b**) verläuft. Dies führt jedoch bei **(14)** und **(12)** nicht zu Veränderungen im Spektrum wie im Fall **(13)**. Die unterschiedliche Intensitätszunahme im Laufe der Reduktion von **(14)** und **(12)** ist wahrscheinlich auf einen anfangs 50%igen Reduktionsumsatz von **(a)** nach **(c)** zurückzuführen. Formal entspricht der 50%ige Reduktionsumsatz einem vollständigen Umsatz von **(a)** nach **(b)**. Spezies **(b)** steht bei **(14)** und **(12)** nicht im Gleichgewicht mit **(d)**, denn dafür geben die spektroelektrochemischen Ergebnisse keine Hinweise. Bei weiterem Umsatz bildet sich das für das Bisradikalkation typische Spektrum heraus. Bei **(13)** kann wegen des kleineren Abstands der Untereinheiten zueinander eine spektroskopische Anregung von **(b)** erfolgen. Spezies **(b)** steht deshalb mit **(d)** im chemischen Gleichgewicht. Bei Spezies **(d)** handelt es sich um einen intramolekularen Charge-Transfer-Komplex, der durch die Bande bei 1562 nm (Abb. 53) charakterisiert wird. Spezies **(d)** hat aber keine Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten von **(13)**, d. h. Spezies **d** unterscheidet sich elektrochemisch nicht von Spezies **b** in Abb. 54.

Obwohl die Reduktion von meta-Box-Bipyr **(12)** und ortho-Box-Bipyr **(13)** cyclovoltammetrisch in zwei Teilschritten vom Bisradikalkation zum neutralen Zustand verläuft, lassen sich die den Teilschritten entsprechenden Spezies spektroskopisch nicht zuordnen. Die Reduktion verläuft wie bei para-Box-Bipyr **(14)** spektroskopisch in einem Schritt.

### 3.1.3 Offenkettige 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen

Tab. 6 listet die Konzentrationen der nachfolgend untersuchten Lösungen in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid auf:

Verbindung	Konzentration
para-Pinz-Bipyr-Me <b>(9)</b>	$0.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l (6.4 mg/10 ml)
meta-Pinz-Bipyr-Me <b>(10)</b>	$0.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l (3.7 mg/10 ml)
ortho-Pinz-Bipyr-Me <b>(11)</b>	$0.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l (6.4 mg/10 ml)
para-Pinz-Bipyr-Benz <b>(25)</b>	$0.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l (5.0 mg/10 ml)
meta-Pinz-Bipyr-Benz <b>(26)</b>	$0.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (5.9 mg/ 10 ml)
ortho-Pinz-Bipyr-Benz <b>(27)</b>	$0.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (6.4 mg/10 ml)

**Tabelle 6.** Konzentrationen der offenkettigen Wirtverbindungen **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(25)**, **(26)** und **(27)** in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

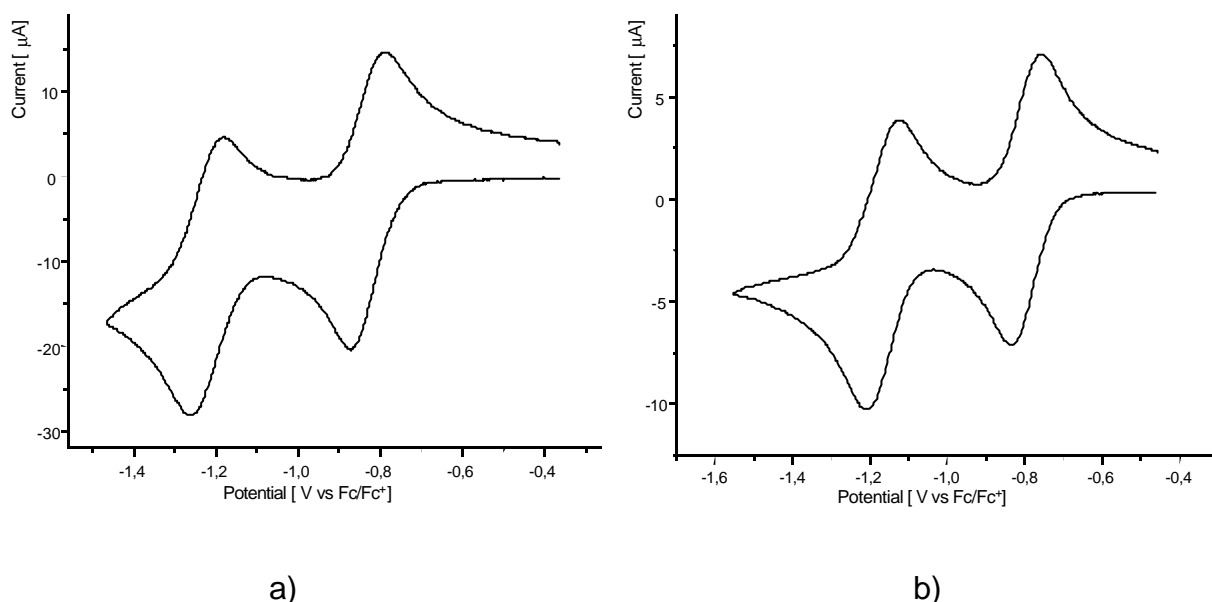
#### 3.1.3.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Kurvenformen der Cyclovoltammogramme aller halboffenen Wirtverbindungen (Abb. 56 bis 58) gleichen denen der cyclischen Wirtverbindung **(14)**. Ebenso wie im Falle von **(14)** können theoretisch vier Redoxschritte erwartet werden (Abb. 40 gilt sinngemäß auch für alle halboffenen Wirtverbindungen). Die spektroelektrochemischen Untersuchungen im folgenden Kapitel zeigen, daß alle halboffenen Wirtverbindungen bis zur neutralen Spezies reduziert werden. Es werden also bis zu vier Elektronen

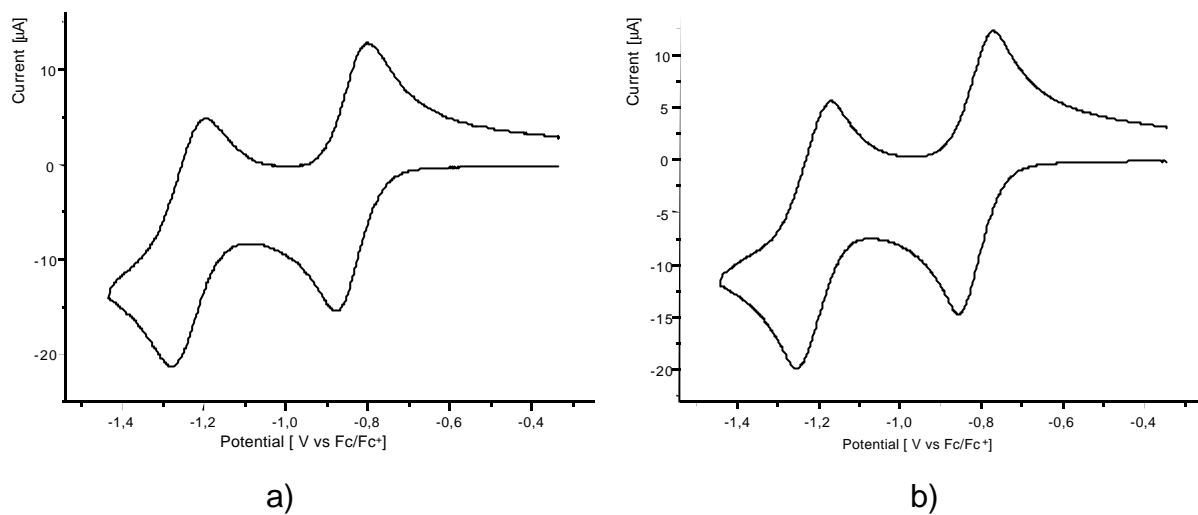
übertragen. Die offenkettigen Wirtverbindungen werden also in zwei Schritten reduziert, wobei die beiden 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten entweder bei gleichem Potential reduziert werden oder die Reduktionspotentiale  $E^I$  und  $E^{II}$  bzw.  $E^{III}$  und  $E^{IV}$  (s. Abb. 40) liegen so nahe zusammen, daß die Cyclovoltammetrie nur jeweils ein gemittelttes Signal liefert.

Aus dem Vergleich der Differenz der Peakspitzenpotentiale des ersten und zweiten Schrittes, die in der gleichen Größenordnung mit dem des internen Standards liegen, kann man folgern, daß sich die beiden 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten unabhängig voneinander wie eigenständige Redoxverbindungen verhalten. Sie wechselwirken nicht miteinander und die Elektronenübertragungen finden rein statistisch statt [37 a)]. Außerdem kann man aus dem ähnlichen Differenzbetrag der Peakspitzenpotentiale des ersten und zweiten Redoxschrittes sowie dem des internen Standards schließen, daß die Reduktion elektrochemisch vollständig reversibel ist. Dies wird durch die gleichen Strombeträge von  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$  und deren Unabhängigkeit von der Scanrate unterstützt.

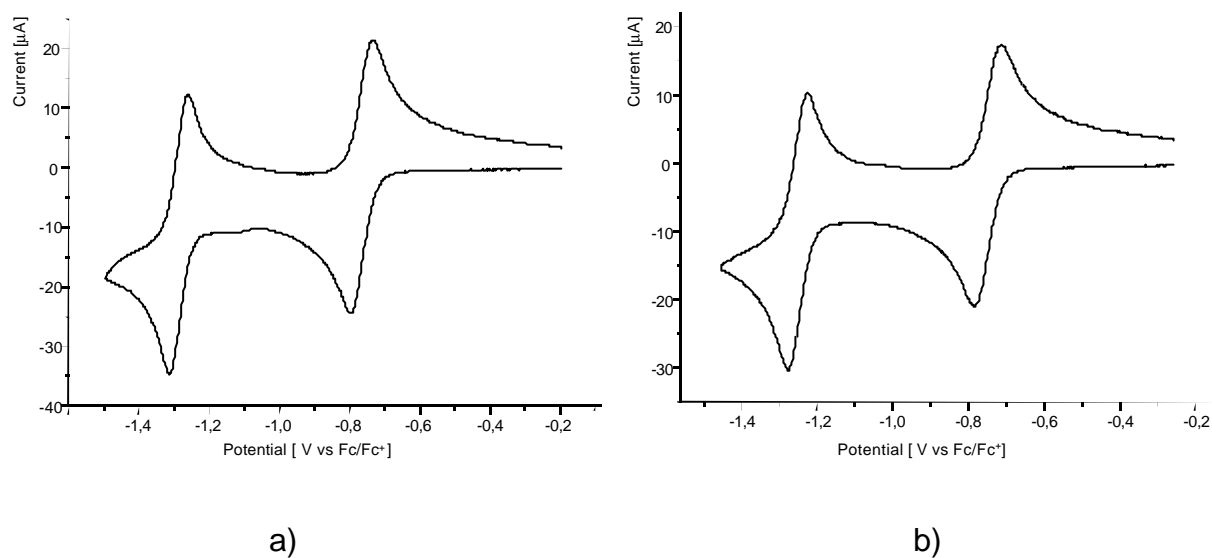
Im Unterschied zu den cyclischen meta- bzw. ortho-verknüpften Wirtverbindungen sind keine Aufspaltungen des zweiten Reduktionsschrittes in zwei einzelne Schritte bei den entsprechenden halboffenen Wirtverbindungen erkennbar.



**Abbildung 56.** a) Cyclovoltammogramm von *p*-Pinz-Bipyr-Me (**9**);  $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .  
 b) Cyclovoltammogramm von *p*-Pinz-Bipyr-Benz (**25**);  $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .  
 Scanrate 100 mV/s; (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).



**Abbildung 57.** a) Cyclovoltammogramm von *m*-Pinz-Bipyr-Me (**10**);  $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .  
 b) Cyclovoltammogramm von *m*-Pinz-Bipyr-Benz (**26**);  $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .  
 Scanrate 100 mV/s; (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).



**Abbildung 58.** a) Cyclovoltammogramm von *o*-Pinz-Bipyr-Me (**11**);  $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .  
 b) Cyclovoltammogramm von *o*-Pinz-Bipyr-Benz (**27**);  $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .  
 Scanrate 100 mV/s; (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

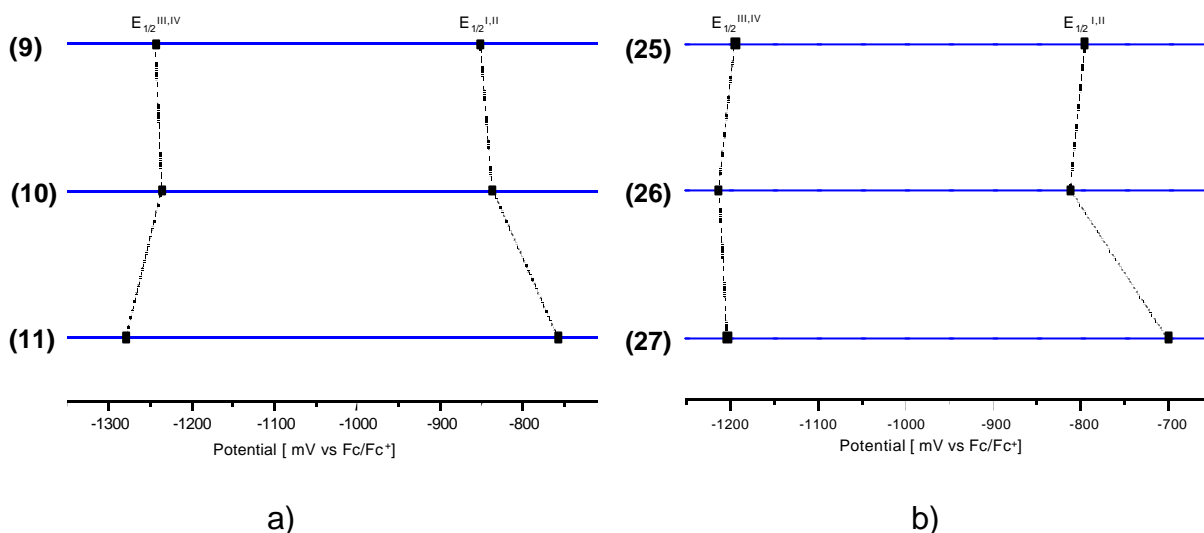
Reduktionspotential	$E_{1/2}^{I,II}$	$E_{1/2}^{III,IV}$	$\Delta E_{1/2}^{(I,II),(III,IV)}$
<b>(9)</b>	-0.85	-1.24	0.39
<b>(10)</b>	-0.84	-1.24	0.40
<b>(11)</b>	-0.76	-1.28	0.52
<b>(25)</b>	-0.80	-1.19	0.39
<b>(26)</b>	-0.81	-1.21	0.40
<b>(27)</b>	-0.70	-1.20	0.50

**Tabelle 7.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des para-Pinz-Bipyr-Me **(9)**, meta-Pinz-Bipyr-Me **(10)** und ortho-Pinz-Bipyr-Me **(11)** und des para-Pinz-Bipyr-Benz **(25)**, meta-Pinz-Bipyr-Benz **(26)** und ortho-Pinz-Bipyr-Benz **(27)**. (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Das erste Reduktionspotential des **(9)** ist verglichen mit dem der Modellverbindung **(3)** um 23 mV zu einem negativeren Potential verschoben, das erste Reduktionspotential des **(25)** ist verglichen mit dem der Modellverbindung **(50)** um 48 mV verschoben. Diese Verschiebungen sind auf den Einfluß des Spacers zurückzuführen. Im allgemeinen sind die benzylierten, halboffenen Verbindungen leichter reduzierbar als die methylierten.

Abb. 59 zeigt in einem grafischen Vergleich den Verlauf der Reduktionspotentiale der methylierten (**(9)**, **(10)**, **(11)**) und benzylierten (**(25)**, **(26)**, **(27)**) halboffenen Wirtverbindungen. Der schematische Vergleich zeigt den sterischen Einfluß der Art des Spacers und des Zweitsubstituenten des Bipyridindiums (Methyl- oder Benzylsubstituent) auf die Reduktionspotentiale.





**Abbildung 59.** Schematischer Vergleich der Reduktionspotentiale der  
a) *para*-Pinza-Bipy-Me (**9**), *meta*-Pinza-Bipy-Me (**10**) und *ortho*-Pinza-Bipy-Me (**11**).  
b) *para*-Pinza-Bipy-Benz (**25**), *meta*-Pinza-Bipy-Benz (**26**) und *ortho*-Pinza-Bipy-Benz (**27**).

Die Spacer und Zweitsubstituenten (Methyl- oder Benzylsubstituent) der offenkettigen Wirtverbindungen zeigen einen deutlichen Einfluß auf das erste Reduktionspotential. Der Einfluß wird besonders am Potentialsprung der *meta*-Pinzetten zu den *ortho*-Pinzetten deutlich erkennbar. Der Potentialunterschied zwischen *meta*-Pinza-Bipy-Me (**10**) und *ortho*-Pinza-Bipy-Me (**11**) beträgt 0.08 V, zwischen *meta*-Pinza-Bipy-Benz (**26**) und *ortho*-Pinza-Bipy-Benz (**27**) 0.11 V. Der große Potentialunterschied der *meta*-Pinzetten zu den *ortho*-Pinzetten ist auf die erhöhte Ladungsdichte zurückzuführen. Die Differenz zwischen den Potentialunterschieden der methylierten und der benzylierten Pinzetten ist auf die Abschirmung durch die Benzylsubstituenten zurückzuführen.

Das zweite Reduktionspotential der Pinzetten (**25**) bis (**27**) ist unabhängig von der Substituierung (Methylierung bzw. Benzylierung), es ist dagegen abhängig von der Art der Spacer. Dies wird beim Vergleich der Reduktionspotentialunterschiede  $\Delta E_{1/2}^{(I,II),(III,IV)}$  deutlich. Je näher die beiden Bipyridindiiumeinheiten einer Verbindung beieinander liegen, desto größer ist die Differenz der Reduktionspotentiale.

Im Gegensatz zu den cyclischen Verbindungen (**12**) und (**13**) findet keine Aufspaltung des zweiten Reduktionsschrittes in zwei einzelne, cyclovoltammetrisch auflösbare Schritte statt.

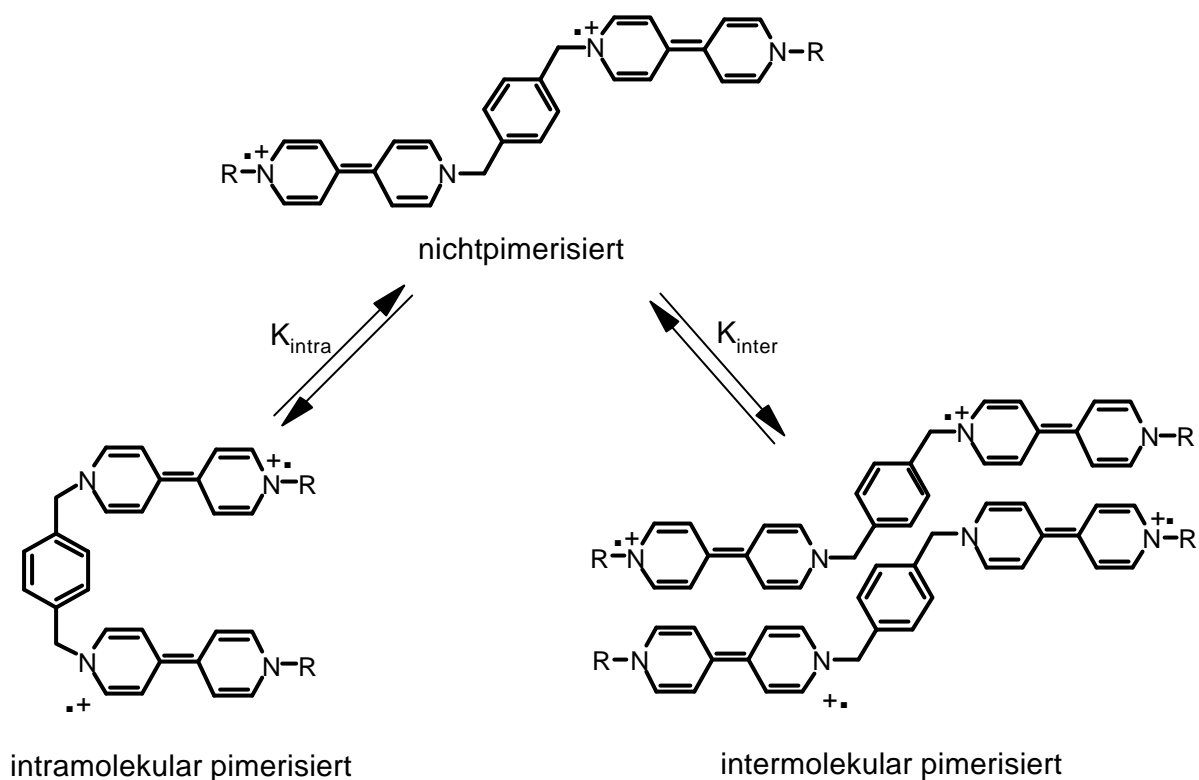
### 3.1.3.2 Konformation

Gerade bei den halboffenen Wirtverbindungen ist zu diskutieren, ob die Effekte der Wechselwirkungen zwischen den radikalkationischen Bipyridindiumuntereinheiten auf das Cyclovoltammogramm nicht auch auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhen können (Abb. 60). S. Hünig [23] hat diesen Sachverhalt bereits ausführlich untersucht. Dazu werden die relativen Anteile der nichtpimerisierten, intramolekular und intermolekular pimerisierten Radikalkationen aus spektroskopischen Daten ermittelt. Unter Anwendung der Prinzipien der Doppelwellenlängen-Spektroskopie (Äquiabsorptionsmethode) [63] an überlagerten Spektren zweier Komponenten bei zwei Wellenlängen wird die Konzentration der nichtpimerisierten, radikalkationischen Verbindung ( $c^{np}$ ) bestimmt. Die Differenz zur Gesamtkonzentration der eingesetzten Verbindung ergibt den Anteil an pimerisierter, radikalkationischer Verbindung ( $c^{intra,inter} = c^{intra} + c^{inter}$ ). Durch Variieren der Gesamtkonzentration der eingesetzten Verbindung und Anwendung der folgenden Gleichung kann man die Gleichgewichtskonstanten  $K_{intra}$  und  $K_{inter}$  bestimmen:

$$c^{intra,inter} = K_{intra} c^{np} + 2K_{inter} (c^{np})^2$$

Aus den so bestimmten Werten für  $K_{intra}$  und  $K_{inter}$  lassen sich die Konzentrationen  $c^{intra}$  bzw.  $c^{inter}$  wie folgt berechnen:

$$K_{intra} = \frac{c^{intra}}{c^{np}}$$
$$K_{inter} = \frac{c^{inter}}{(c^{np})^2}$$



**Abbildung 60.** Darstellung des Gleichgewichts aus nicht-, inter- und intramolekular pimerisierten Bisradikalkationen am Beispiel der halboffenen 4,4'-Bipyridindiuumeinheiten.

	$c^{\text{np}}$ [%]	$c^{\text{intra}}$ [%]	$c^{\text{inter}}$ [%]
<b>(25)</b>	98	-	2
<b>(26)</b>	96	3	1
<b>(27)</b>	22	78	?

**Tabelle 8.** Relative Anteile der nichtpimerisierten ( $c^{\text{np}}$ ), intramolekular pimerisierten ( $c^{\text{intra}}$ ) und intermolekular pimerisierten ( $c^{\text{inter}}$ ) bisradikalkationischen para-Pinz-Bipyr-Benz (**25**), para-Pinz-Bipyr-Benz (**26**) und para-Pinz-Bipyr-Benz (**27**) bei einer Gesamtkonzentration von  $c = 10^{-4}$  mol/l in Acetonitril bei 300 K [23].

Aufgrund der Daten in Tab. 8 lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

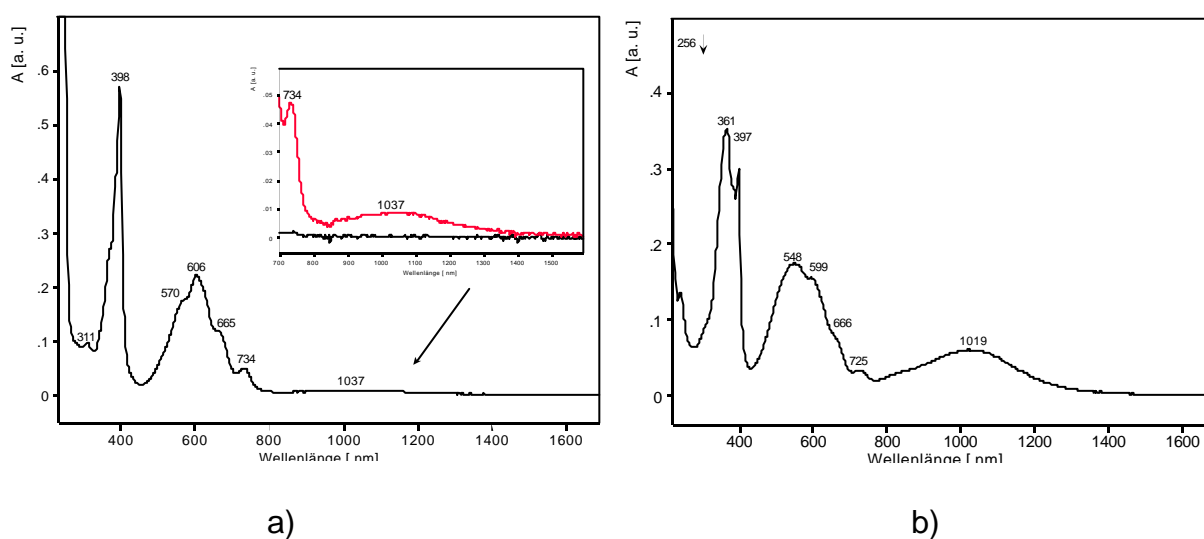
1. es ist nur intramolekulare Pimerisation möglich.
2. vollständige intramolekulare Pimerisation wird nur bei ortho-Pinz-Bipyr-Benz (**27**) beobachtet.

Genau dies konnte auch A. Harriman [8] aus seinen Messungen ableiten (siehe Einführung Kap. 1.2), sowie A. Deronzier [64].

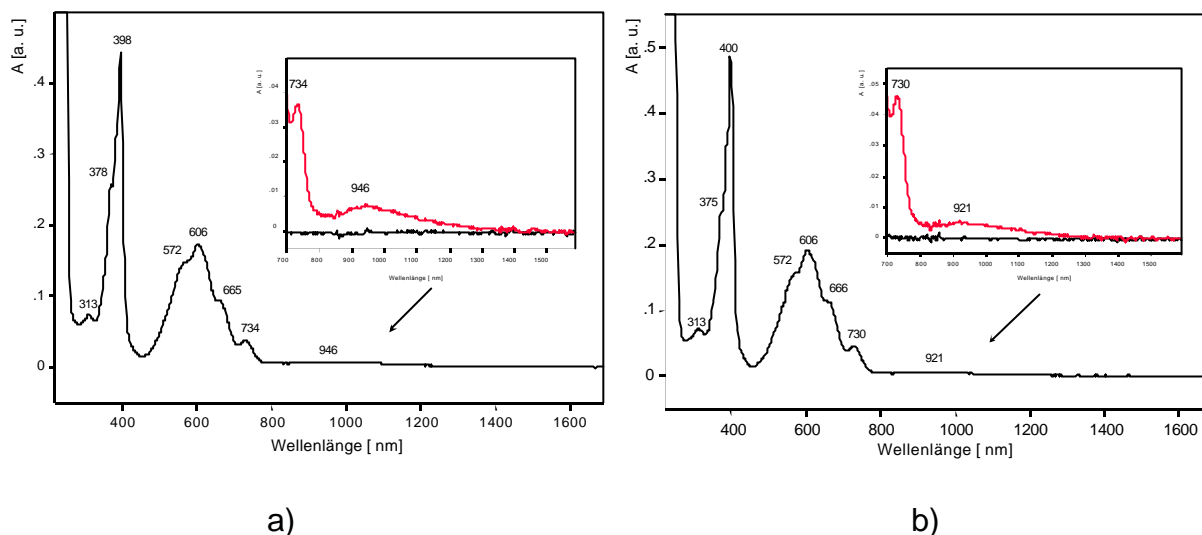
### 3.1.3.3 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Analog den UV/VIS/NIR-Spektren der cyclischen Wirtverbindungen zeigen die halboffenen Verbindungen im tetrakationischen Zustand nur eine einzige Bande bei 257 nm, im neutralen eine Bande bei 394 nm (Spektren nicht abgebildet).

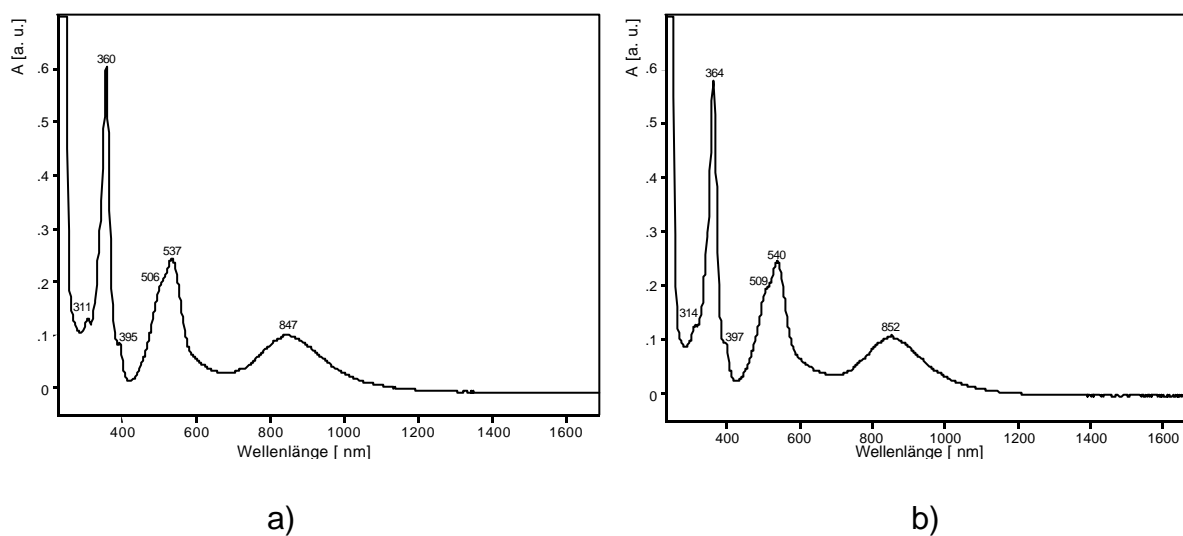
Die Pimerisationsbande der bisradikalkationischen Zustände **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(26)** und **(27)** haben den gleichen Charakter bzgl. Lage, Breite und Intensität wie die entsprechenden Banden der cyclischen Verbindungen. Die übrigen Banden der bisradikalkationischen **(9)**, **(10)** und **(26)** zeigen Ähnlichkeiten mit den Spektren der Modellverbindungen in niedriger Konzentration ( $0.9 \cdot 10^{-3}$  mol/l), während bisradikalkationisches **(25)** Ähnlichkeit mit den Modellverbindungen in hoher Konzentration ( $16 \cdot 10^{-3}$  mol/l) zeigt. Die Spektren des **(11)** und **(27)** sind dem des **(13)** sehr ähnlich. Da die Konzentrationen von **(11)** und **(27)** ähnlich niedrig wie die von **(13)** sind, kann man analog zu **(13)** eine intermolekulare Wechselwirkung ausschließen. Bei **(9)**, **(10)** und **(26)** findet wahrscheinlich auch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den radikalkationischen 4,4'-Bipyridindiumeinheiten statt, aber infolge des größeren Abstandes zwischen den 4,4'-Bipyridindiumeinheiten ist die Intensität der Pimerisationsbande klein und die übrigen Banden unverändert. Im Falle von **(25)** erscheint es plausibel, aufgrund der Ergebnisse von S. Hünig [23] (siehe Tab. 8) eine intermolekulare Pimerisation anzunehmen.



**Abbildung 61.** Spektren des  
a) bisradikalkationischen para-Pinz-Bipyr-Me **(9)**;  $c = 0.6 \cdot 10^{-3}$  mol/l  
b) bisradikalkationischen para-Pinz-Bipyr-Benz **(25)**;  $c = 0.4 \cdot 10^{-3}$  mol/l  
in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.



**Abbildung 62.** Spektren des  
 a) bisradikalkationischen *meta*-Pinz-Bipyr-Me (**10**);  $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 b) bisradikalkationischen *meta*-Pinz-Bipyr-Benz (**26**);  $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.



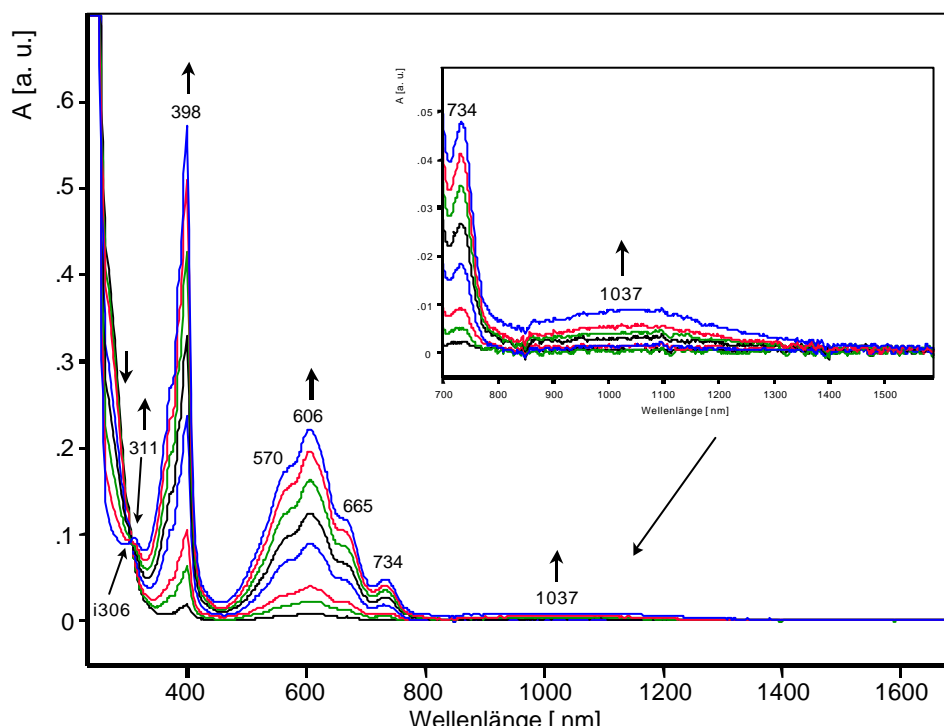
**Abbildung 63.** Spektren des  
 a) bisradikalkationischen *ortho*-Pinz-Bipyr-Me (**11**);  $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 b) bisradikalkationischen *ortho*-Pinz-Bipyr-Benz (**27**);  $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

Die Pimerisationsbande von (**9**) und (**25**) befindet sich bei 1037 nm bzw. 1019 nm, wobei die Intensität der Bande von (**25**) verglichen mit der von (**9**) sehr hoch ist. (**10**) und (**26**) haben eine Bande bei 946 nm bzw. 921 nm, ihre Intensitäten sind ähnlich schwach wie bei (**10**). Im Falle von (**11**) und (**27**) liegt die Bande bei 847 nm und 852 nm, die

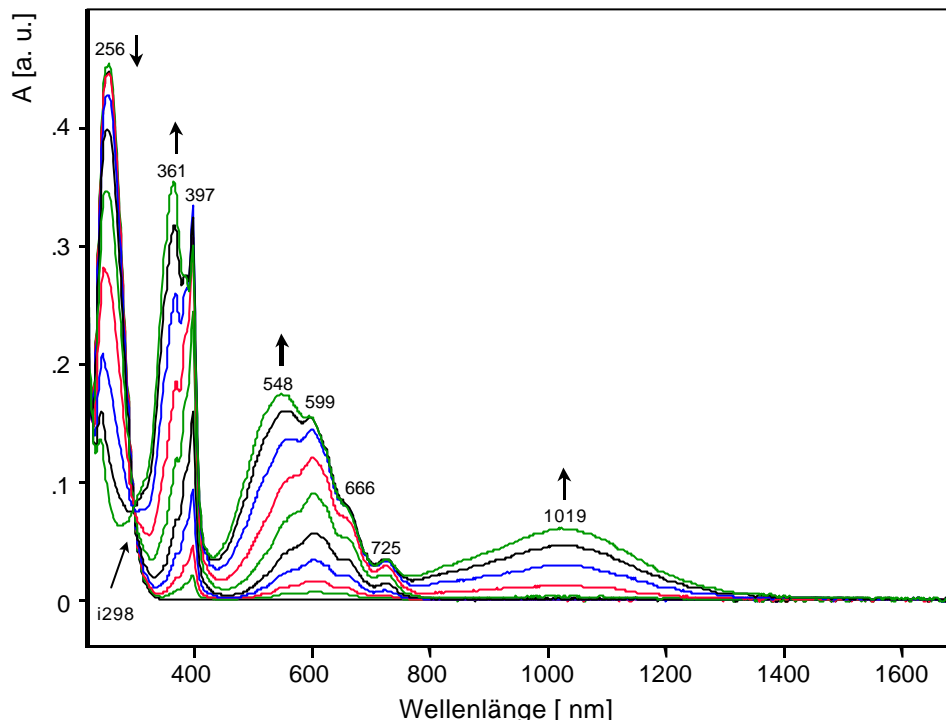
Intensitäten sind ähnlich hoch wie bei **(25)**. Die räumliche Annäherung der 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten der halboffenen Wirtverbindungen führt also zu einer hypsochromen Verschiebung der Pimerisationsbande. Die Intensität der Pimerisationsbande steigt ähnlich wie bei den cyclischen Wirtverbindungen infolge der räumlichen Annäherung der Bipyridindiumuntereinheiten an.

Para-Pinz-Bipyr-Benz **(25)** zeigt im Gegensatz zu allen halboffenen Verbindungen ein anderes Verhalten. Es besitzt eine sehr intensive Pimerisationsbande bei 1019 nm. Die übrigen Banden zeigen gleichzeitig ähnlich wie die Modellverbindung **(50)** typische Veränderungen, die auf eine Wechselwirkung zwischen den radikalkationischen Bipyridindiumeinheiten hinweisen.

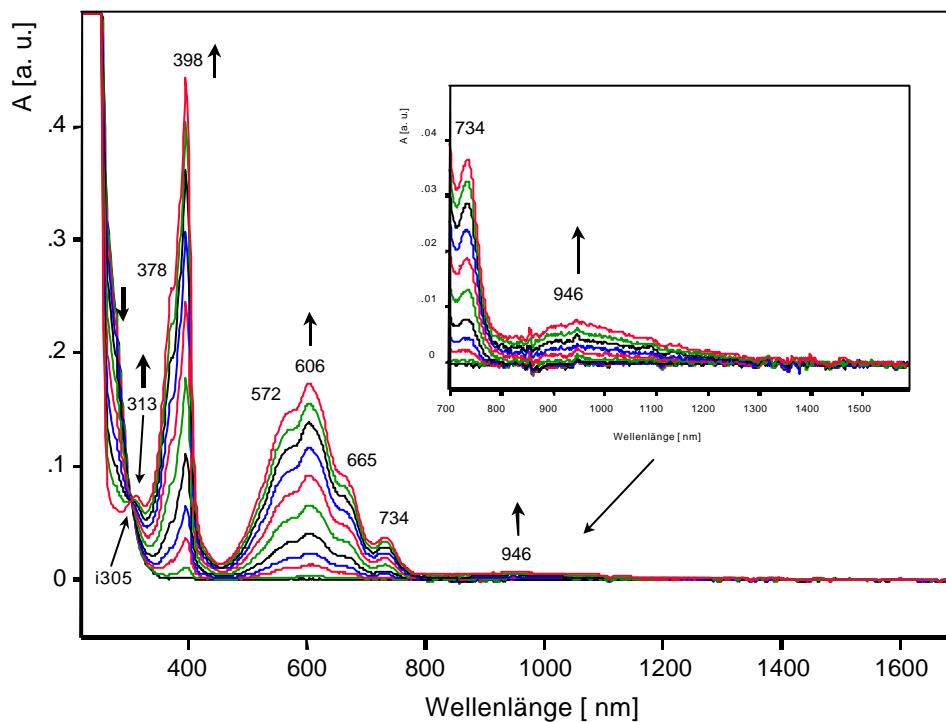
Im Unterschied zu den cyclischen Verbindungen lassen sich keine Veränderungen während der Reduktion im Verlauf des Anwachsens der einzelnen Banden erkennen. Weder ist ein expliziter radikaltrikationischer Zwischenzustand wie bei **(13)** festzustellen, noch sind unterschiedlich stark anwachsende Intensitäten der Banden im Verlauf der Reduktion zum bisradikalkationischen Zustand wie bei **(12)** spektroskopisch zu detektieren. Es findet keine Wechselwirkung zwischen den jeweils unsymmetrisch geladenen Spezies der Untereinheiten in **(9)** bis **(11)** bzw. **(25)** bis **(27)** statt.



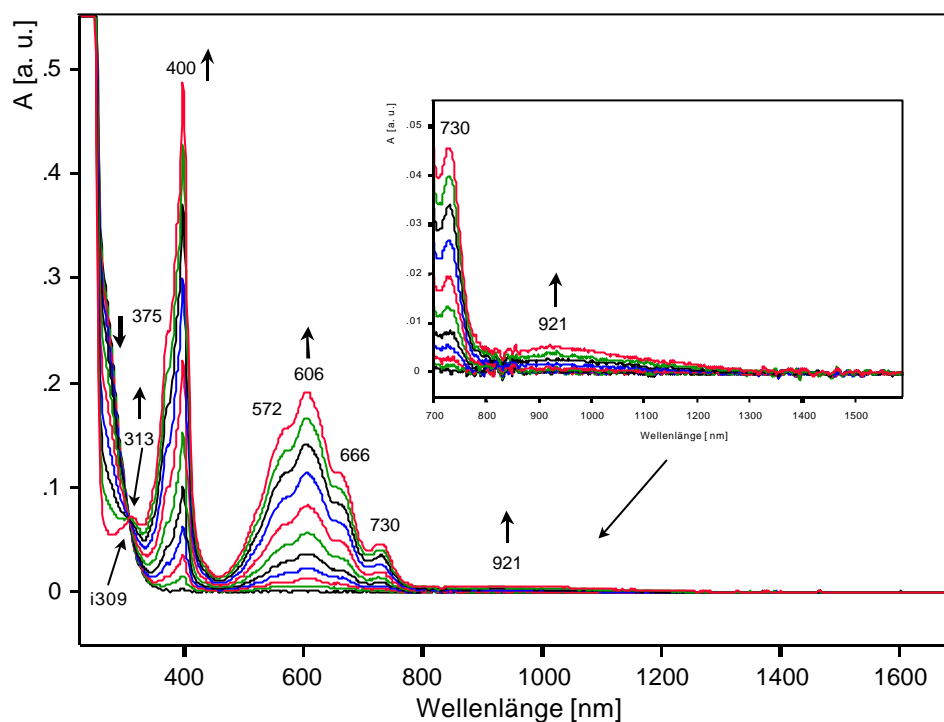
**Abbildung 64.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen para-Pinz-Bipyr-Me **(9)**.  
 $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).



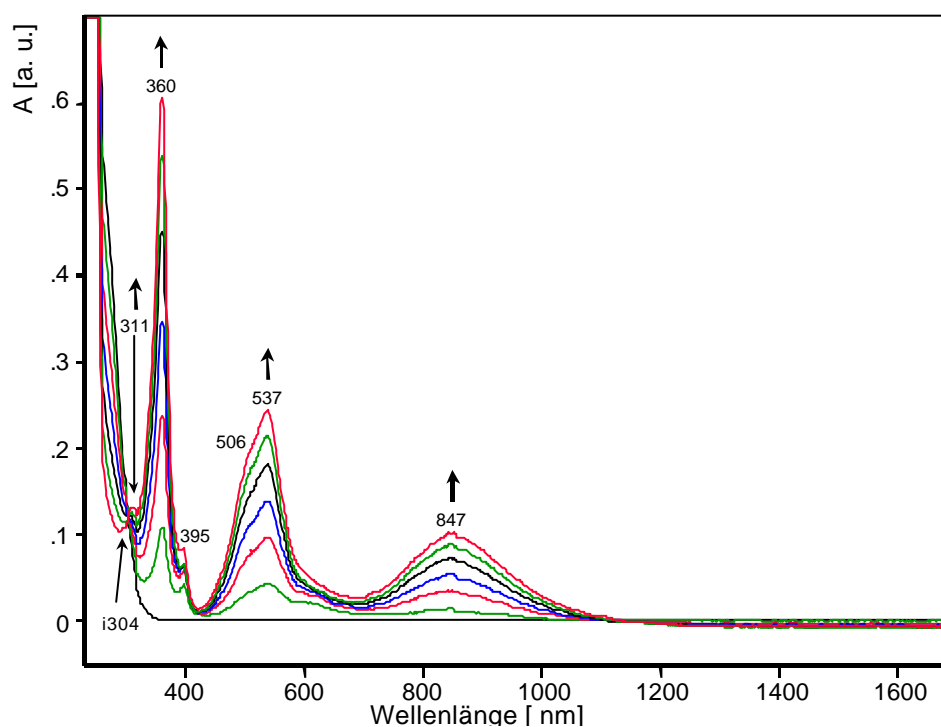
**Abbildung 65.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen *para*-Pinz-Bipyr-Benz (**25**).  
 $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylformamid}$ ).



**Abbildung 66.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen *meta*-Pinz-Bipyr-Me (**10**).  
 $c = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylformamid}$ ).

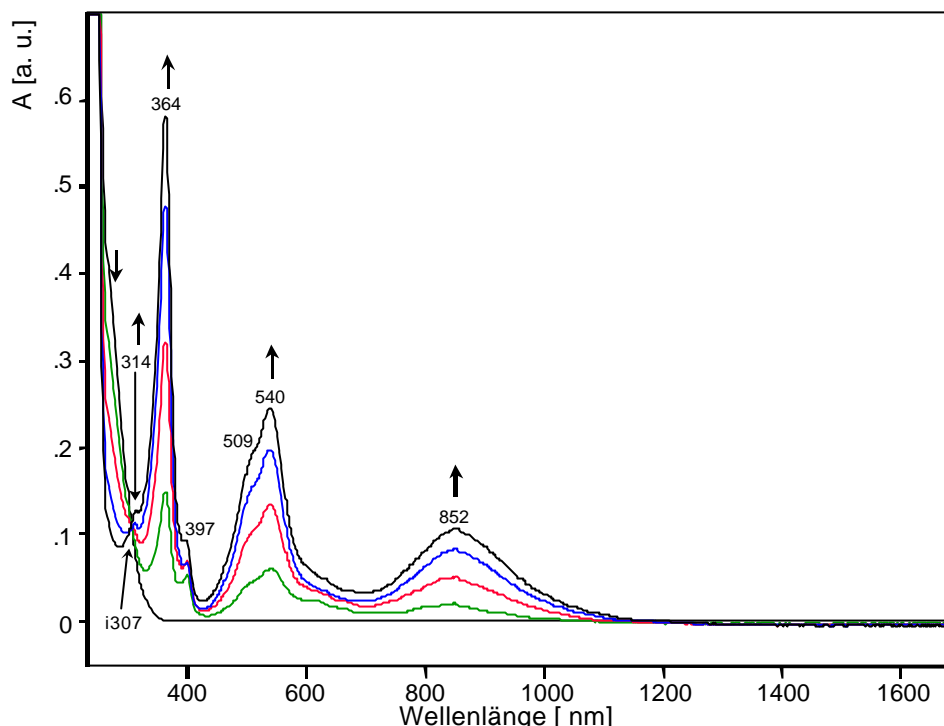


**Abbildung 67.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen meta-Pinz-Bipyr-Benz (**26**).  
 $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).



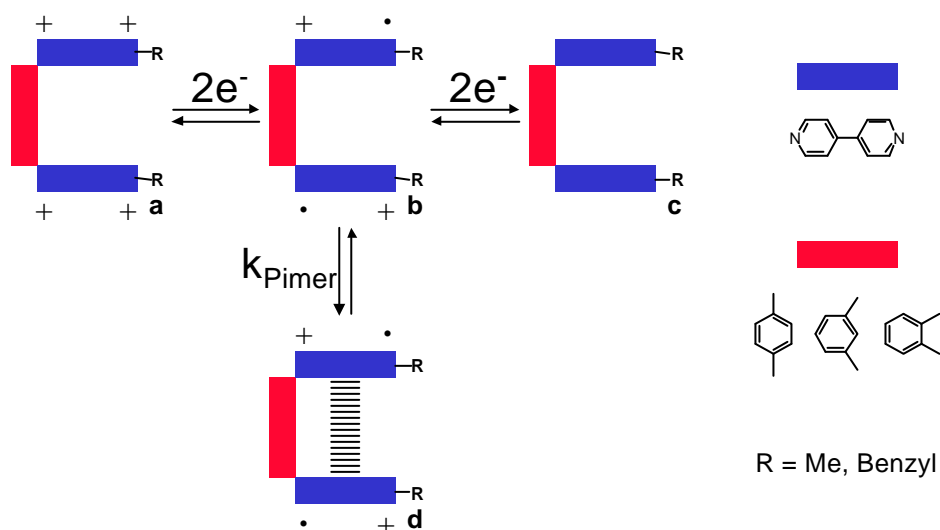
**Abbildung 68.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen ortho-Pinz-Bipyr-Me (**11**).  
 $c = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).





**Abbildung 69.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen ortho-Pinz-Bipyr-Benz (**27**).  
 $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylformamid}$ ).

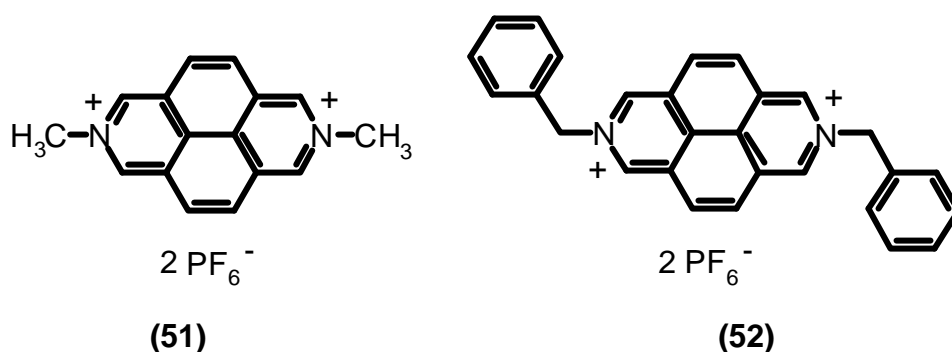
Für die offenkettigen Wirtverbindungen gilt das gleiche Reaktionsschema wie für para-Box-Bipyr (**14**) (Abb. 70), wobei das Gleichgewicht zwischen **b** und **d** bei abnehmendem Abstand zwischen den Untereinheiten immer stärker auf die Seite von **d** verlagert wird.



**Abbildung 70.** Schematische Darstellung der Redox- und Reaktionsgleichgewichte der halboffenen Wirtverbindungen (**9**), (**10**), (**11**), (**25**), (**26**) und (**27**).

### 3.1.4 2,7-Diazapyrendium enthaltende Modellverbindungen

Wie bei den Modellverbindungen Methyl- **(3)** und Benzylviologen **(50)** werden zum besseren Verständnis der 2,7-Diazapyrendium enthaltende Wirtverbindungen die Modellverbindungen **(51)** und **(52)** untersucht. So können die speziellen Eigenschaften dieser Untereinheit unbeeinflusst von dem strukturgebenden Einfluß der Spacer der Wirtverbindungen charakterisiert werden.



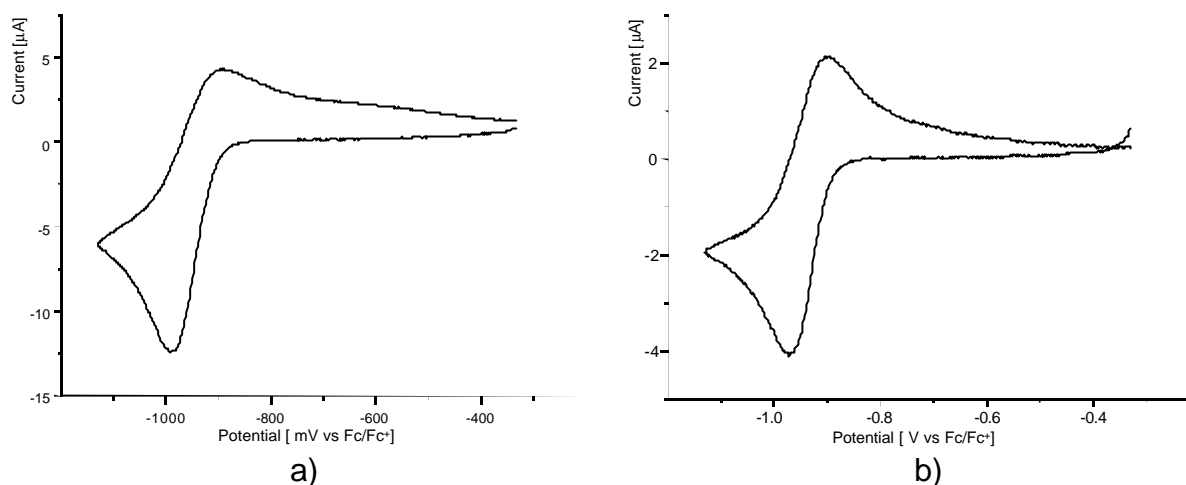
Für die folgenden Messungen betragen die Konzentrationen  $1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(51)** (5.6 mg/10 ml) und  $0.8 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(52)** (5.5 mg/10 ml) in jeweils 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

Bei allen Messungen mit 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen und ihren Mischungen mit Gastmolekülen muß Dimethylsulfoxid als Lösemittel verwendet werden. In Lösemitteln wie Acetonitril oder Dimethylformamid treten nach wenigen Meßcyclen nicht reproduzierbare Veränderungen im Cyclovoltammogramm auf. Außerdem verfärbt sich der Elektrolyt dauerhaft bläulich-grün.

#### 3.1.4.1 Cyclovoltametrische Untersuchungen

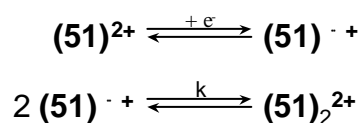
Aus der Literatur [46] ist bekannt, daß **(51)** zwei Reduktionspotentiale besitzt, wobei das zweite Reduktionspotential als nur quasireversibel beschrieben wird. Abb. 71 zeigt die Cyclovoltammogramme von **(51)** bei Scanraten von 100 mV/s und von 10 mV/s im Bereich des ersten Reduktionsschrittes. Der zweite Reduktionsschritt ist

elektrochemisch und chemisch irreversibel. Spektroelektrochemische Untersuchungen des Potentialbereiches des zweiten Reduktionsschrittes bestätigen diese Irreversibilität. Deshalb wird bei allen Untersuchungen mit 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen nur der erste Reduktions- und dessen Rückoxidationspeak untersucht.



**Abbildung 71.** Cyclovoltammogramm von **(51)** bei  
a) Scanrate 100 mV/s                      b) Scanrate 10 mV/s.  
c =  $1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Wie in Abb. 71 erkennbar, ist der Quotient der Peakströme  $i_{pa}/i_{pc}$  bei hoher Scanrate (100 mV/s) kleiner als bei niedriger Scanrate (10 mV/s). Dies kann auf reversible Reaktion des radikalkationischen **(51)** zurückgeführt werden, wobei eine elektrochemisch inaktive Spezies entsteht. Es könnte sich dabei um eine Dimerisierungsreaktion unter Bildung einer  $\sigma$ -Bindung handeln. Bei Scanrate 100 mV/s steht das System dann unter kinetischer Kontrolle [37 a)]. D. h. bei dieser Meßzeit ist die Rückreaktion des Dimeren **(51)**<sub>2</sub><sup>2+</sup> zum Monomeren **(51)**<sup>•+</sup> zu langsam, um alles **(51)**<sup>•+</sup> am Rückoxidationspotential zurückgebildet zu haben. Es kommt zu einer Verbreiterung des Signals und einer Verschiebung des Peakspitzenpotentials  $E_{pa}$ .

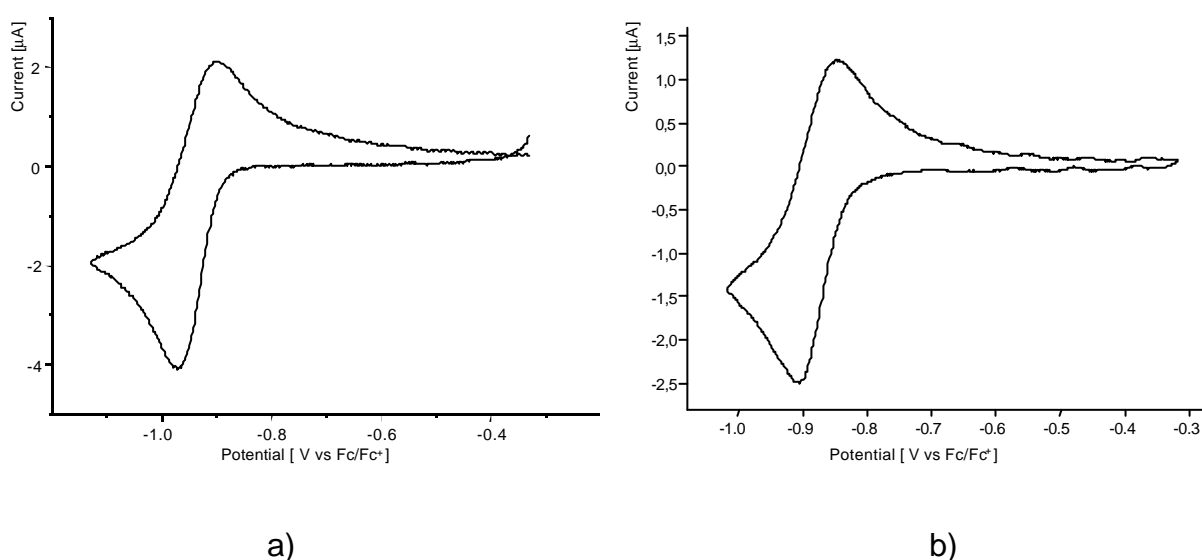


Reduktionspotential	$E_{1/2}^I$
<b>(51)</b>	-0.94
<b>(52)</b>	-0.88

**Tabelle 9.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des **(51)** und **(52)**.  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Die Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^I$ ,  $E_{1/2}^{II}$  von **(51)** und **(52)** sind verglichen mit den 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Modellverbindungen **(3)** und **(50)** um etwa 0.20 V zu negativeren Potentialwerten verschoben, das durch die planare Struktur und vollständige Konjugation der  $\pi$ -Elektronen in **(51)** und **(52)** erklärt werden kann. Ein Vergleich der Modellverbindungen **(51)** und **(52)** mit **(3)** und **(50)** ist aufgrund der verschiedenen  $\pi$ -Systeme jedoch nur beschränkt möglich.

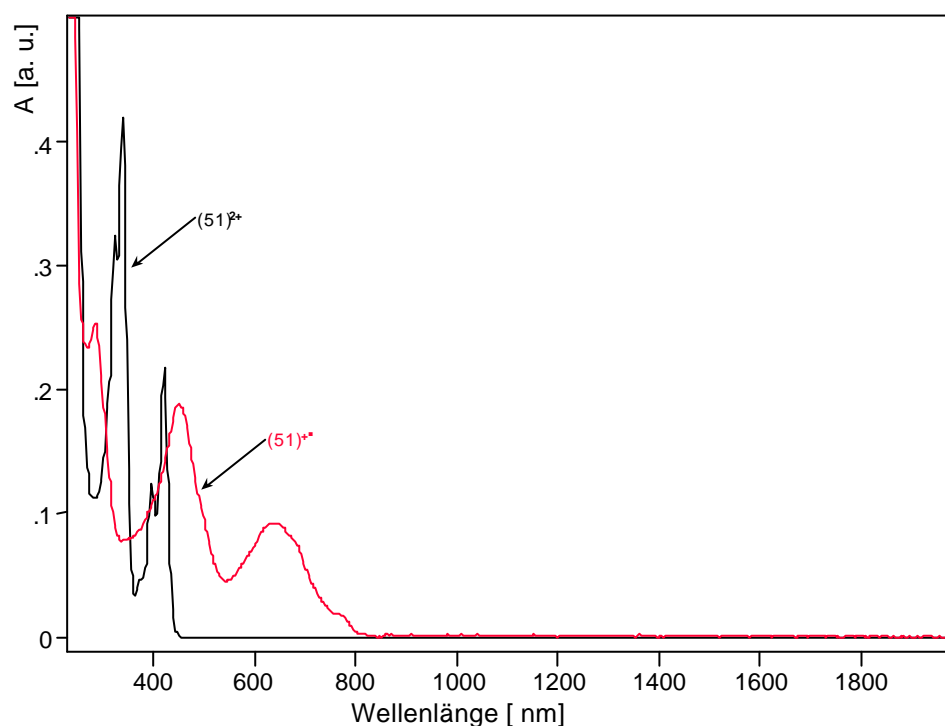
Vergleicht man die Cyclovoltammogramme von **(51)** und **(52)** bei Scanrate 10 mV/s, so erkennt man an dem etwa halb so großen Peakpotentialabstand des Reduktions- und Rückoxidationpeaks eine höhere Reversibilität der Reduktion von **(52)** als von **(51)**. Bei **(52)** liegt der Peakpotentialabstand in der Größenordnung des theoretisch vorhergesagten Wertes für vollständig reversible Reduktionen von 57 mV [37 a)].



**Abbildung 72.** Cyclovoltammogramme von a) **(51)** ( $c = 1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/l) und  
b) **(52)** ( $c = 0.8 \cdot 10^{-3}$  mol/l).  
Scanrate 10 mV/s (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

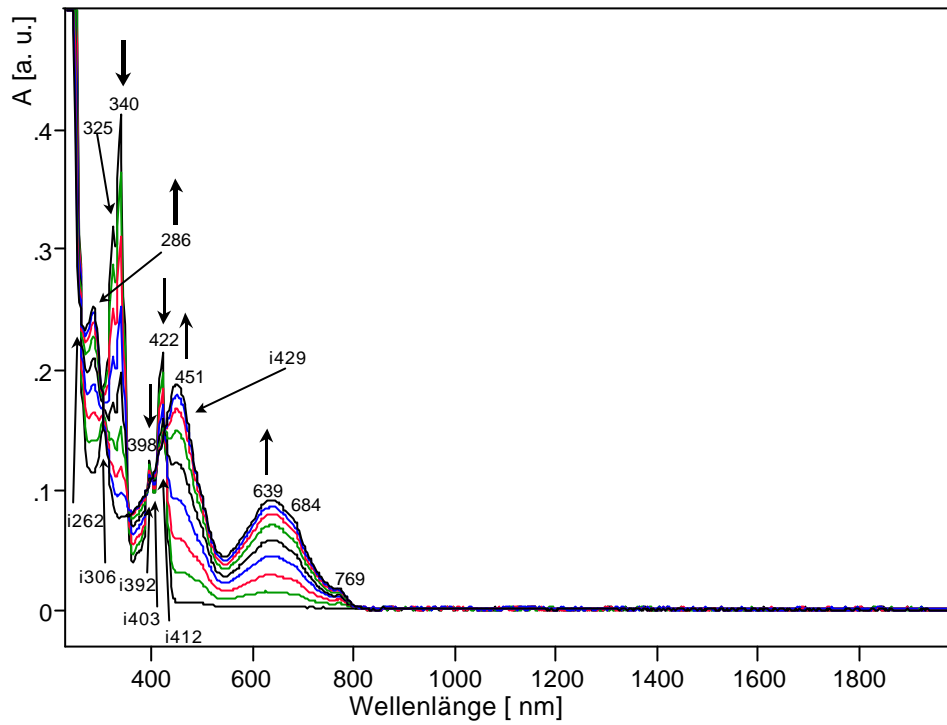
### 3.1.4.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Abb. 73 zeigt die Spektren des dikationischen und radikalkationischen **(51)**. Sie stimmen mit den Spektren überein, die J.-M. Lehn [32] durch photochemische Reduktion von **(51)** in Gegenwart verschiedener Elektronendonoren (EDTA, Triethanolamin, Methanol, i-Propanol, Ribose oder Glucose) gemessen hat. Das Spektrum des Dikations **(51)** zeichnet sich durch zwei Banden bei 343 nm und 424 nm mit jeweils zwei Peaks aus, wobei der längerwellige Peak die höhere Intensität besitzt. Das Radikalkation besitzt im Spektrum drei Banden bei 287 nm, 453 nm und 642 nm.

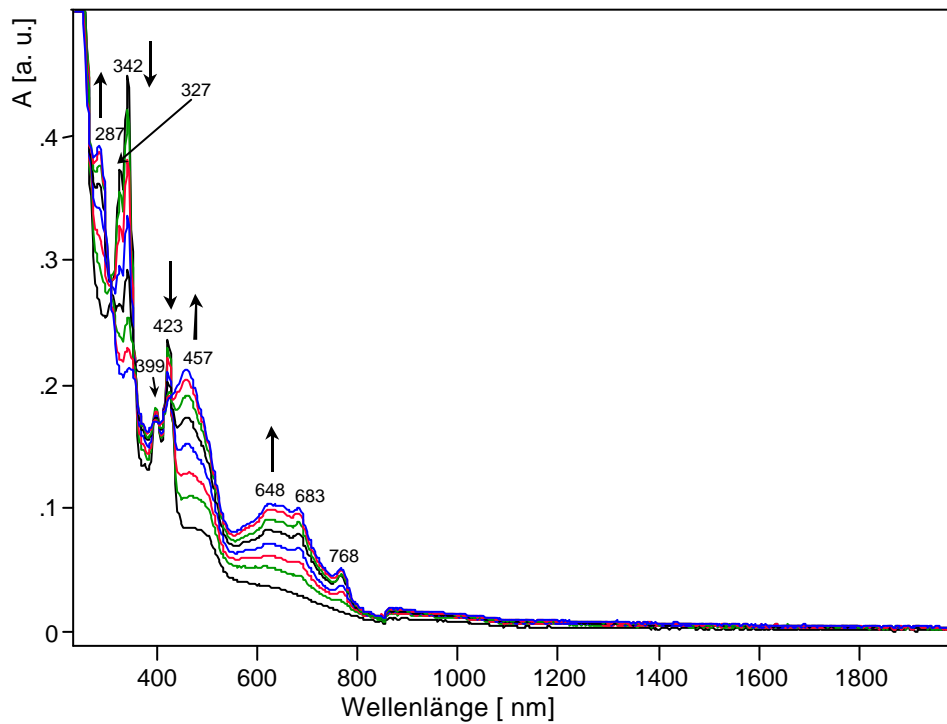


**Abbildung 73.** UV/VIS/NIR-Spektren des dikationischen und des radikalkationischen **(51)**.  
 $c = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Im Vergleich der Spektren der spektroelektrochemischen Reduktion von **(51)** (Abb. 74) und **(52)** (Abb. 75) erkennt man eine ausgeprägtere Feinstruktur der stärker strukturierten Bande bei 640 nm im Spektrum von **(52)**.

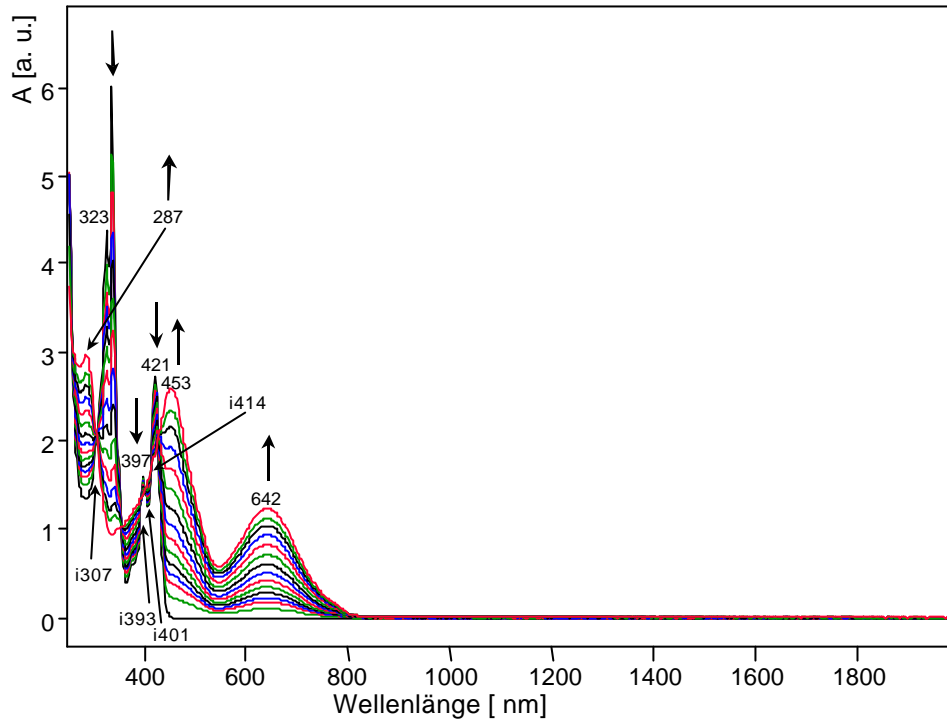


**Abbildung 74.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum Radikalkation (**51**).  
 $c = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .

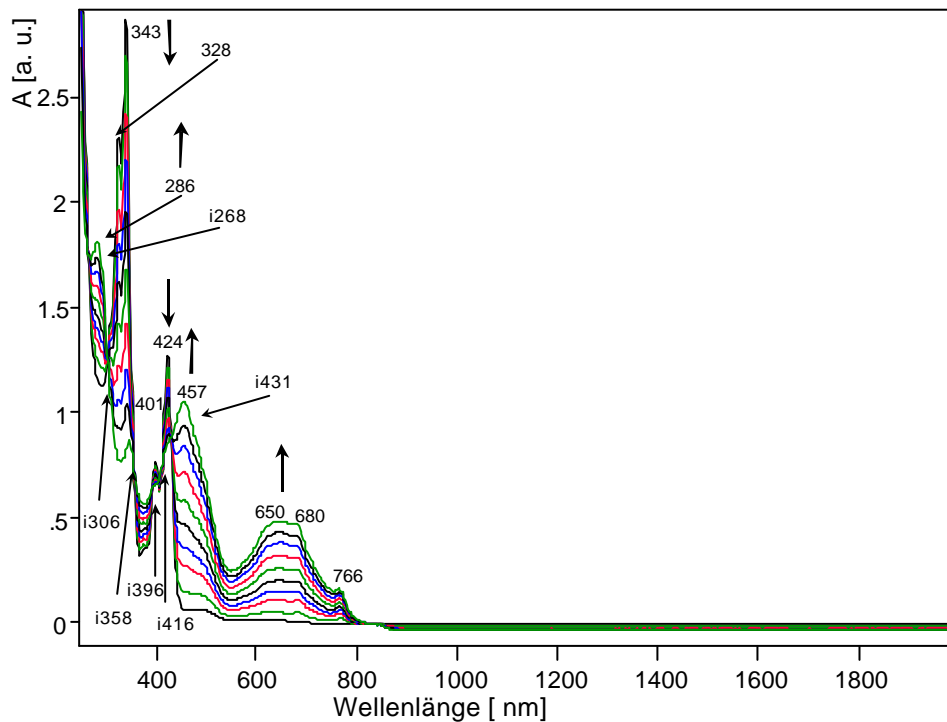


**Abbildung 75.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum Radikalkation (**52**).  
 $c = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .

Erhöht man die Konzentration von **(51)** und **(52)** um etwa das 10fache, läßt sich keine zusätzliche Bande oberhalb von 800 nm erkennen. Die Bande bei 640 nm der Spektren von **(51)** und **(52)** hat ihre Feinstruktur verloren.



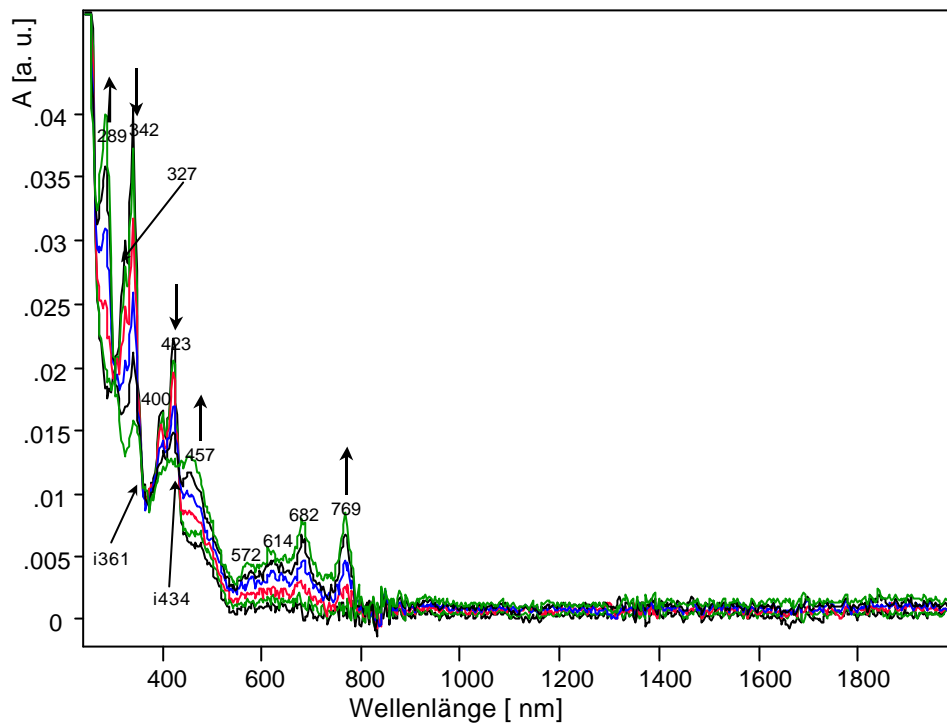
**Abbildung 76.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum Radikalkation **(51)**.  $c = 7.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .



**Abbildung 77.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum Radikalkation **(52)**.  $c = 10.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .

Da der Verlust der Feinstruktur der Bande bei 640 nm die einzige Veränderung der Spektren nach der Konzentrationserhöhung ist, kann man schließen, daß diese Bande aus einer Überlagerung einer Pimerisationsbande mit Banden besteht, die charakteristisch für nichtwechselwirkende Radikalkationen sind. Untersucht man eine Lösung der molaren Konzentration von  $0.1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, dann ergibt sich der in Abb. 78 dargestellte spektroskopische Verlauf der Reduktion von **(52)**. Die spektroelektrochemische Reduktion von **(51)** ähnelt bei dieser Konzentration der von **(52)** und ist deshalb nicht eigens aufgeführt. Es sind vier schmale Banden bei 769 nm, 682 nm, 614 nm und 572 nm zu erkennen, überlagert von der breiten strukturlosen Bande zwischen 500 nm und 800 nm. Diese schmalen Banden, die für ein starres Molekül ohne Wechselwirkung mit einem anderen radikalkationischen Molekül typisch sind, sind in den Abb. 74 und 75 andeutungsweise zu erkennen. Die Feinstruktur der Bande zwischen 550 nm und 800 nm ist in Abb. 78 deutlich ausgeprägter als in den Abb. 74 bis 77. Dies bedeutet, daß die Bande bei 640 nm in den Abb. 74 bis 77 von der strukturlosen Pimerisationsbande überlagert sein muß. Die Pimerisationsbande ist hypsochrom gegenüber der der Modellverbindungen **(3)** und **(50)** verschoben, das auf eine wesentlich stärkere Wechselwirkung der radikalkationischen 2,7-Diazapyrendiiumeinheiten hindeutet.





**Abbildung 78.** Spektroelektrochemische Reduktion von dikationischem zum Radikalkation (**52**).  
 $c = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .

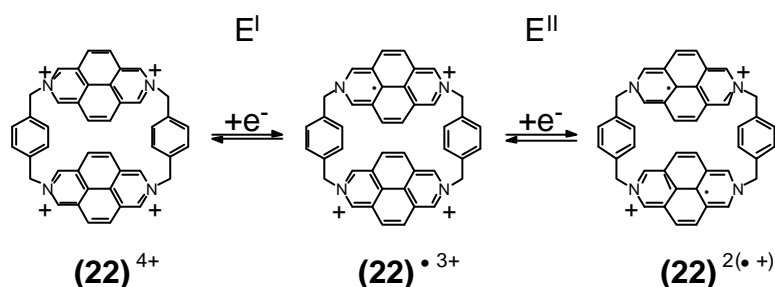
### 3.1.5 Cyclische 2,7-Diazapyrendium enthaltende Wirtverbindungen

Es werden Lösungen folgender Konzentrationen hergestellt:

$0.38 \cdot 10^{-3}$  mol/l (4.59 mg/10 ml) para-Box-Diazapyr (**22**),  $0.40 \cdot 10^{-3}$  mol/l (4.82 mg/ 10 ml) meta-Box-Diazapyr (**23**) und  $0.39 \cdot 10^{-3}$  mol/l (4.69 mg/10 ml) ortho-Box-Diazapyr (**24**) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

#### 3.1.5.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die cyclischen Wirtverbindungen enthalten zwei 2,7-Diazapyrendiumuntereinheiten, die jeweils bis zur Oxidationsstufe 0 reduziert werden können. Da aber, wie bei den Modellverbindungen bereits angedeutet, nur die einfache Reduktion der Untereinheiten untersucht wird, sind in Abb. 79 nur die ersten beiden Reduktionsschritte der cyclischen Wirtverbindungen am Beispiel von (**22**) dargestellt.



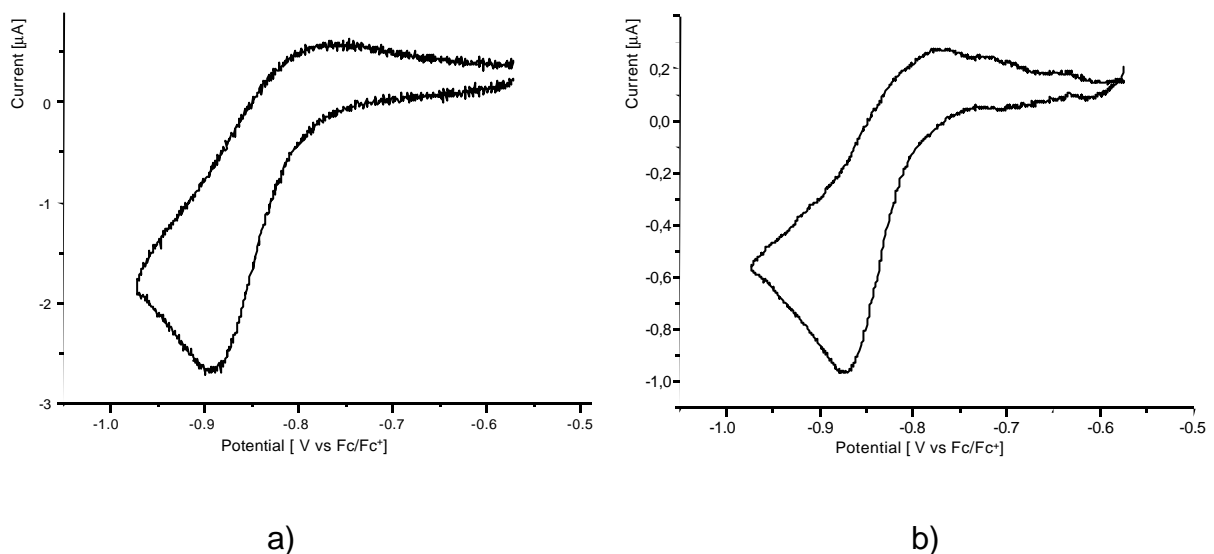
**Abbildung 79.** Die Oxidationsstufen von (**22**) im Redoxgleichgewicht (gilt sinngemäß auch für (**23**) und (**24**)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Gegenionen weggelassen.

Abb. 80 bis 82 enthalten die Cyclovoltammogramme der cyclischen Wirtverbindungen (**22**), (**23**) und (**24**) bei hoher und niedriger Scanrate. Bei niedriger Scanrate (10 mV/s) gleicht das Cyclovoltammogramm der Verbindung (**22**) dem der Modellverbindung (**51**), während im Fall von (**23**) eine Ähnlichkeit mit (**52**) besteht. Spektroelektrochemische Untersuchungen (siehe folgendes Kapitel) zeigen, daß (**22**), (**23**) und (**24**) wie die Modellverbindungen (**51**) und (**52**) bis zum Bisradikalkation reduziert werden. Es werden also bei (**22**) und (**23**) zwei Elektronen übertragen. Die beiden Reduktionspotentiale  $E^I$  und  $E^{II}$  müssen also entweder identisch sein oder so nahe

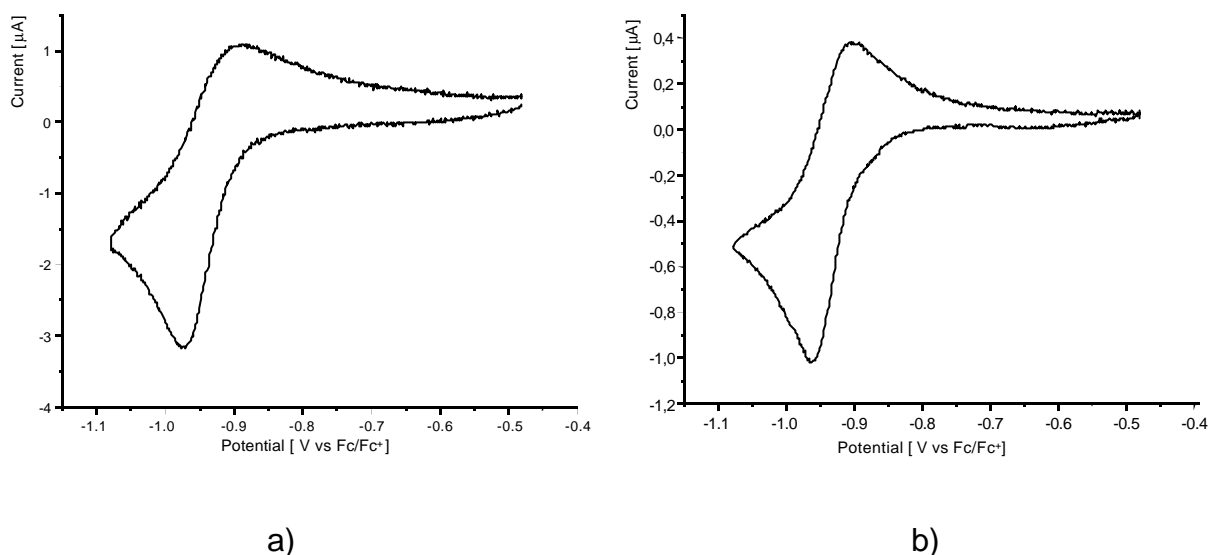
zusammenliegen, daß die Cyclovoltammetrie nur jeweils ein gemitteltetes Signal liefert. Der Peakstrom des Reduktions- bzw. Rückoxidationspeaks entspricht deshalb zwei übertragenen Elektronen. Die Reduktionen von **(22)** und **(23)** verlaufen quasireversibel, wobei bei niedrigen Scanraten die Reversibilität der Reduktion von **(23)** zunimmt. Aufgrund der Quasireversibilität gibt es mehrere Ansatzpunkte zur Erklärung der Frage, ob die beiden 2,7-Diazapyrendiiumeinheiten unabhängig voneinander reduziert werden. Die Quasireversibilität kann herrühren von

- a) einer Wechselwirkung durch Pimerisation, wobei die Umkehrung der Pimerisation nur langsam abläuft,
- b) einer Elektrodenbelegung, die nichtleitend ist und sich nur langsam bei der Rückoxidation auflöst.

In der Literatur [65] wird diskutiert, daß radikalkationische Spezies einer schnellen, reversiblen Dimerisierung unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung unterliegen können. Im Falle von **(22)** und **(23)** ist diese Möglichkeit ebenfalls in Betracht zu ziehen.

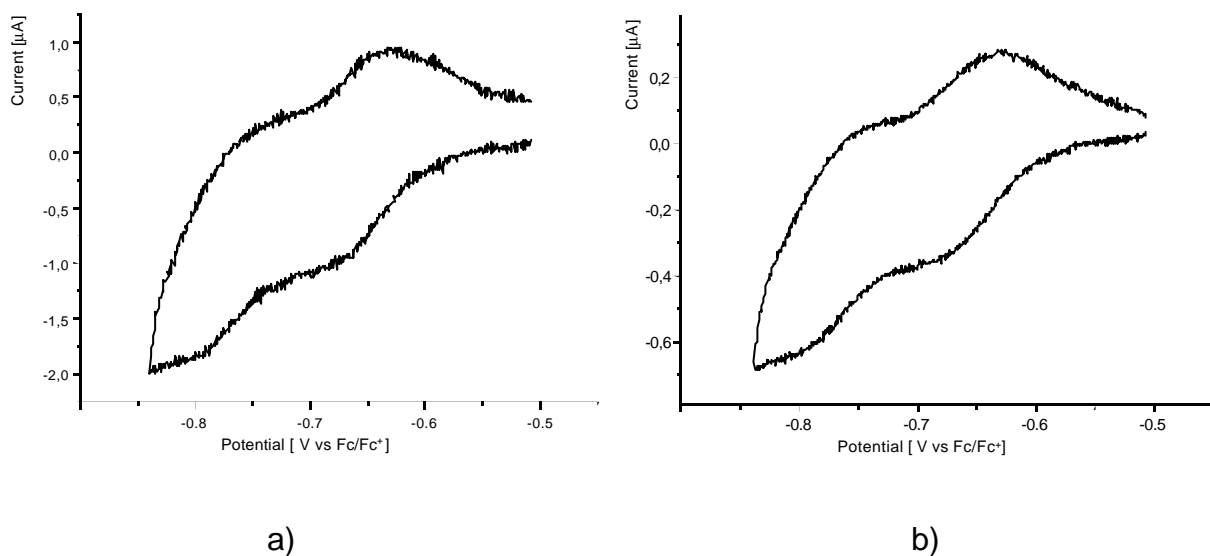


**Abbildung 80.** Cyclovoltammogramme von *para*-Box-Diazapyr (**22**)  
a) Scanrate 100 mV/s      b) Scanrate 10 mV/s.  
 $c = 0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).



**Abbildung 81.** Cyclovoltammogramme von meta-Box-Diazapyr (**23**)  
 a) Scanrate 100 mV/s    b) Scanrate 10 mV/s.  
 $c = 0.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Das Cyclovoltammogramm von (**24**) (Abb. 82) unterscheidet sich völlig von denen der Verbindungen (**22**) und (**23**). (**24**) wird bis zum Bisradikalkation reduziert, jedoch erfolgt die Reduktion nicht in einem Schritt. Es lassen sich zwei cyclovoltammetrisch auflösbare 1-Elektronenschritte erkennen, die unabhängig von der Scanrate vollständig reversibel sind.



**Abbildung 82.** Cyclovoltammogramme von ortho-Box-Diazapyr (**24**)  
 a) Scanrate 100 mV/s    b) Scanrate 10 mV/s.  
 $c = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

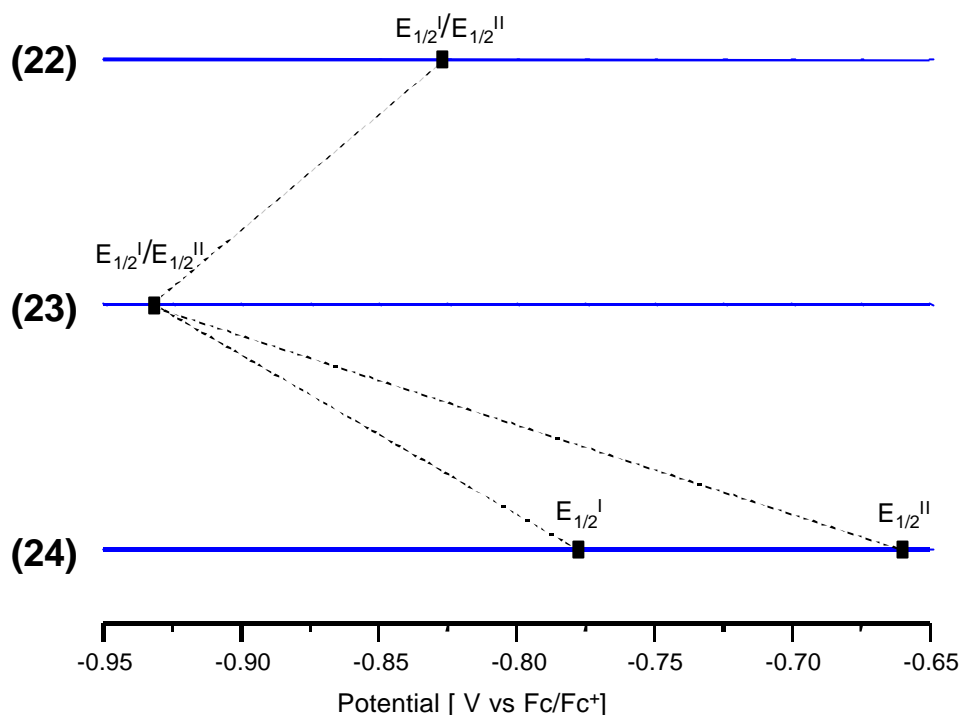
Wahrscheinlich ist radikaltrikationisches **(24)** so stark stabilisiert, daß der zweite Elektronenübertragungsschritt erst bei einem negativeren Potential erfolgt.

Reduktionspotential	$E_{1/2}^{I,II}$	$E_{1/2}^{II}$
<b>(22)</b>	-0.83	-
<b>(23)</b>	-0.93	-
<b>(24)</b>	-0.66*	-0.78

**Tabelle 10.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der **(22)**, **(23)** und **(24)**. (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid). \*  $E_{1/2}^I$

Das Reduktionspotential des **(22)** liegt bei deutlich positiverem Wert als das der Modellverbindungen **(51)** bzw. **(52)**. Eine mögliche Ursache ist die räumliche Nähe der gleichartigen zweifach positiv geladenen Untereinheiten, die zu einer höheren Elektronenaffinität führt. Diese hohe Ladungsdichte wirkt bei **(24)** besonders stark. Im Vergleich mit den cyclischen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen **(14)** und **(13)** ist die Verstärkung dieser Wechselwirkungen ausgeprägter. So beträgt der Reduktionspotentialunterschied des ersten Reduktionsschrittes bei **(14)** und **(13)** etwa 0.15 V, bei **(22)** und **(24)** jedoch 0.17 V.

Der Verlauf der ersten Reduktionspotentiale von **(22)**, **(23)** und **(24)** ist in Abb. 83 dargestellt. Er ähnelt dem der Wirtverbindungen **(14)**, **(12)** und **(13)** (Abb. 44).

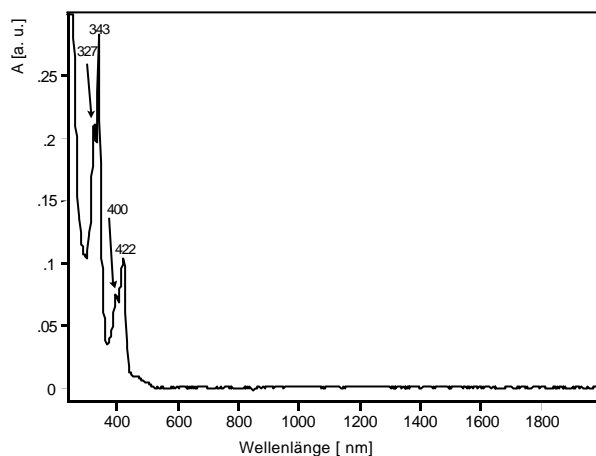


**Abbildung 83.** Schematischer Vergleich der Reduktionspotentiale der *para*-Diazapyr-Box (22), *meta*-Diazapyr-Box (23) und *ortho*-Diazapyr-Box (24).

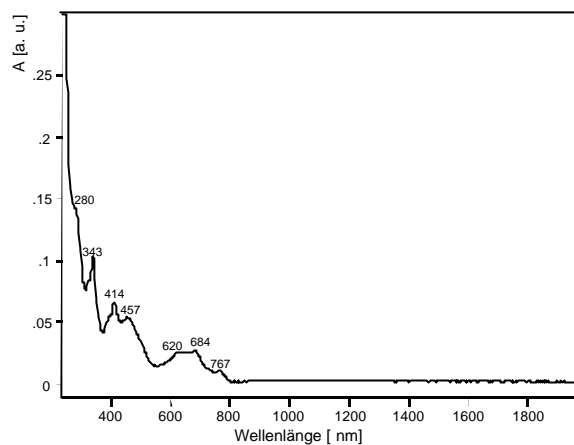
Ähnlich wie bei cyclischen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen ist (23) schwerer reduzierbar als (22) und (24). Der Reduktionspotentialunterschied des ersten Reduktionsschrittes ist sogar zwischen (22) und (23) mit 0.11 V stärker ausgeprägt als zwischen (14) und (12) (0.02 V).

### 3.1.5.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die Abb. 84 bis 86 geben die Spektren der Tetrakationen und der Bisradikalkationen der Verbindungen (22), (23) und (24) wieder. Das Spektrum des Tetrakations (22) besitzt die gleiche Struktur wie das der Modellverbindungen (51) und (52). Es besteht aus zwei Banden mit je einer Schulter im kürzerwelligen Bereich. In der Reihenfolge (22), (23) und (24) der cyclisch verknüpften Wirtverbindungen dominiert jedoch zunehmend der kürzerwellige Peak der kürzerwelligen Bande. Bei (24) ist der längerwellige Peak der beiden Banden nur noch als Schulter erkennbar.

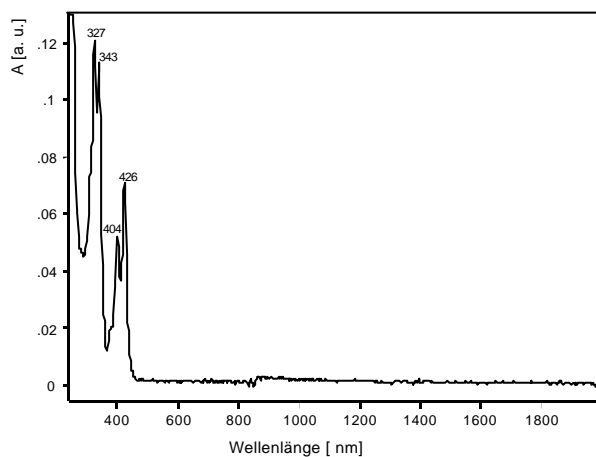


a)

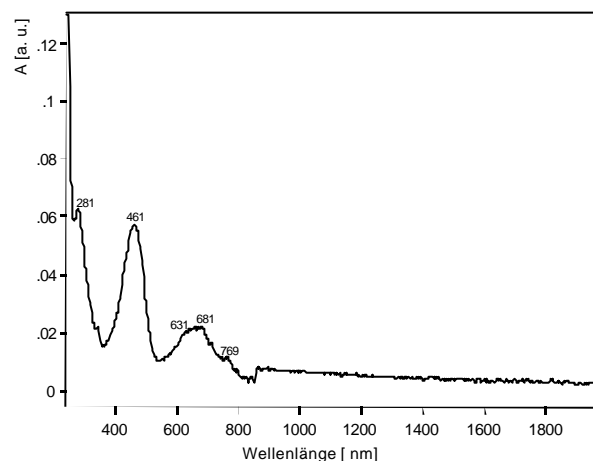


b)

**Abbildung 84.** Spektren des *para*-Diazapyr-Box (**22**) des  
a) Tetrakations  
b) Bisradikalkations.  
 $c = 0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

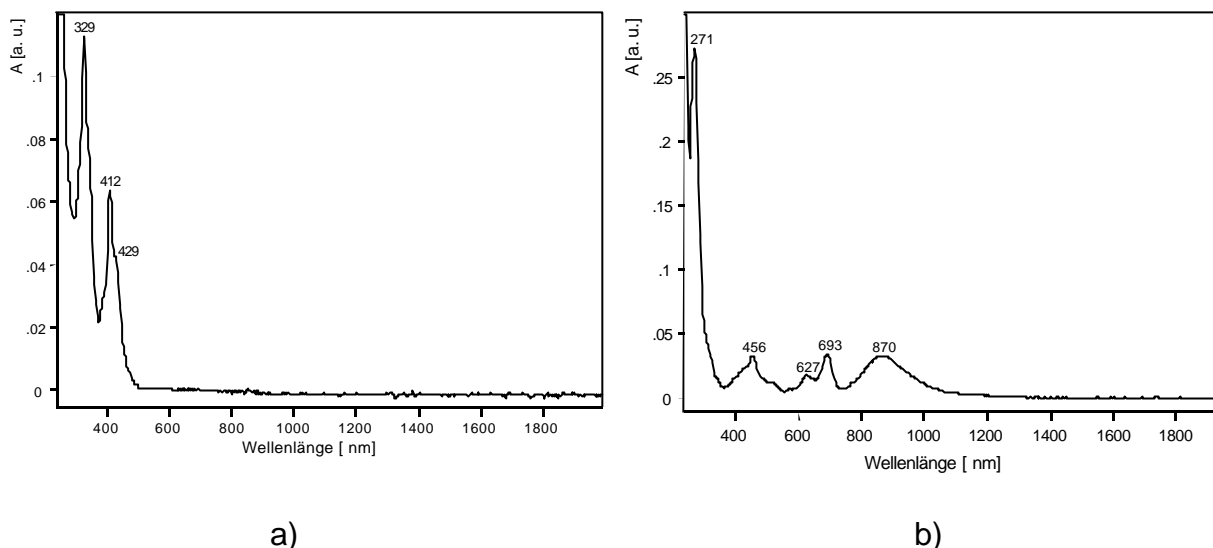


a)



b)

**Abbildung 85.** Spektren des *meta*-Diazapyr-Box (**23**) des  
a) Tetrakations  
b) Bisradikalkations.  
 $c = 0.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).



**Abbildung 86.** Spektren des *ortho*-Diazapyr-Box (**24**) des  
 a) Tetrakations  
 b) Bisradikalkations.  
 $c = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).

Die Spektren der Bisradikalkationen (**22**) und (**23**) haben beide eine Bande bei 281 nm und eine breite Bande zwischen 550 nm und 800 nm. Im mittleren Teil zwischen den beiden Banden bestehen zwischen (**22**) und (**23**) Unterschiede. (**23**) zeigt hier nur eine Bande bei 461 nm, (**22**) hingegen drei schmale Banden mit geringer Intensität bei 343 nm, 414 nm und 457 nm.

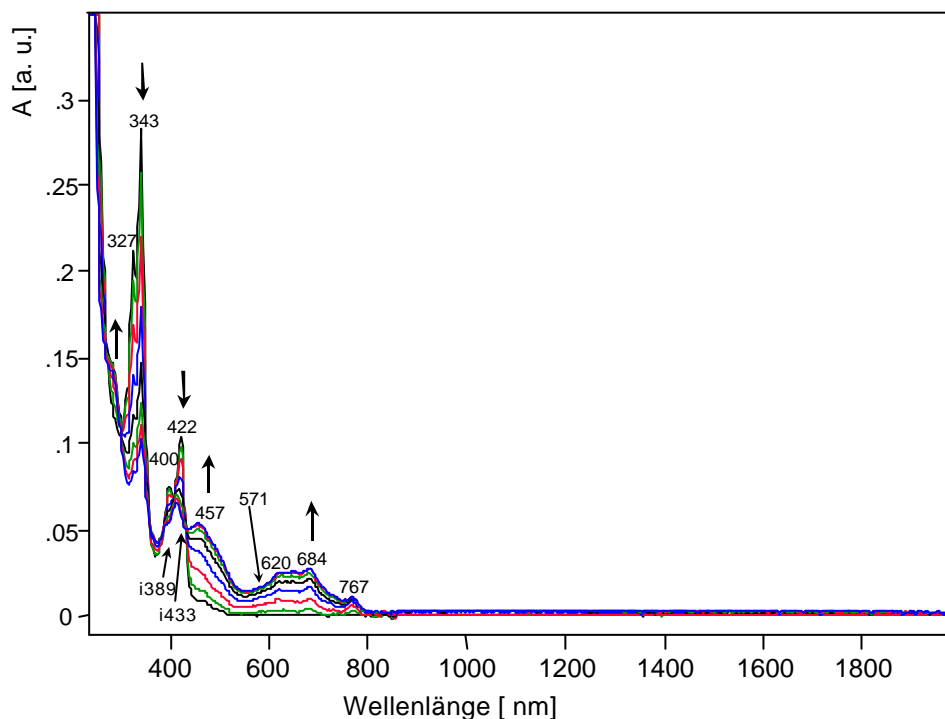
Das Spektrum des bisradikalkationischen (**24**) unterscheidet sich stark von dem Spektrum der Bisradikalkationen (**22**) und (**23**). Die Bande bei 271 nm ist um etwa 10 nm hypsochrom gegenüber der Bande bei 281 nm vom bisradikalkationischen (**22**) und (**23**) verschoben, die Intensität ist stark erhöht. Abb. 86 b) zeigt die Änderung der Bande im Bereich zwischen 600 nm und 800 nm von Verbindung (**24**). Bei (**22**) und (**23**) weist diese Bande die gleiche Feinstruktur wie die der Modellverbindungen (**51**) und (**52**) auf und ist deshalb eine Überlagerung der breiten strukturlosen Pimerisationsbande mit vier schmalen Banden bei 769 nm, 682 nm, 614 nm und 572 nm. Bei (**24**) ist die Pimerisationsbande bathochrom nach 870 nm verschoben und damit aus dem Bereich der schmalen Banden bei 693 nm und 627 nm herausgerückt.

Der spektroelektrochemische Reduktionsverlauf vom Tetrakation zum Bisradikalkation (**22**) und (**23**) ist in Abb. 87 und 88 abgebildet. Der erste Reduktionsschritt der Verbindungen (**22**) und (**23**) verläuft gemäß den Cyclovoltammogrammen (Abb. 80

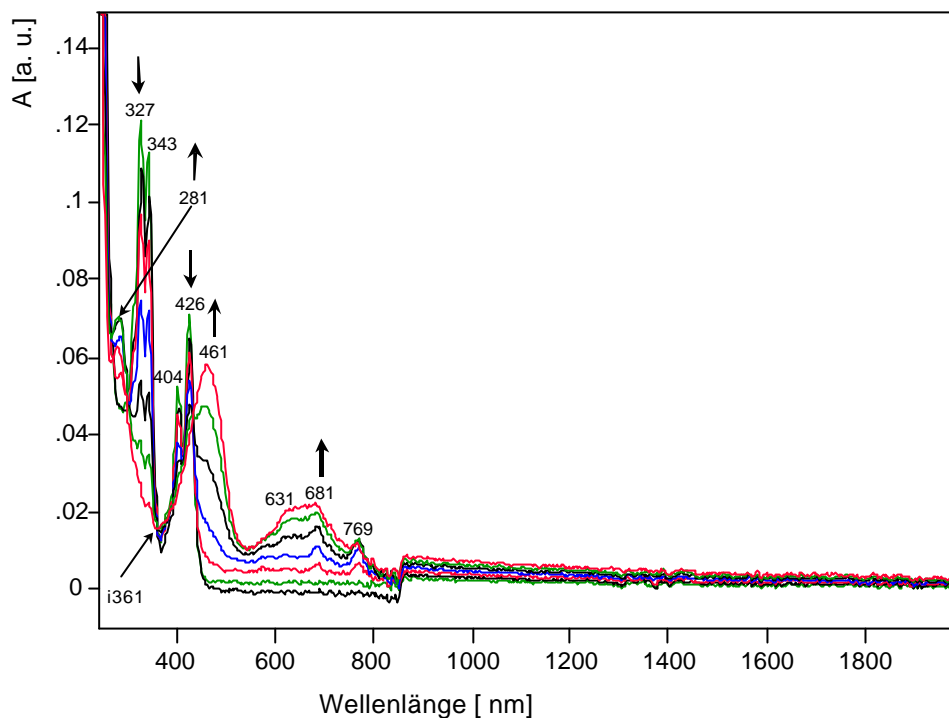


und 81) einheitlich in einem Schritt vom Tetrakation zum Bisradikalkation. Die Einheitlichkeit wird durch isosbestische Punkte bestätigt.

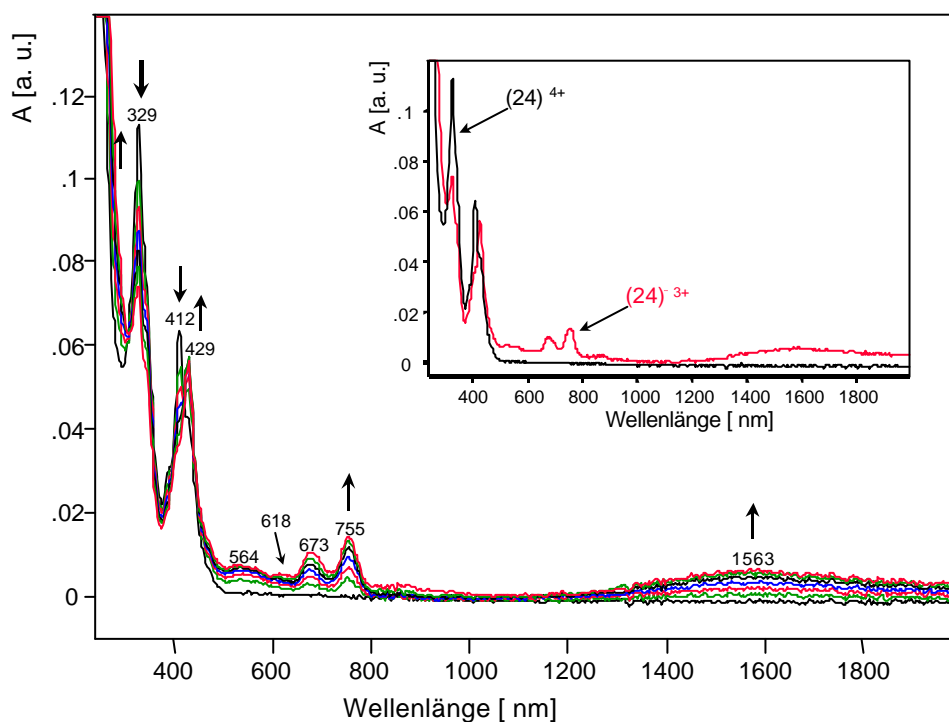
Im Potentialbereich des ersten Reduktionspeaks von **(24)** (Abb. 82) werden im Laufe der Reduktion die spektroelektrochemischen Ergebnisse in Abb. 89 erhalten. Es handelt sich, ähnlich wie bei o-Box-Bipyr **(13)**, um die Reduktion von tetrakationischem **(24)** zum Radikaltrikation, das durch eine breite, flache Bande bei 1563 nm charakterisiert ist (Abb. 89). Es könnte sich dabei um eine Charge-Transfer-Bande handeln. Das Spektrum des Radikaltrikations **(24)** zeigt zwischen 550 nm und 800 nm ähnliche, schmale Banden wie das Spektrum des Radikalkations **(52)** in sehr verdünnten Lösungen. Das heißt, daß diese Banden typisch für eine radikalkationische 2,7-Diazapyrendiiumeinheit sind. Diese Tatsache unterstützt auch die Deutung der Bande zwischen 600 nm und 800 nm bei **(22)** und **(23)** durch eine Überlagerung der Pimerisationsbande mit den vier schmalen Banden zwischen 550 nm und 800 nm in Abb. 89. Im Potentialbereich des zweiten Reduktionssignals von **(24)** (Abb. 82) werden die Spektren des Bisradikalkations (Abb. 90) gemessen.



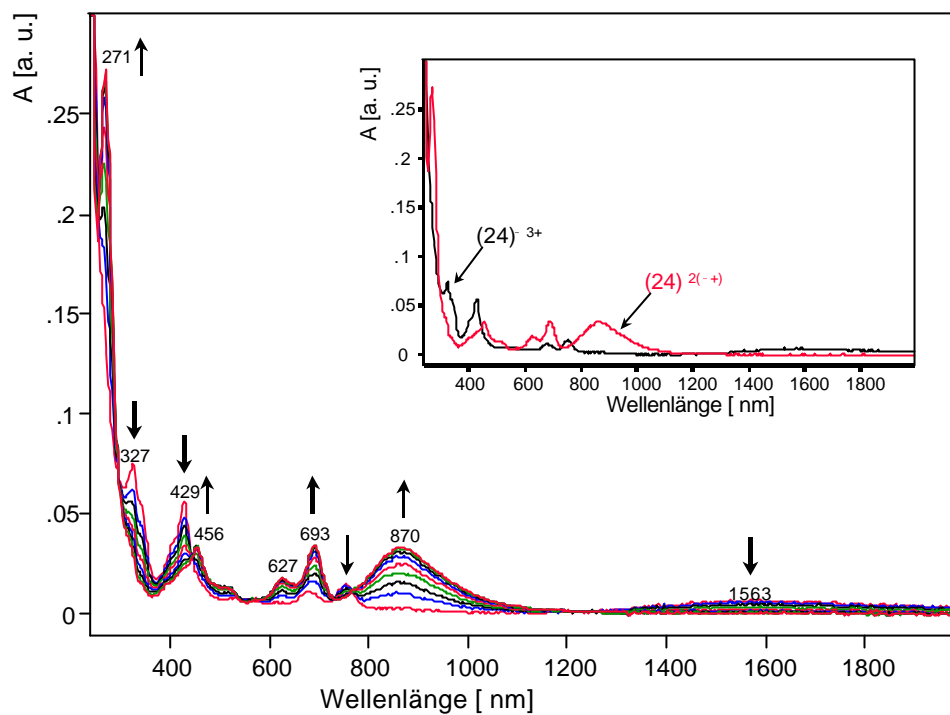
**Abbildung 87.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum Bisradikalkation **(22)**.  
 $c = 0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).



**Abbildung 88.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum Bisradikalkation (**23**).  
 $c = 0.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).

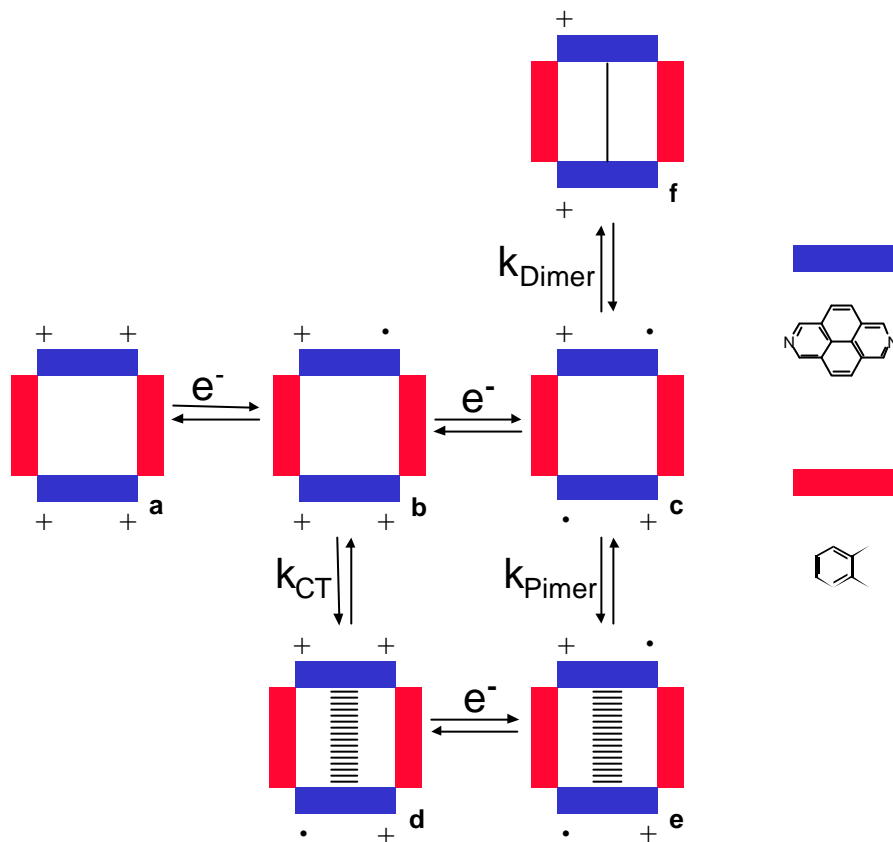


**Abbildung 89.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum Radikaltrikation (**24**).  
 $c = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).



**Abbildung 90.** *Spektroelektrochemische Reduktion vom Radikaltrikation zum Bisradikalkation (24).  
 $c = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).*

Das folgende Schema (Abb. 91) stellt einen möglichen Verlauf der Reaktions- und Redoxgleichgewichte der Reduktion von **(24)** dar:



**Abbildung 91.** Schematische Darstellung der Redox- und Reaktionsgleichgewichte von **(24)**.

Im Falle von **(24)** kann die Übertragung eines Elektrons auf das tetrakationische **(24)** zu Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten führen. Es handelt sich um Charge-Transfer-Wechselwirkungen, wie aus Abb. 90 gefolgert werden kann. Diese führen zu einer Stabilisierung, so daß das Gleichgewicht zwischen **b** und **d** auf der Seite von **d** liegt. Ohne diese Stabilisierung wären beide Untereinheiten gleichwertig und würden wie bei **(22)** und **(23)** am gleichen Potential zum Bisradikalkation reduziert werden. Diese Stabilisierung hat außerdem zur Folge, daß das erste Reduktionspotential des tetrakationischen **(24)** zu einem im Vergleich zu **(22)** und **(23)** positiveren Wert verschoben wird: durch den Entzug der Spezies **b** aus dem Gleichgewicht zwischen **a** und **b** aufgrund der Charge-Transfer-Wechselwirkung kommt es gemäß der Nernst'schen Gleichung (siehe auch Kap. 1.4) zur Verschiebung des ersten Reduktionspotentials. Die weitere Reduktion läßt die zweifach reduzierten Spezies **e**

bzw. **c** entstehen. Aus dem Cyclovoltammogramm sowie aus den spektroelektrochemischen Ergebnissen kann man nicht ableiten, ob **(24)<sup>2(+)</sup>** bevorzugt als Pimer ohne  $\sigma$ -Bindungsbildung zwischen den Untereinheiten (Spezies **e**) vorliegt oder ob die Untereinheiten unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung dimerisieren (Spezies **f**). Gleiches gilt sinngemäß auch für **(22)** und **(23)**. Sollte im Falle von **(24)** eine chemische Dimerisierung erfolgen, muß die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung groß sein, denn auch bei hohen Scanraten lassen sich keine Veränderungen der Signale im Cyclovoltammogramm erkennen.

### 3.1.6 Halboffene 2,7-Diazapyrendiium enthaltende Wirtverbindungen

Tab. 11 listet die Konzentrationen der nachfolgend untersuchten Verbindungen, gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid, auf:

Verbindung	Konzentration
para-Pinz-Diazapyr-Me <b>(28)</b>	0.39·10 <sup>-3</sup> mol/l (4.40 mg/10 ml)
meta-Pinz-Diazapyr-Me <b>(29)</b>	0.49·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.51 mg/10 ml)
ortho-Pinz-Diazapyr-Me <b>(30)</b>	0.36·10 <sup>-3</sup> mol/l (4.05 mg/10 ml)
para-Pinz-Diazapyr-Benz <b>(31)</b>	0.42·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.40 mg/10 ml)
meta-Pinz-Diazapyr-Benz <b>(32)</b>	0.44·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.60 mg/ 10 ml)
ortho-Pinz-Diazapyr-Benz <b>(33)</b>	0.44·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.55 mg/10 ml)

**Tabelle 11.** Konzentrationen der halboffenen Wirtverbindungen **(28)**, **(29)**, **(30)**, **(31)**, **(32)** und **(33)** in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

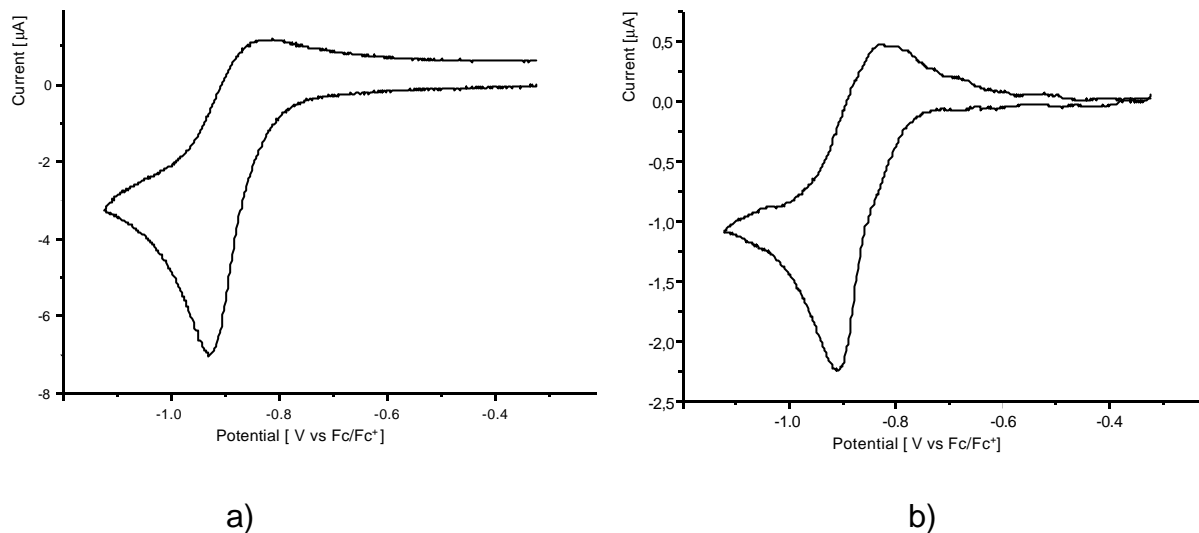
#### 3.1.6.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Abb. 92 bis 97 geben die Cyclovoltammogramme der halboffenen Wirtverbindungen bei hoher und niedriger Scanrate wieder. Spektroelektrochemische Untersuchungen (siehe folgendes Kapitel) zeigen, daß **(28)** bis **(32)** wie die Modellverbindungen **(51)** und **(52)** zum Bisradikalkation reduziert werden. Es handelt sich bei **(28)** bis **(32)** um zwei 1-Elektronenreduktionen, die in einem Schritt erfolgen.

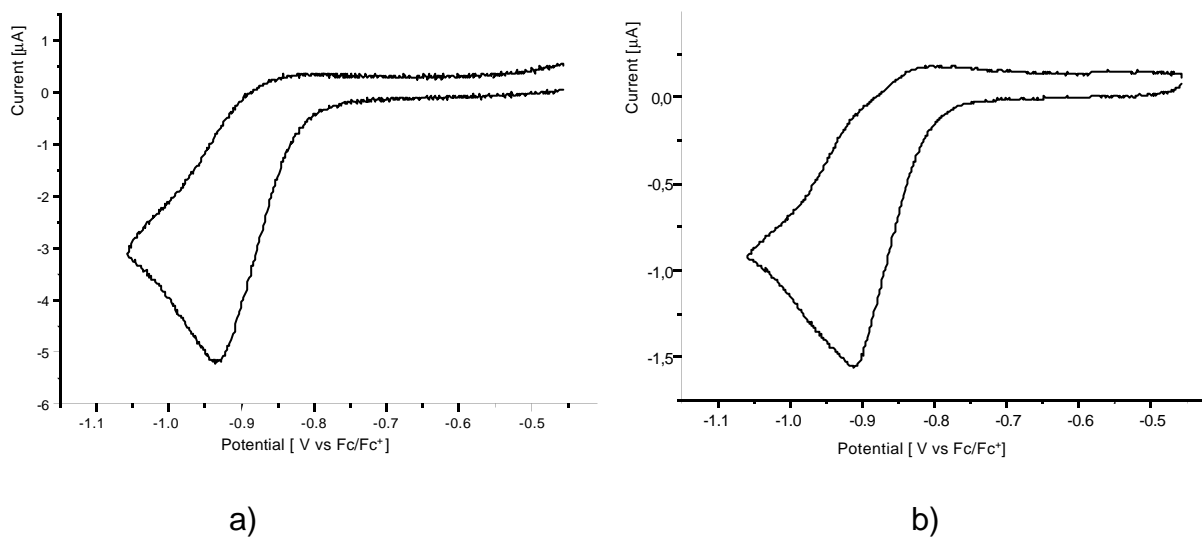
Aus der Analyse der Cyclovoltammogramme der meta- und ortho-substituierten Pinzetten **(29)**, **(30)** (Abb. 93 und 94) und **(32)**, **(33)** (Abb. 96 und 97) läßt sich aus dem kleinen Rückoxidationspeak sowohl bei Scanrate 10 mV/s als auch 100 mV/s quasireversibles Reduktionsverhalten ableiten. Teilweise läßt sich eine Tendenz zu irreversiblen Reduktionsverhalten erkennen. Als Ursache kommen wahrscheinlich die gleichen Gründe wie bei den cyclischen Verbindungen **(22)** und **(23)** in Frage:

- Wechselwirkung durch Pimerisation, wobei die Umkehrung der Pimerisation nur langsam abläuft,

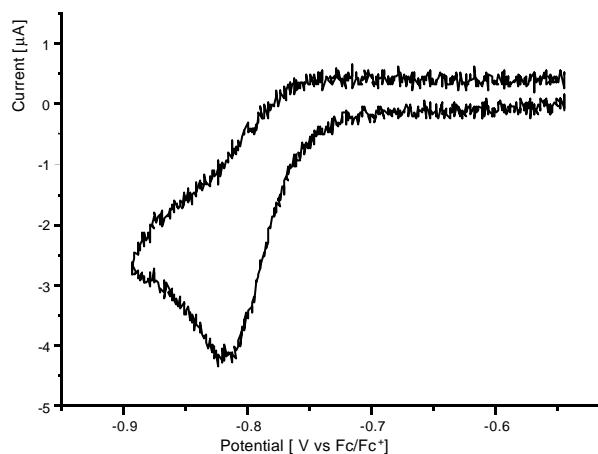
- b) Elektrodenbelegung, die nichtleitend ist und sich nur langsam bei der Rückoxidation auflöst,
- c) reversible, chemische Dimerisierung unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung.



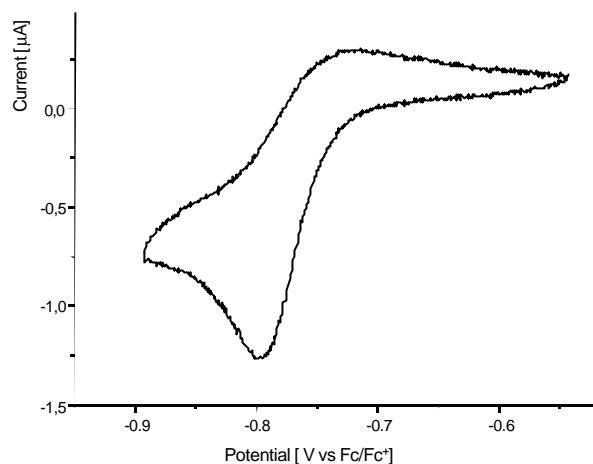
**Abbildung 92.** Cyclovoltammogramme von *p*-Pinz-Diazapyr-Me (**28**)  
 a) Scanrate 100 mV/s    b) Scanrate 10 mV/s.  
 $c = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).



**Abbildung 93.** Cyclovoltammogramme von *m*-Pinz-Diazapyr-Me (**29**)  
 a) Scanrate 100 mV/s    b) Scanrate 10 mV/s..  
 $c = 0.49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

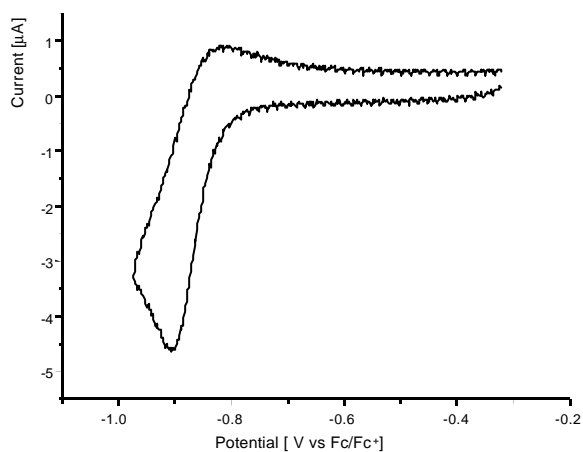


a)

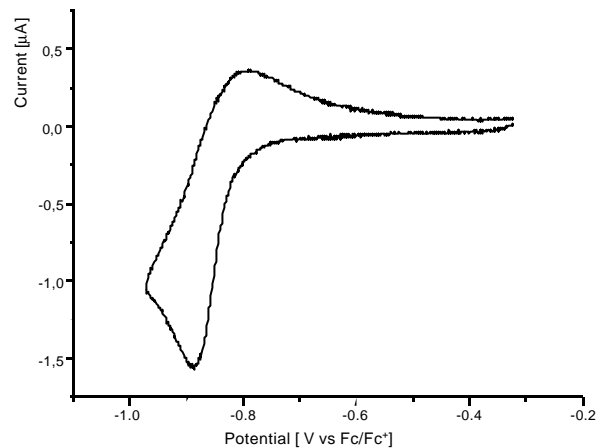


b)

**Abbildung 94.** *Cyclovoltammogramme von o-Pinz-Diazapyr-Me (30)*  
 a) Scanrate 100 mV/s      b) Scanrate 10 mV/s..  
 c =  $0.36 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).



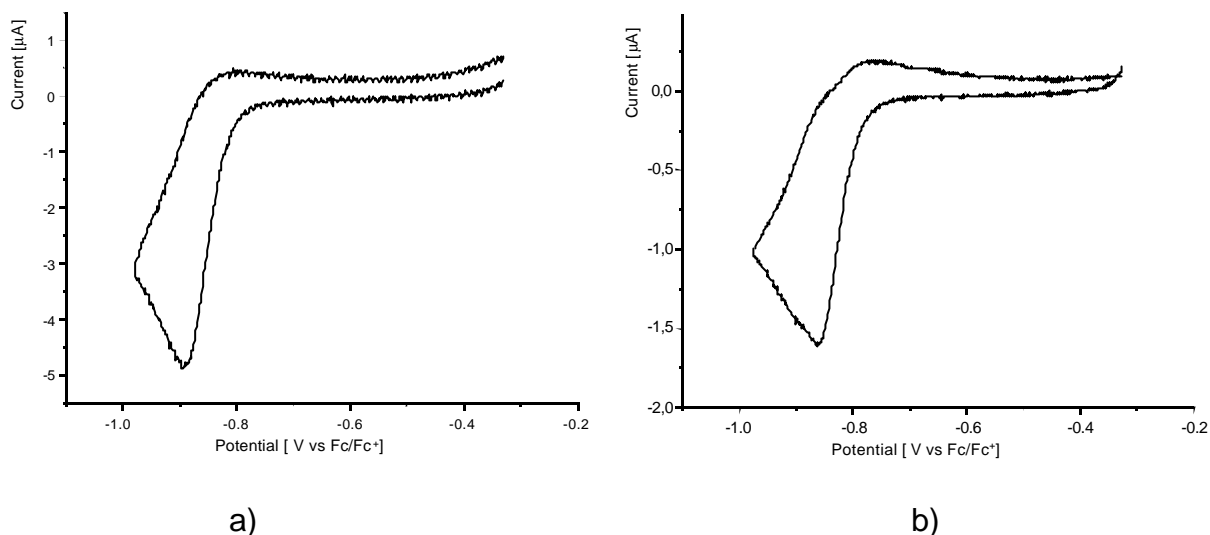
a)



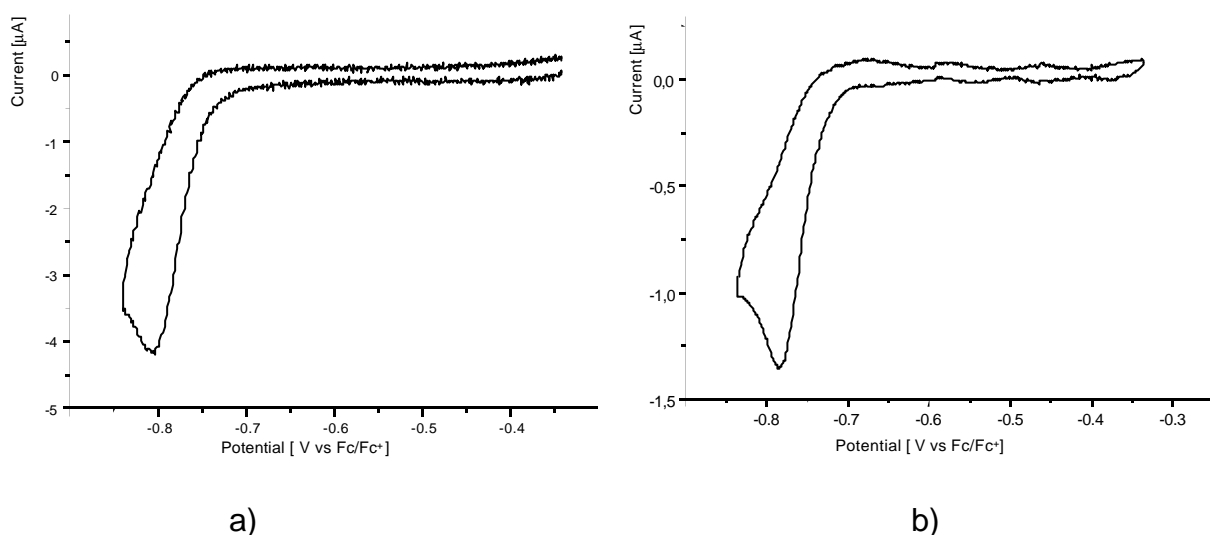
b)

**Abbildung 95.** *Cyclovoltammogramme von p-Pinz-Diazapyr-Benz (31)*  
 a) Scanrate 100 mV/s      b) Scanrate 10 mV/s..  
 c =  $0.42 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).





**Abbildung 96.** Cyclovoltammogramme von *m*-Pinz-Diazapyr-Benz (**32**)  
 a) Scanrate 100 mV/s    b) Scanrate 10 mV/s..  
 $c = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).



**Abbildung 97.** Cyclovoltammogramme von *o*-Pinz-Diazapyr-Benz (**33**)  
 a) Scanrate 100 mV/s    b) Scanrate 10 mV/s..  
 $c = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

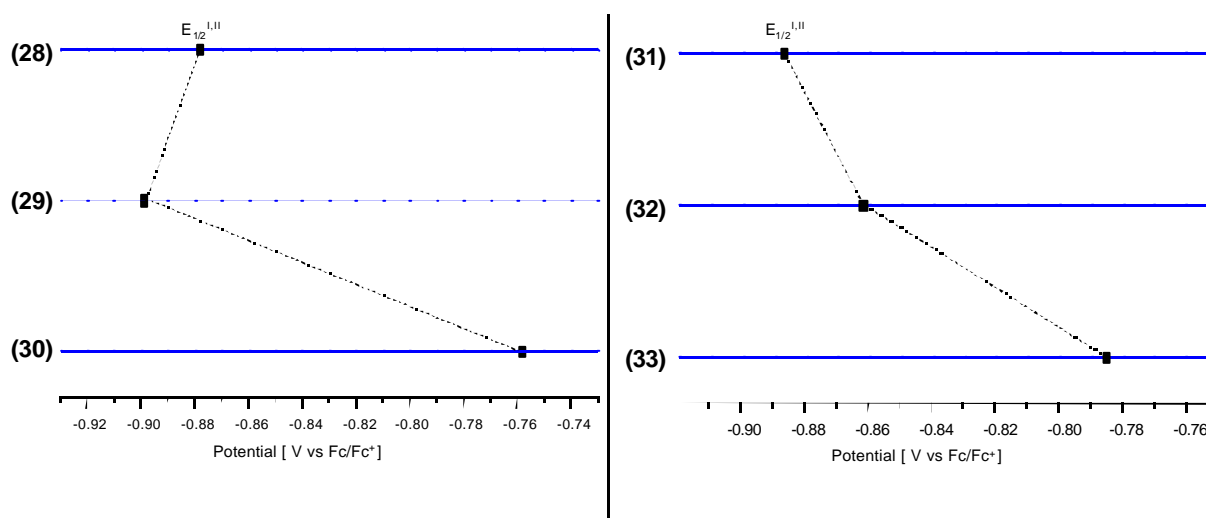
Aus den spektroelektrochemischen Untersuchungen im folgenden Kapitel ist ersichtlich, daß die quasi- bzw. irreversiblen Reduktionen im Cyclovoltammogramm nicht durch angekoppelte, irreversible chemische Reaktionen begründet sind, da die Spektren der jeweiligen Tetrakationen im Laufe der Rückoxidation vollständig ohne Intensitätsverlust wiedererlangt werden.

Eine Bestimmung der Redoxpotentiale ist wegen der Quasi- bzw. Irreversibilität nicht möglich. In der folgenden Tabelle sind daher nur die Peakspitzenpotentiale der Reduktion aufgeführt.

Peakpotential	$E_{pc}^I$
(28)	-0.88
(29)	-0.90
(30)	-0.76
(31)	-0.86
(32)	-0.86
(33)	-0.79

**Tabelle 12.** Reduktionspeakpotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der (28), (29), (30), (31), (32) und (33). (0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Genauso wie bei den halboffenen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen sind die benzylierten Verbindungen schwerer reduzierbar als die methylierten. Allerdings fällt der Unterschied der Reduktionspotentiale bei beiden Typen der halboffenen 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen geringer aus als bei den halboffenen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen.

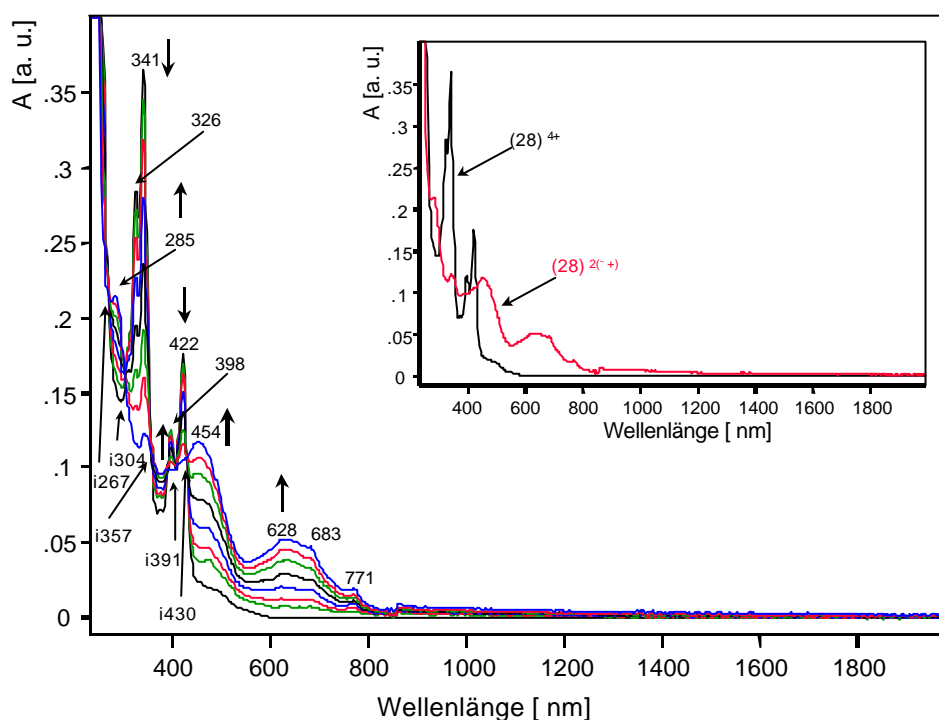


**Abbildung 98.** Schematischer Vergleich der Reduktionspotentiale der para-Pinz-Diazapyr-Me (28), meta-Pinz-Diazapyr-Me (29) und ortho-Pinz-Diazapyr-Me (30), para-Pinz-Diazapyr-Benz (31), meta-Pinz-Diazapyr-Benz (32) und ortho-Pinz-Diazapyr-Benz (33).

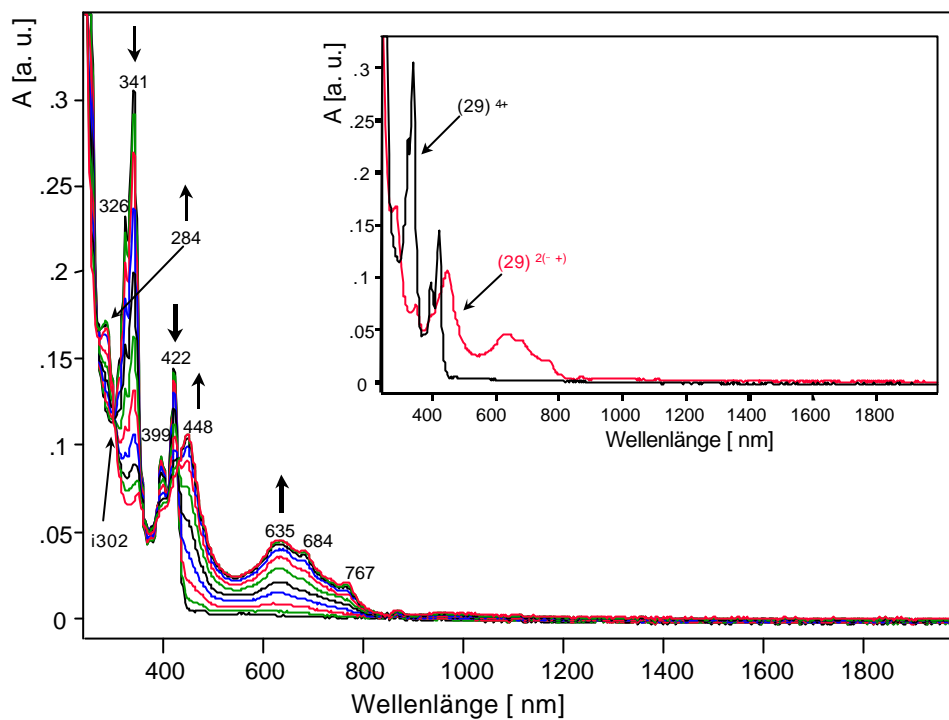
### 3.1.6.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die UV/VIS/NIR-Spektren der Tetrakationen aller Verbindungen **(28)** bis **(33)** (Insets Abb. 99 bis 104) sind identisch und gleichen den Spektren der dikationischen Modellverbindungen **(51)** und **(52)**. Strukturelle Besonderheiten haben demnach keine Einflüsse auf die Spektren.

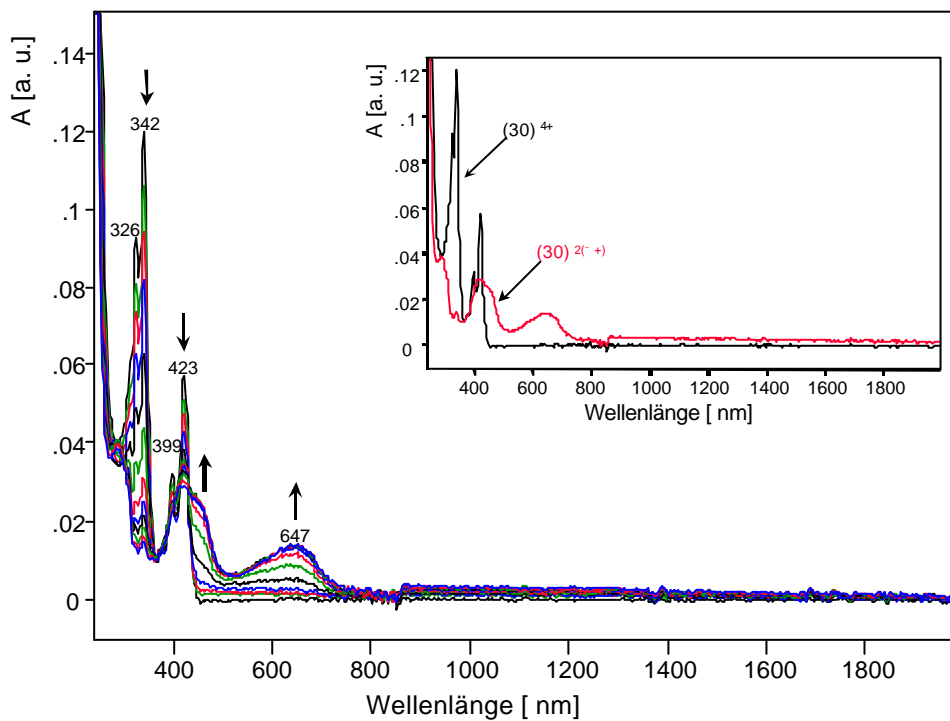
Die Intensitäten der Peaks der Banden aller Verbindungen **(28)** bis **(33)** (Abb. 98 bis 104) erhöhen sich im Verlauf der Reduktion gleichmäßig und kontinuierlich. Grundsätzlich zeigen methylierte Verbindungen weniger Feinstruktur als benzylierte. Da im Falle **(31)**, **(32)** und **(33)** die großvolumige Benzylgruppe eine intramolekulare Annäherung der beiden Untereinheiten behindert, wird die Wechselwirkung zwischen den beiden 2,7-Diazapyrendiiumeinheiten eines Moleküls geschwächt und die Intensität der entsprechenden Bande erniedrigt. Außerdem kann man feststellen, daß die Wechselwirkungen zwischen den radikalkationischen 2,7-Diazapyrendiiumeinheiten eines Moleküls bedingt durch die Annäherung durch die Spacer zunehmen.



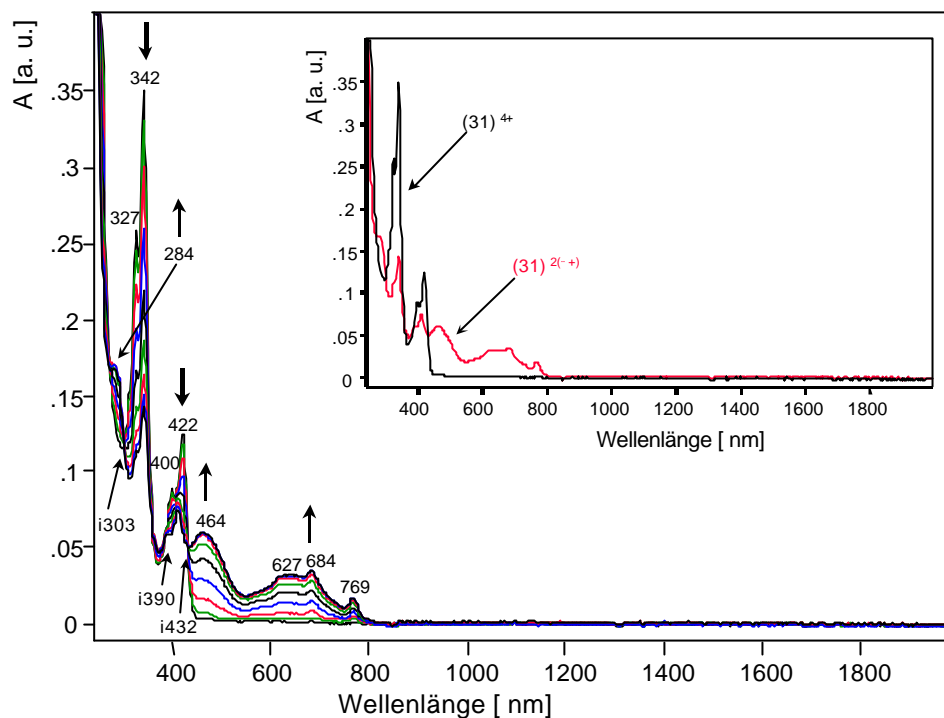
**Abbildung 99.** Spektroelektrochemische Reduktion vom Tetrakation zum Bisradikalkation **(28)**.  $c = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).



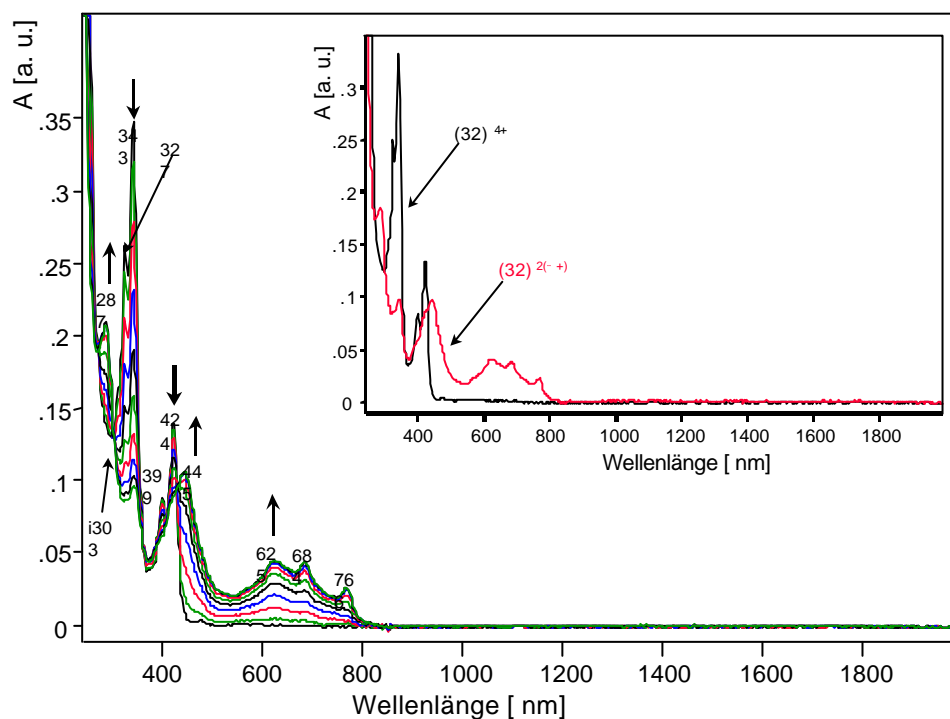
**Abbildung 100.** Spektroelektrochemische Reduktion vom Tetrakation zum Bisradikalkation (**29**).  
 $c = 0.49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).



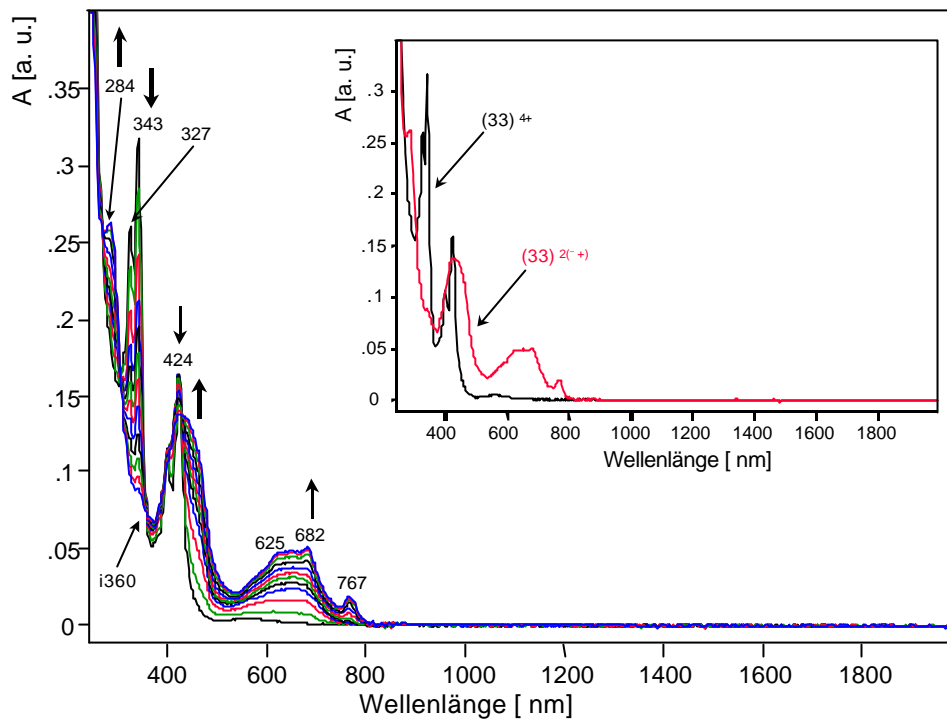
**Abbildung 101.** Spektroelektrochemische Reduktion vom Tetrakation zum Bisradikalkation (**30**).  
 $c = 0.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).



**Abbildung 102.** Spektroelektrochemische Reduktion vom Tetrakation zum Bisradikalkation (**31**).  
 $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).



**Abbildung 103.** Spektroelektrochemische Reduktion vom Tetrakation zum Bisradikalkation (**32**).  
 $c = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).

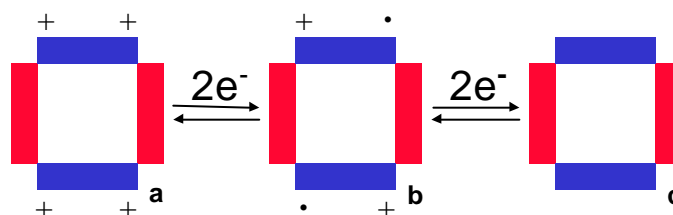


**Abbildung 104.** Spektroelektrochemische Reduktion vom Tetrakation zum Bisradikalkation (**33**).  
 $c = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).

### 3.1.7 Ergebniszusammenfassung der Kapitel 3.1.1 bis 3.1.6

Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnissen lassen sich folgende Reaktionsabläufe ableiten:

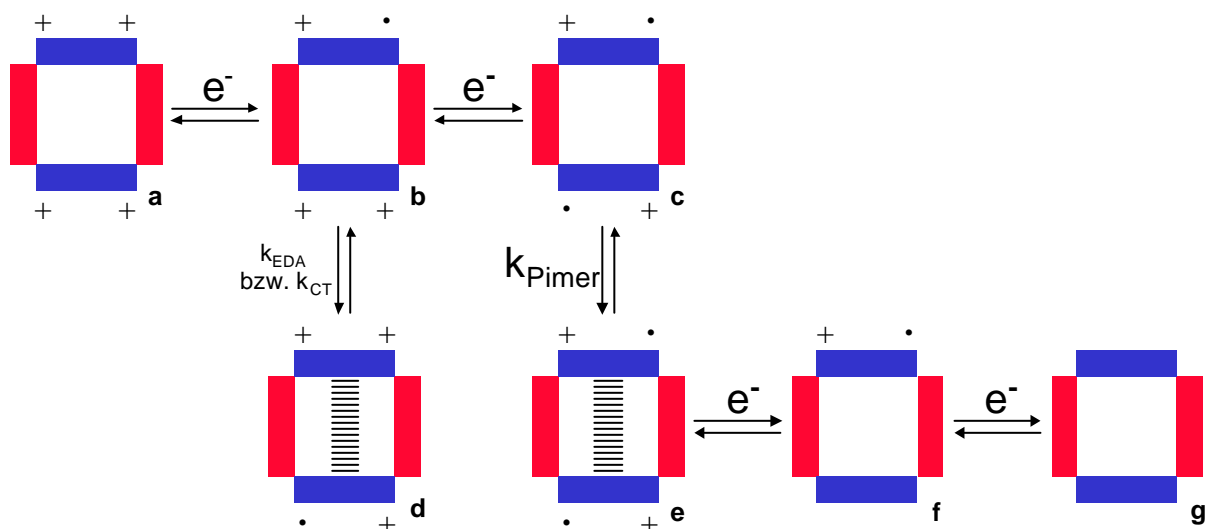
1. Die cyclische Verbindung para-Box-Bipyr (**14**) sowie alle offenkettig verknüpften 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen (**9**), (**10**), (**11**), (**25**), (**26**) und (**27**) verhalten sich wie ein elektrochemisch reversibles 2-Schritt-Redoxsystem, wobei die 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten unabhängig voneinander reduziert werden. Die Elektronenübertragungen von der Elektrode auf die Verbindungen erfolgt rein statistisch. Spektroelektrochemisch lassen sich drei Spezies (Tetrakation, Bisradikalkation und neutrale Verbindung) detektieren. Die Reduktion erfolgt jeweils einheitlich und ohne Bildung von Zwischenprodukten, was durch isobestische Punkte in der spektroelektrochemischen Reduktion verdeutlicht wird. Abb. 105 stellt dies noch mal zusammenfassend dar:



**Abbildung 105.** Schematische Darstellung der Redoxgleichgewichte von para-Box-Bipyr (**14**) und allen offenkettig verknüpften 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen (**9**), (**10**), (**11**), (**25**), (**26**) und (**27**).

2. Abb. 106 enthält das ausführliche Reaktionsschema von (**12**) und (**13**). Die cyclischen Verbindungen meta-Box-Bipyr (**12**) und ortho-Box-Bipyr (**13**) sind reversibel reduzierbar. Ähnlich wie para-Box-Bipyr (**14**) werden (**12**) und (**13**) im ersten Redoxschritt zum Bisradikalkation reduziert. Aus der Analyse der Cyclovoltammogramme von (**12**) und (**13**) läßt sich schließen, daß eine Wechselwirkung zwischen den beiden 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten auftritt. Die spektroelektrochemischen Messungen zeigen im Laufe der Reduktion von tetrakationischem (**13**) zum Bisradikalkation eine Bande bei 1562 nm, die auf Charge-Transfer-Wechselwirkung schließen läßt. Diese Bande rührt von radikaltrikationischem (**13**) her, das bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Bei

(12) lässt sich aus den Verhältnissen der Peakintensitäten der jeweiligen Banden auf Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten im Laufe der Reduktion von Tetrakation (12) zum Bisradikalkation schließen. (12) und (13) unterscheiden sich aber von para-Box-Bipyr (14) und allen offenkettig verknüpften 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen insofern, als daß die weitere Reduktion des Bisradikalkations zur neutralen Verbindung in zwei Redoxschritten verläuft. Dies kann so erklärt werden, daß man als Ausgang für die weitere Reduktion nicht die bisradikalkationische Spezies **c** ohne Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten annimmt, sondern die durch Wechselwirkung analog zur Pimerisation stabilisierte Spezies **e**. Pimerisierte Untereinheiten lassen sich molekültheoretisch durch ein Molekülorbital beschreiben, für das eine Reduktion mit zwei Elektronen in einem Schritt äußerst unwahrscheinlich ist. Deshalb erfolgt die Reduktion vom Bisradikalkation zur neutralen Verbindung **g** in zwei aufeinander folgenden 1-Elektronenübertragungsschritten. Spektroskopisch kann man jedoch diesen Elektronenübertragungsmechanismus nicht verfolgen. Man erhält eine spektroskopisch einheitliche Reduktion, wobei isosbestische Punkte den linearen Reduktionsverlauf untermauern.



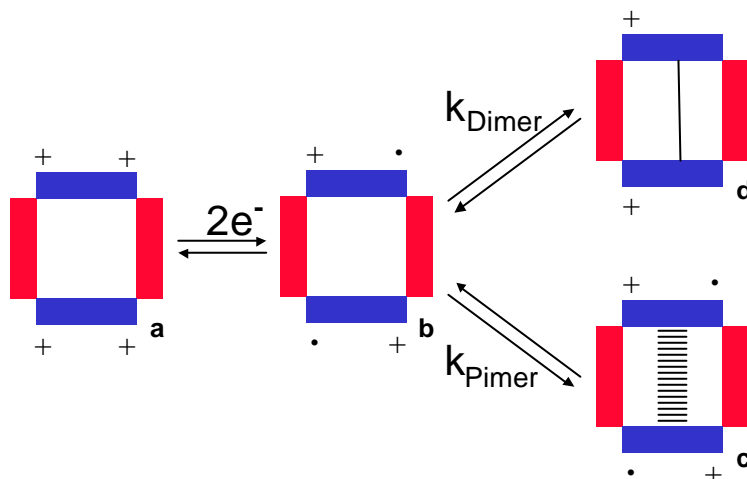
**Abbildung 106.** Schematische Darstellung der Redox- und Reaktionsgleichgewichte von meta-Box-Bipyr (12) und ortho-Box-Bipyr (13).



3. Die Cyclophane para-Box-Diazapyr (**22**) und meta-Box-Diazapyr (**23**) sowie alle offenkettig verknüpften 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen (**28**), (**29**), (**30**), (**31**), (**32**) und (**33**) werden in einem Schritt und quasireversibel mit Tendenz zur Irreversibilität zu Bisradikalkationen reduziert. Die Quasireversibilität kann herrühren von:

- einer Wechselwirkung infolge Pimerisation, wobei die Umkehrung der Pimerisation nur langsam abläuft,
- einer chemischen Dimerisierung unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung oder
- einer Elektrodenbelegung, die nichtleitend ist und sich nur langsam im Verlauf der Rückoxidation auflöst.

Spektroelektrochemisch läßt sich nicht zwischen diesen drei möglichen Ursachen unterscheiden. Die Pimerisationsbande ist von schmalen Banden überlagert. Die schmalen Banden können einer radikalkationischen Untereinheit ohne Wechselwirkung zugeordnet werden. Die spektroelektrochemische Reduktion verläuft einheitlich und reversibel. Isosbestische Punkte unterstützen diese Interpretation.



**Abbildung 107.** Schematische Darstellung der Redox- und Reaktionsgleichgewichte von para-Box-Diazapyr (**22**) und meta-Box-Diazapyr (**23**) und allen offenkettig verknüpften 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen (**28**), (**29**), (**30**), (**31**), (**32**) und (**33**).

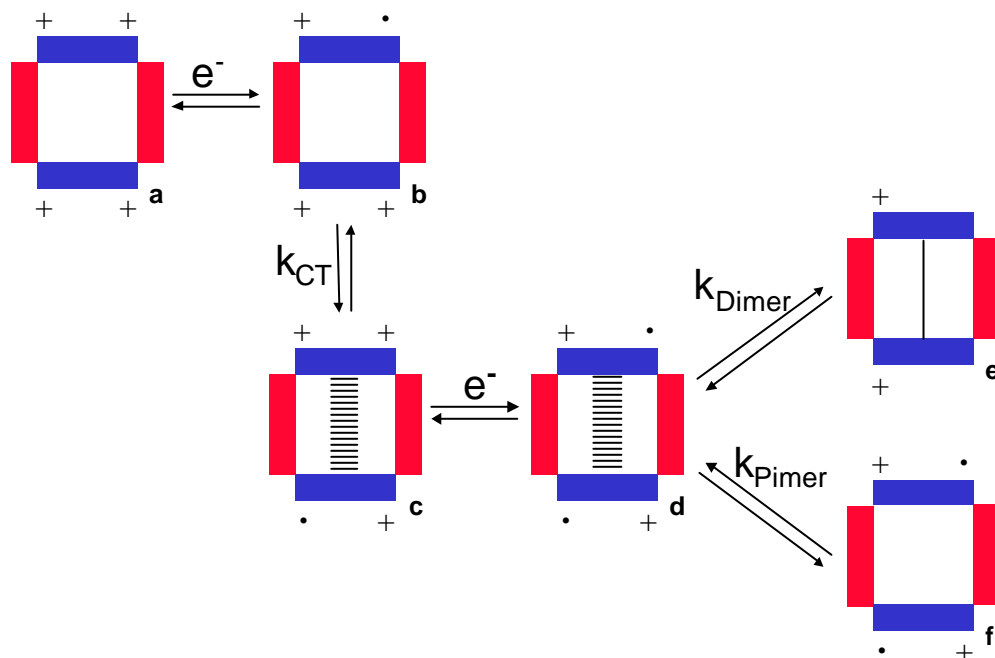
4. Wie alle anderen 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen wird ortho-Box-Diazapyr (**24**) nur bis zum Bisradikalkation reduziert. Anders als bei (**22**), (**23**), (**28**), (**29**), (**30**), (**31**), (**32**) und (**33**) verläuft die Reduktion nicht in einem Schritt, sondern reversibel in zwei 1-Elektronenschritten. Hierin unterscheidet sich (**24**) auch von allen

4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen. Spektroskopisch läßt sich nach der Reduktion zum Radikaltrikation analog zu ortho-Box-Bipyr (**13**) eine Charge-Transfer-Bande beobachten. Die Stabilisierung von (**24**) durch die Charge-Transfer-Wechselwirkung muß so stark sein, daß das Reduktionspotential des zweiten Elektronentransfers zur Bildung des Bisradikalkations (**24**) um  $\Delta E = 0.12$  V negativ verschoben ist. Außerdem ist aus den cyclovoltammetrischen Messungen zu schließen, daß die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der durch Charge-Transfer-Wechselwirkung stabilisierten Spezies **c** (Abb. 108) und der nichtstabilisierten Spezies **b** sehr schnell sein muß. Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnissen ergibt sich jedoch auch in diesen Fall nicht, ob

a) (**24**)<sup>2(•+)</sup> eher als Pimer ohne  $\sigma$ -Bindungsbildung zwischen den Untereinheiten vorliegt oder

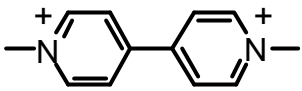
b) die Untereinheiten unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung dimerisieren.

In beiden Fällen muß jedoch die Gleichgewichtseinstellung sehr schnell sein.

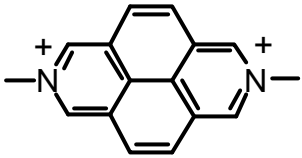


**Abbildung 108.** Schematische Darstellung der Redox- und Reaktionsgleichgewichte von ortho-Box-Diazapyr (**24**).

Die folgenden Tabellen enthalten die Reduktionspotentiale bzw. im Falle der 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen die Reduktionspeakpotentiale aller synthetisierten Modell- und Wirtverbindungen. Die Kürzel bezeichnen die durch Reduktion am jeweiligen Potential erreichte Reduktionstufe (rk = radikalkation., brk = bisradikalkation., n = neutral).

				
Modellverbindungen				
	$E_{1/2}^{I,II}$	$E_{1/2}^{III,IV}$	$E_{1/2}^{IV}$	$\Delta E_{1/2}^{(I,II),(III,IV)}$
<b>(3)</b>	-0.83 rk*	-1.24 n**	-	0.41
<b>(50)</b>	-0.75 rk*	-1.16 n**	-	0.41
methylierte Pinzetten				
<b>(9)</b>	-0.85 brk	-1.24 n	-	0.39
<b>(10)</b>	-0.84 brk	-1.24 n	-	0.40
<b>(11)</b>	-0.76 brk	-1.28 n	-	0.52
benzylierte Pinzetten				
<b>(25)</b>	-0.80 brk	-1.19 n	-	0.39
<b>(26)</b>	-0.81 brk	-1.21 n	-	0.40
<b>(27)</b>	-0.70 brk	-1.20 n	-	0.50
cyclische Verbindungen				
<b>(14)</b>	-0.74 brk	-1.18 n	-	0.44
<b>(12)</b>	-0.76 brk	-1.17 rk	-1.25 n	0.41
<b>(13)</b>	-0.59 brk	-1.39 rk***	-1.48 n****	0.80*****

**Tabelle 13.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen.  
 \*  $E_{1/2}^I$ , \*\*  $E_{1/2}^{II}$ , \*\*\*  $E_{1/2}^{III}$ , \*\*\*\*  $E_{1/2}^{IV}$ , \*\*\*\*\*  $\Delta E_{1/2}^{(I,II),(III,IV)}$

				
Modellverbindungen				
	$E_{1/2}^{I,II}$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III,IV}$	$\Delta E_{1/2}^{I,II}$
<b>(51)</b>	-0.94 rk*	-	-	-
<b>(52)</b>	-0.88 rk*	-	-	-
methylierte Pinzetten				
<b>(28)</b>	-0.88 brk	-	-	-
<b>(29)</b>	-0.90 brk	-	-	-
<b>(30)</b>	-0.76 brk	-	-	-
benzylierte Pinzetten				
<b>(31)</b>	-0.86 brk	-	-	-
<b>(32)</b>	-0.86 brk	-	-	-
<b>(33)</b>	-0.79 brk	-	-	-
cyclische Verbindungen				
<b>(22)</b>	-0.83 brk	-	-	-
<b>(23)</b>	-0.93 brk	-	-	-
<b>(24)</b>	-0.66 rk*	-0.78 brk	-	0.12

**Tabelle 14.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Verbindungen.  
\*  $E_{1/2}^I$

Ein Vergleich der Reduktionspotentiale zwischen 4,4'-Bipyridindium und 2,7-Diazapyrendium enthaltenden, halboffenen Verbindungen zeigt, daß die 4,4'-Bipyridindium enthaltenden, halboffenen Verbindungen leichter reduzierbar sind als die 2,7-Diazapyrendium enthaltenden, halboffenen Verbindungen.

Der Vergleich der Modellverbindungen zeigt, daß die benzylierten Verbindungen **(50)** bzw. **(52)** leichter reduzierbar sind als die methylierten **(3)** bzw. **(51)**. Gleiches gilt auch für die halboffenen Verbindungen. Die benzylierten, halboffenen Verbindungen sind leichter als die methylierten zu reduzieren.

Die cyclischen Wirtverbindungen unterscheiden sich stark von den Modellverbindungen und den halboffenen Verbindungen. Sie sind leichter reduzierbar als die halboffenen Verbindungen mit entsprechenden Spacern und als die entsprechenden Modellverbindungen. Bei den mit ortho-Spacern cyclisch verknüpften Verbindungen führt die Annäherung zur Erhöhung der Ladungsdichte bzw. der Elektronenaffinität und dadurch zu einer großen Verschiebung des ersten Reduktionspotentials zu positiveren Werten.

Die folgenden Tabellen enthalten die Absorptionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  der Pimerisationsbande und die Intensität relativ zu der mit ortho-Spacern verknüpften 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindung. Die Überlagerung der Pimerisationsbande bei den 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen macht es sehr schwer zu entscheiden, ob Pimerisation vorliegt. Deshalb wird nur auf die 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindung eingegangen.

	Verbindung	$\lambda_{\max}$ [ nm]	rel. Intensität
Modellverbindungen	<b>(3)</b>	880	-
	<b>(50)</b>	880	-
methylierte Pinzetten	<b>(9)</b>	1037	0.09
	<b>(10)</b>	946	0.13
	<b>(11)</b>	847	1
benzylierte Pinzetten	<b>(25)</b>	1019	0.72
	<b>(26)</b>	921	0.05
	<b>(27)</b>	852	1
cyclische Verbindungen	<b>(14)</b>	1134	0.03
	<b>(12)</b>	947	0.04
	<b>(13)</b>	830	1

**Tabelle 15.** Absorptionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  und Intensität relativ zu der Wechselwirkungsbande der mit ortho-Spacern verknüpften bisradikalkationischen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindungen.

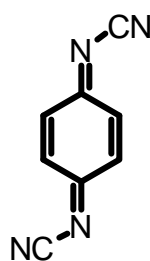
Aus dem Vergleich der Daten in Tab. 15 erkennt man, daß bei gegenseitiger Annäherung der radikalkationischen Untereinheiten ihre Wechselwirkung zu kürzerwelligeren Absorptionen führt. Die relativen Intensitäten sind nur bei den mit ortho-Spacern verknüpften Verbindungen sehr hoch, so daß man auf eine optimale Wechselwirkung der SOMOs (s. Einführung Abb. 3) schließen kann. Bei den mit meta- und para-Spacern verknüpften Verbindungen ist der Abstand zu groß für eine optimale Wechselwirkung, so daß nur kleine Intensitäten für die Pimerisationsbande die Folge sind. **(25)** fällt allerdings aus dem Raster heraus. Möglicherweise sind bei **(25)** intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den radikalkationischen Untereinheiten vorhanden. Da die einfach reduzierten Modellverbindungen nur intermolekular wechselwirken können und die Intensität der Pimerisationsbande daher konzentrationsabhängig ist, werden in der Tabelle keine Angaben gemacht. Wahrscheinlich ist die optimale Wechselwirkung bei den Modellverbindungen durch die sich abstoßenden positiven Ladungen geschwächt, so daß das Maximum der Pimerisationsbande zwischen dem der ortho- und dem der meta-verknüpften Wirtverbindungen liegt.

Außer den Pimerisationsbanden läßt sich sowohl bei den 4,4'-Bipyridindium- bzw. den 2,7-Diazapyrendiumuntereinheiten eine Korrelation mit dem Abstand der Untereinheiten feststellen. Je kleiner der Abstand ist, desto kürzerwelliger ist das Hauptmaximum der jeweiligen Banden im Spektrum der Bisradikalkationen. Das bedeutet, daß diese Banden spektroskopischen Übergängen der  $\pi$ -Systeme der Untereinheiten entsprechen und deshalb ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung der Radikationen sind.

## 3.2 Gastverbindungen

Die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften der Gastverbindungen sind im wesentlichen literaturbekannt (siehe Einführung), dennoch werden beide Verbindungen untersucht, um die Vergleichbarkeit aller folgenden Ergebnisse unter identischen Versuchsbedingungen sicherzustellen.

### 3.2.1 N,N'-Dicyanobenzochinondiimin



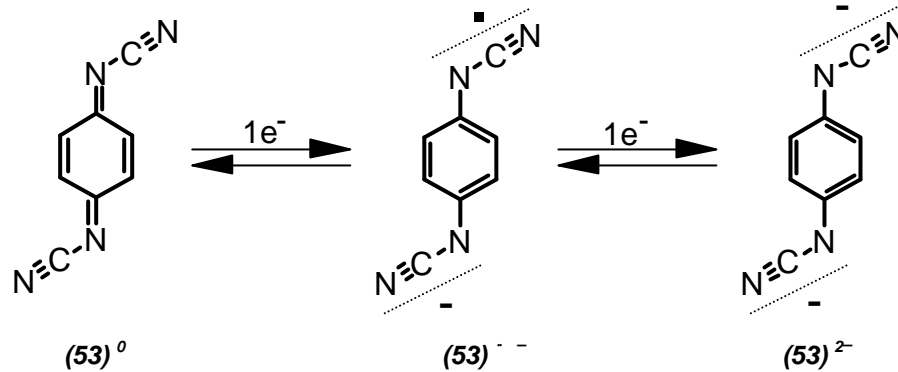
(53)

Die Synthese von N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) erfolgt gemäß Literaturvorschrift [66].

Die Konzentration der folgenden Messungen beträgt  $3.3 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**) (5.2 mg/10 ml) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril.

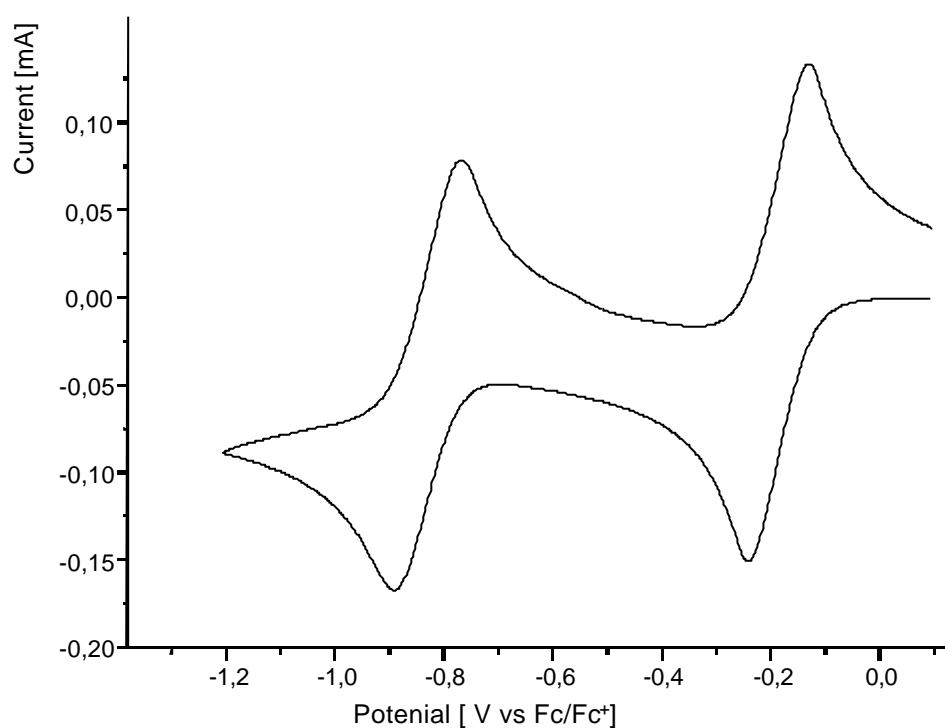
#### 3.2.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

(**53**) ist elektrochemisch in zwei Schritten vollständig reversibel reduzierbar (Abb. 110). Die Zweistufigkeit geht aus den zwei getrennt liegenden Reduktions- und dazugehörigen Oxidationspeaks hervor. (**53**) wird demnach zuerst zu einem Radikalanion und dann zu einem Dianion entsprechend Abb. 109 reduziert. Radikalanion und Dianion sind mesomeriestabilisiert.



**Abbildung 109.** Oxidationstufen des neutralen, radikal-anionischen und dianionischen (53).

Die Reversibilität ergibt sich aus dem Verhältnis der Spitzenströme  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$ . Das Verhältnis der Spitzenströme verändert sich nicht bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.



**Abbildung 110.** Cyclovoltammogramm von *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (53)  
 Scanrate 100 mV/s;  $c = 3,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0,1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).



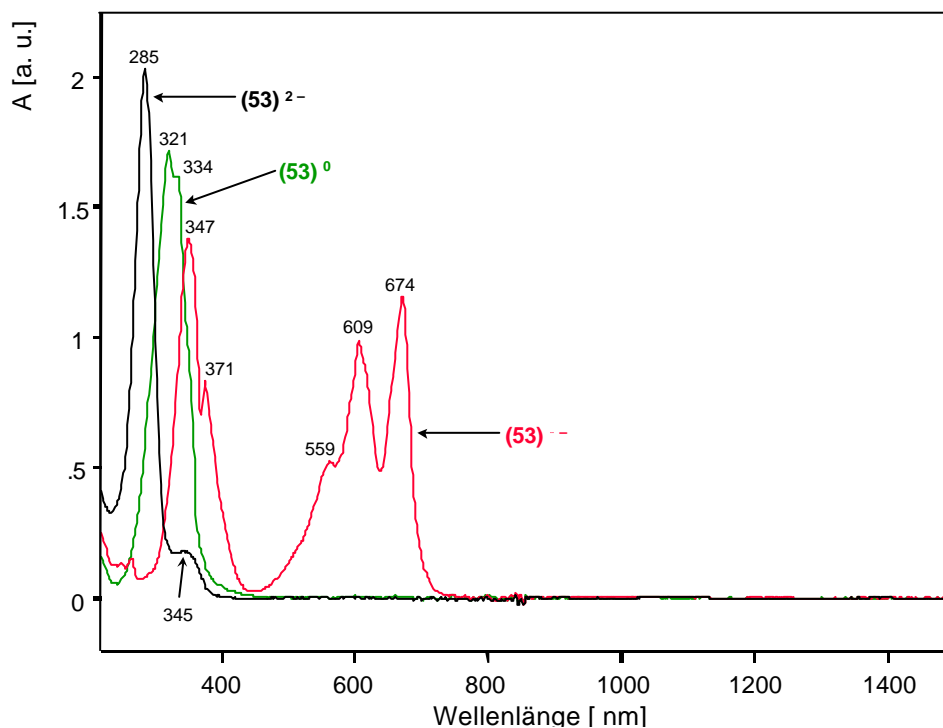
Reduktionspotential	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$\Delta E_{1/2}^{I,II}$
<b>(53)</b>	-0.18	-0.80	0.62

**Tabelle 16.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des **(53)**.  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

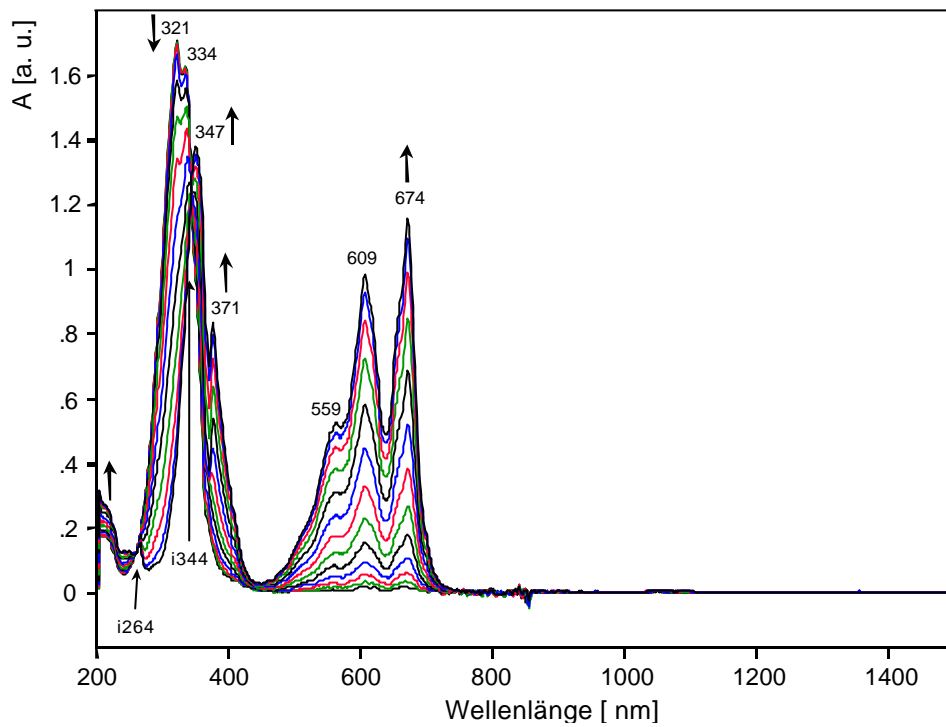
Die Potentiale entsprechen der Literatur [66].

### 3.2.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

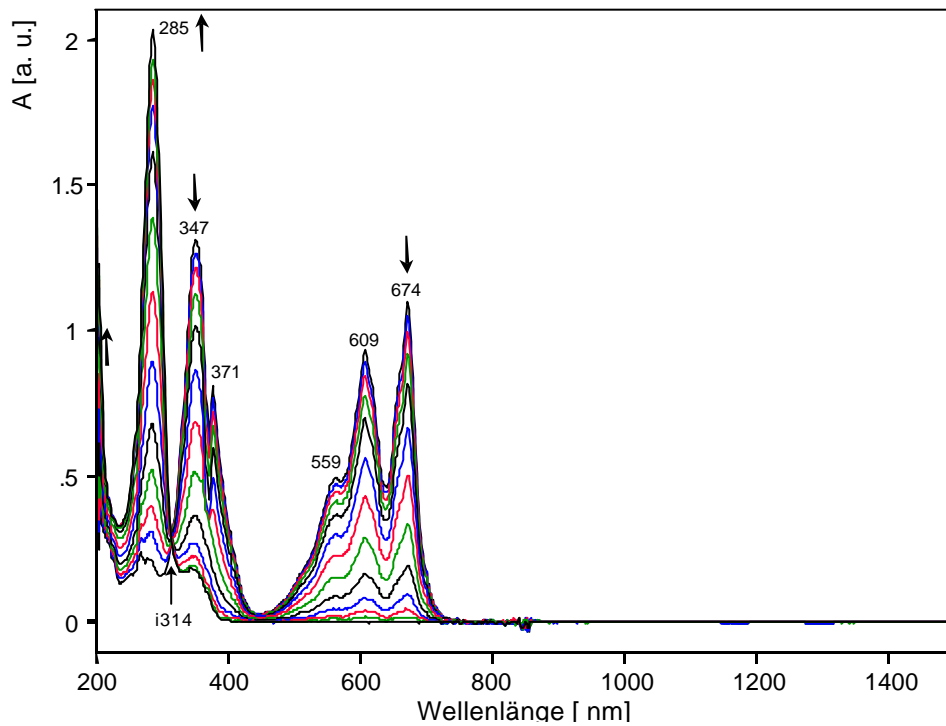
Abb. 111 zeigt die Spektren der drei Oxidationsstufen von **(53)**<sup>0</sup>, **(53)**<sup>-</sup> und **(53)**<sup>2-</sup>. Neutrales **(53)** besitzt eine Bande bei 321 nm mit einer Schulter bei 334 nm. Das Spektrum des Radikalanions **(53)** ist durch zwei Banden charakterisiert, eine breite Bande mit drei Peaks bei 674 nm, 609 nm und 559 nm und eine bei 347 nm mit einem kleineren Peak bei 371 nm. Das Dianion **(53)** besitzt eine sehr stark hypsochrom verschobene Bande bei 285 nm. Die Spektrenscharen aus den spektroelektrochemischen Reduktionen (Abb. 112 und 113) zeigen einen definierten Redoxprozeß.



**Abbildung 111.** UV/VIS/NIR-Spektren des neutralen, radikalanionischen und dianionischen **(53)**  
 $c = 3.3 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

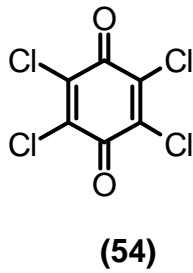


**Abbildung 112.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen (**53**).  
 $c = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).



**Abbildung 113.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen (**53**).  
 $c = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

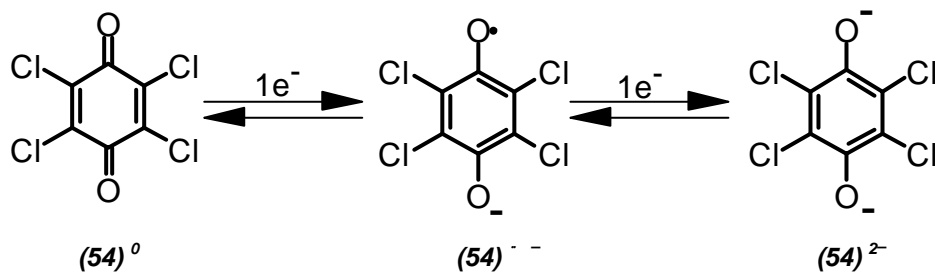
### 3.2.2 Tetrachlorbenzochinon (Chloranil)



Die Konzentration der folgenden Messungen beträgt  $3.8 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(54)** (9.3 mg/10 ml) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril.

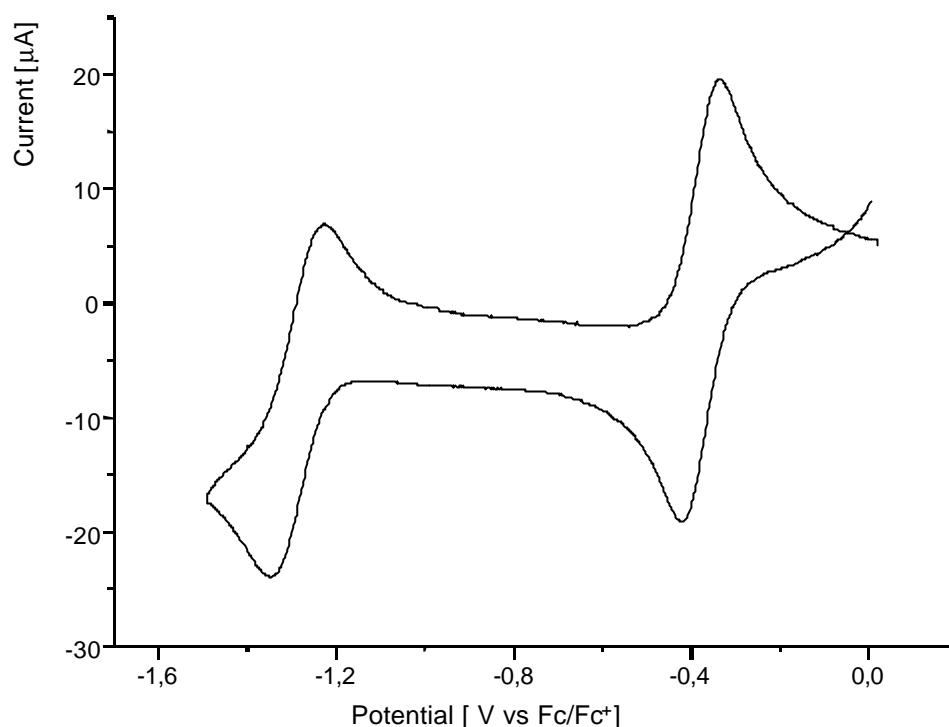
#### 3.2.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

**(54)** ist elektrochemisch in zwei Schritten vollständig reversibel reduzierbar (Abb. 115). Die Zweistufigkeit geht aus den zwei getrennt liegenden Reduktions- und dazugehörigen Oxidationspeaks hervor. **(54)** wird also zuerst zu einem Radikalanion und dann zum Dianion entsprechend Abb. 114 reduziert.



**Abbildung 114.** Oxidationstufen des neutralen, radikanionischen und dianionischen **(54)**.

Die Reversibilität ergibt sich aus dem Verhältnis der Spitzenströme  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$ . Das Verhältnis der Spitzenströme verändert sich nicht bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.



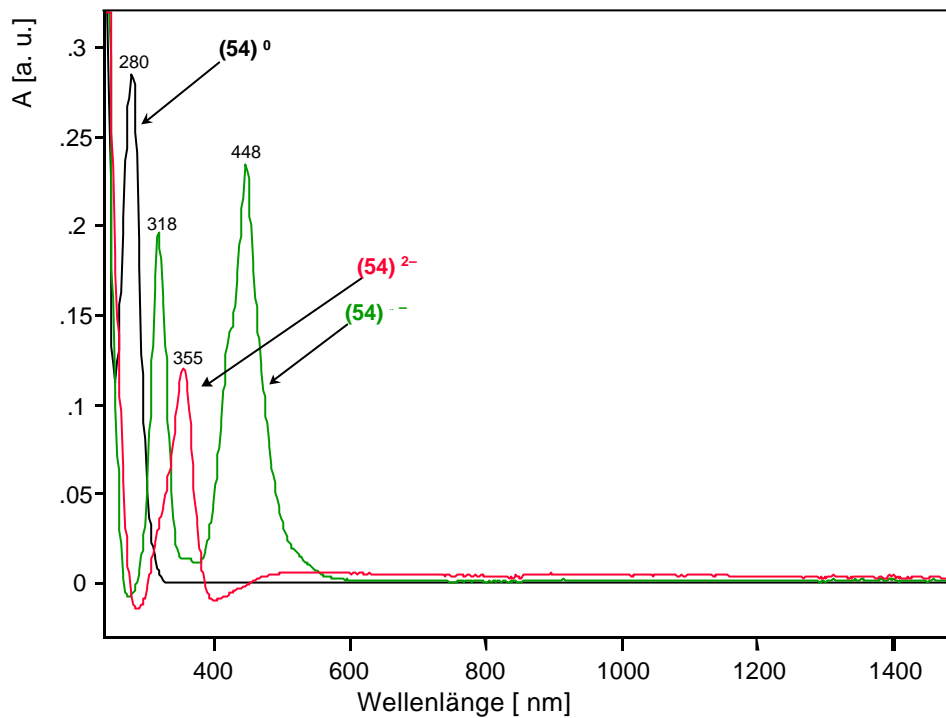
**Abbildung 115.** Cyclovoltammogramm von Chloranil (**54**)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 3.8 \cdot 10^{-3}$  mol/l (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

Reduktionspotential	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$\Delta E_{1/2}^{I,II}$
<b>(54)</b>	-0.35	-1.17	0.82

**Tabelle 17.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) des (**54**).  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).

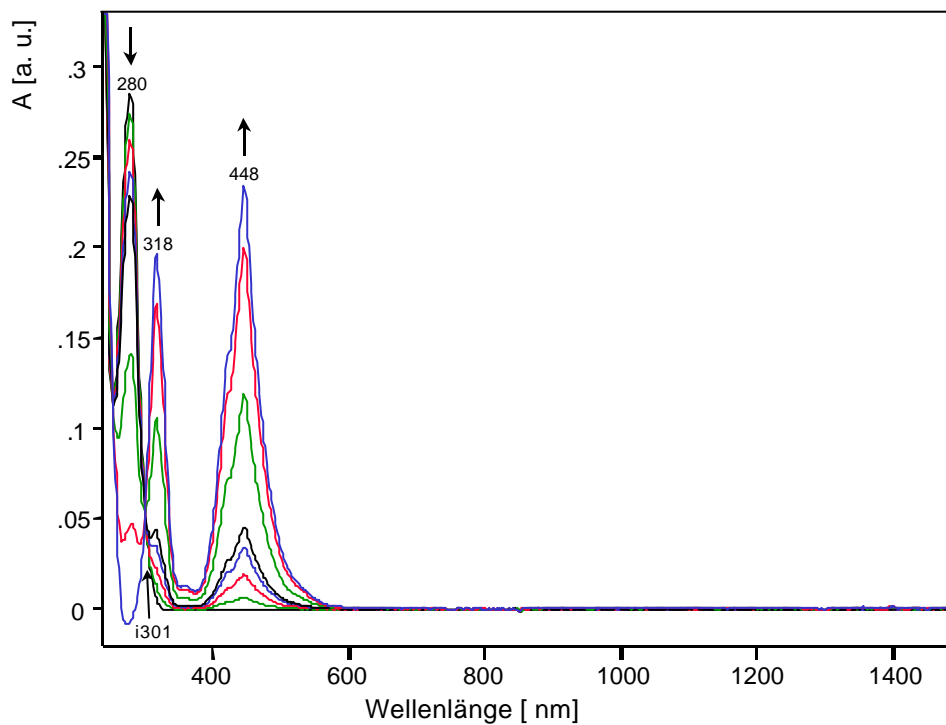
### 3.2.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Abb. 116 zeigt die Spektren der drei Oxidationsstufen von (**54**)<sup>0</sup>, (**54**)<sup>-</sup> und (**54**)<sup>2-</sup>. Die Spektren der verschiedenen Spezies von (**54**) haben eine im Vergleich zu (**53**) einfachere Bandenstruktur. Sie bestehen nur aus relativ schmalen, feinstrukturlosen Banden als Folge der einfachen, symmetrischen Molekülstruktur. Neutrales (**54**) besitzt eine Bande bei 280 nm. Das Spektrum des Radikalanions (**54**) ist durch zwei Banden charakterisiert, eine Bande bei 448 nm und eine bei 318 nm. Die Bande des Dianions (**54**) liegt bei 355 nm und ist nicht so stark hypsochrom verschoben wie bei (**53**)<sup>2-</sup>.

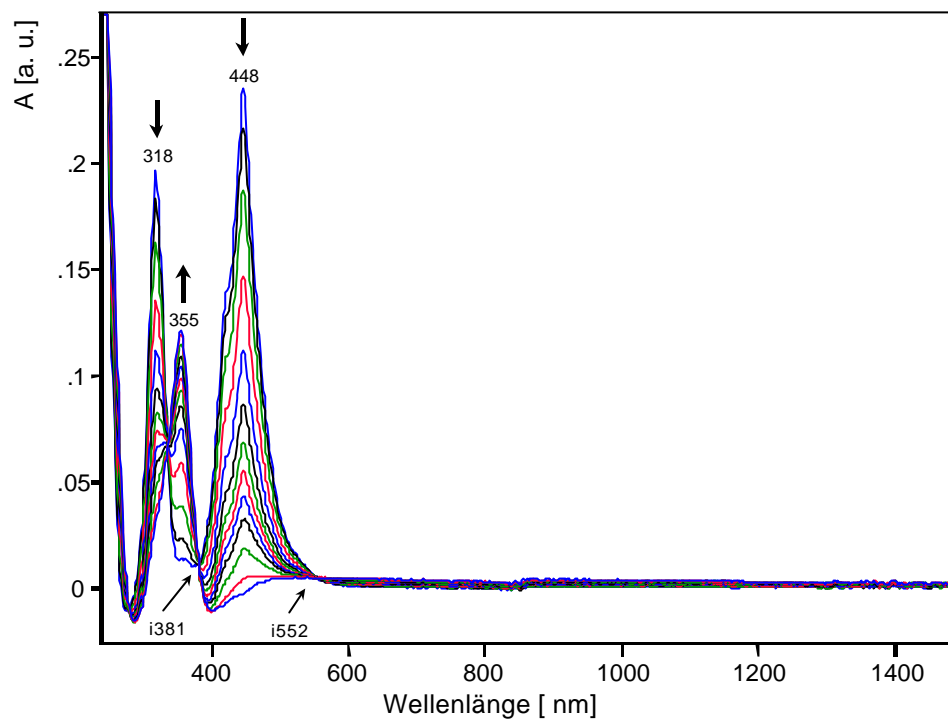


**Abbildung 116.** UV/VIS/NIR-Spektren des neutralen, radikal-anionischen und dianionischen (**54**).  $c = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).

Die Spektren der spektroelektrochemischen Reduktionen zeigen einen definierten Redoxprozeß, dessen einheitlicher Verlauf von isosbestischen Punkten belegt wird.



**Abbildung 117.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen (**54**).  $c = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Acetonitril}$ ).



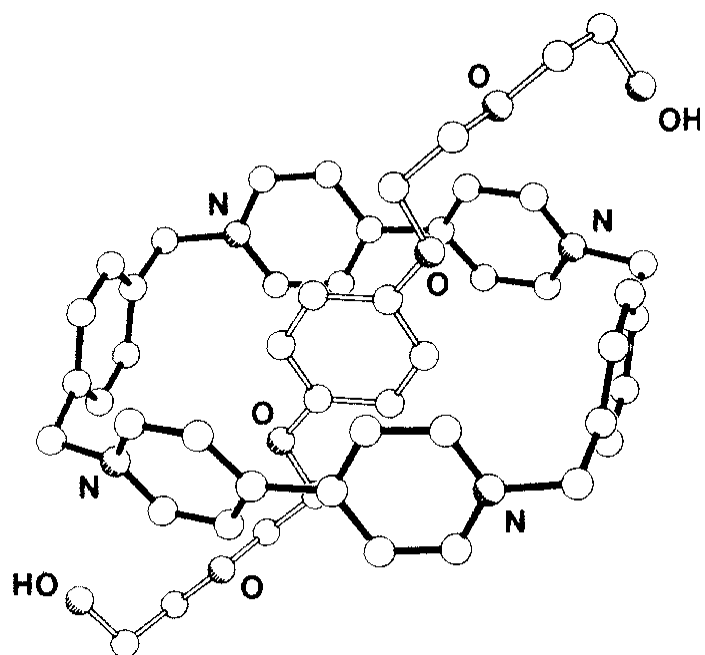
**Abbildung 118.** *Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen (54).  
 $c = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril).*

### 3.3 Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastverbindungen

Bevor die elektrochemischen Umsetzungen zwischen tetrakationischen Wirt- und chinoiden Gastverbindungen vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert werden, wird im folgenden Kapitel die Mischung von **(14)** und 1,4-Bis[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]benzol (BHEEB) **(18)** behandelt. Es handelt sich um eine Modellreaktion zwischen dem reduzierbaren **(14)** und dem elektronenreichen Gastmolekül **(18)**.

#### 3.3.1 p-Box-Bipyr (14) / BHEEB (18)

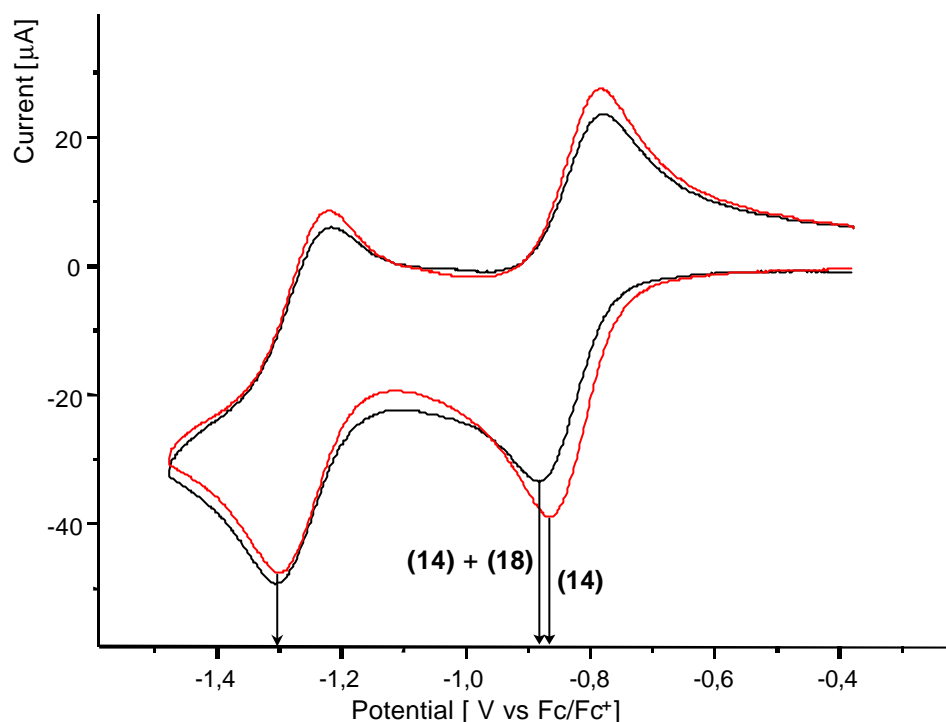
Die Wechselwirkungen zwischen para-Box-Bipyr **(14)** und BHEEB **(18)** wurden eingehend von J. F. Stoddart [36] untersucht. **(18)** lagert sich in den Hohlraum des para-Box-Bipyr **(14)** ein, so daß ein Elektronen-Donor-Akzeptor Komplex resultiert. Die Stabilitätskonstante des Komplexes aus **(14)** und **(18)** beträgt  $K_a = 2220 \pm 240 \text{ M}^{-1}$  (bei 25 °C) in Acetonitril [36]. Der Komplex besitzt im UV/VIS-Spektrum bei 470 nm eine Charge-Transfer Bande. Das Absorptionsmaximum deutet auf eine starke Wechselwirkung des HOMO von **(18)** mit dem LUMO von **(14)** hin [67]. Die Intensität dieser Bande ist jedoch sehr schwach, was vermutlich durch die nicht optimale räumliche Orientierung der Hauptachsen der beiden  $\pi$ -Systeme zueinander verursacht wird (Abb. 119).



**Abbildung 119.** Kristallstruktur von *p*-Box-Bipyr (**14**) und BHEEB (**18**) [3].

Das Cyclovoltammogramm der Mischung aus (**14**) und (**18**) im molaren Verhältnis (**14**) zu (**18**) = 1 zu 11.5 zeigt eine Verschiebung des ersten Reduktionspotentials zu einem um  $\Delta E_p^1 = 56$  mV negativeren Potentialwert verglichen mit dem Cyclovoltammogramm des reinen (**14**) (Abb. 120) [36].

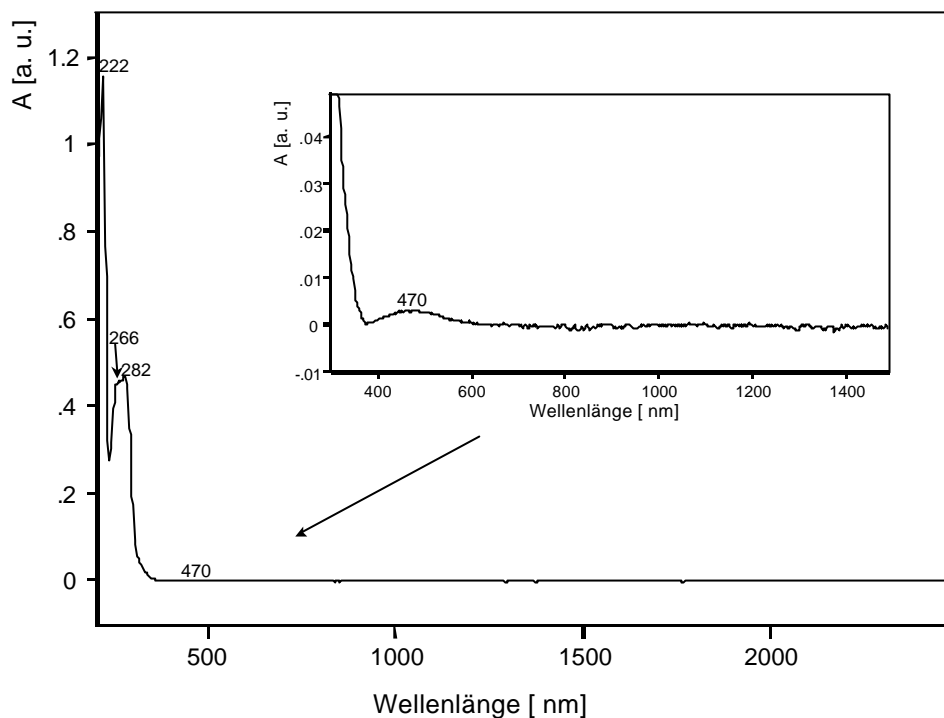




**Abbildung 120.** *Cyclovoltammogramm der Mischung p-Box-Bipyr (14) und BHEEB (18) überlagert mit dem Cyclovoltammogramm von p-Box-Bipyr (14).*

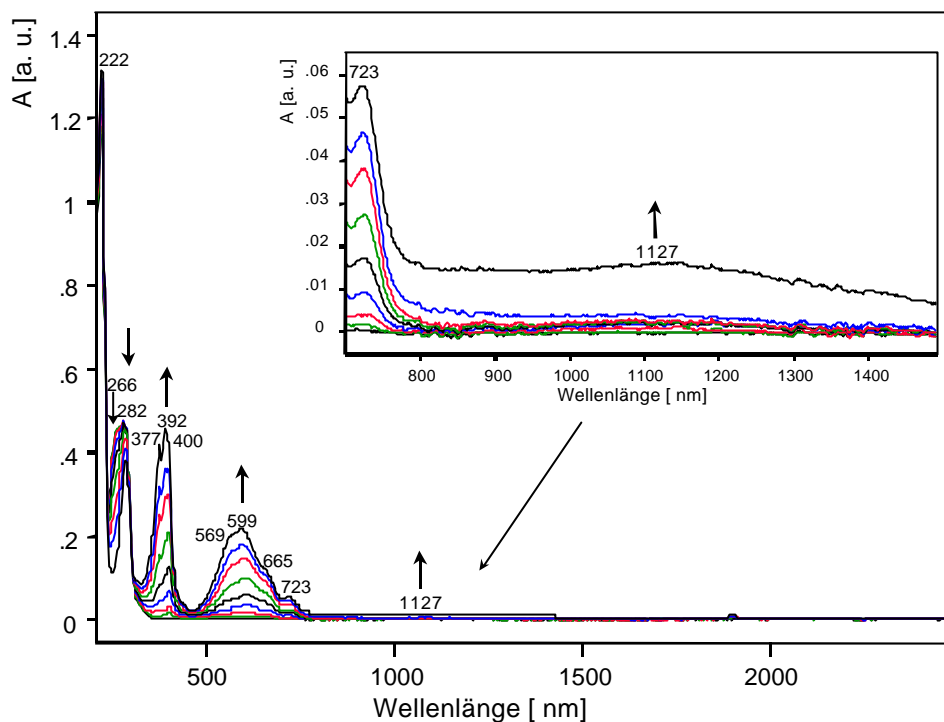
Die Ursache für die Verschiebung des ersten Reduktionspotentials ist die Stabilisierung des tetrakationischen, elektronenarmen **(14)** durch das elektronenreiche **(18)**. Der bisradikalkationische Komplex ist instabil und zerfällt in seine Einzelbestandteile **(14)**<sup>2(•+)</sup> und **(18)** [36], da zwischen **(14)**<sup>2(•+)</sup> und **(18)** keine Wechselwirkungen bestehen [39]. Das zweite Reduktionspotential der Mischung ist gegenüber dem der Einzelsubstanz **(14)**<sup>2(•+)</sup> nicht verschoben, was wiederum bestätigt, daß zwischen dem freien **(14)**<sup>2(•+)</sup> und **(18)** keine Wechselwirkungen bestehen [39].

Der Zerfall des Komplexes durch Reduktion von **(14)** wird auch durch spektroelektrochemische Untersuchungen dokumentiert. Zu Beginn der Reduktion liegt noch der Komplex aus **(14)** und **(18)** vor. Dieser wird durch eine Charge-Transfer-Bande bei 470 nm charakterisiert [36] (Abb. 121). Der Peak bei 282 nm gehört zum Spektrum von **(18)**, während die Schulter bei 266 nm zum Spektrum des Tetrakations **(14)** gehört.



**Abbildung 121.** UV/VIS-Spektrum der Mischung aus para-Box-Bipyr (**14**) und BHEEB (**18**) in 0.1m TBAPF<sub>6</sub>/Acetonitril im molaren Verhältnis (**14**) : (**18**) = 1 zu 11.5.

Durch spektroelektrochemische Untersuchung im Potentialbereich des ersten Reduktionspeaks ergibt sich die in Abb. 122 dargestellte Spektrenschar. Man erkennt das Verschwinden der Schulter bei 266 nm, das mit der elektrochemischen Umwandlung des Tetrakations (**14**) zum Bisradikalkation einhergeht. Gleichzeitig werden die für das Bisradikalkation typischen Banden um 400 nm, 600 nm und 1127 nm sichtbar. Während jedoch die Banden um 400 nm und 600 nm gleichmäßig anwachsen, erhöht sich die Intensität der Bande bei 1127 nm sprunghaft erst in den beiden letzten Spektren. Die Bande wird durch Pimerisation von zwei Radikalkationen hervorgerufen. Im Differenzspektrum (Subtraktion des Spektrums des Bisradikalkations (**14**) von dem der Mischung aus (**14**) und (**18**)) erscheinen nur die für (**18**) typischen Banden. Der sprunghafte Anstieg der Intensität kann wie folgt erklärt werden: solange noch (**18**) im Hohlraum von (**14**) komplexiert ist, können die radikalkationischen 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten von (**14**) nicht miteinander wechselwirken. Erst wenn (**18**) den Hohlraum des Wirtmoleküls (**14**)<sup>2(+•)</sup> verlassen hat, tritt diese Bande auf. Daraus folgt, daß der Komplex zerfallen ist.

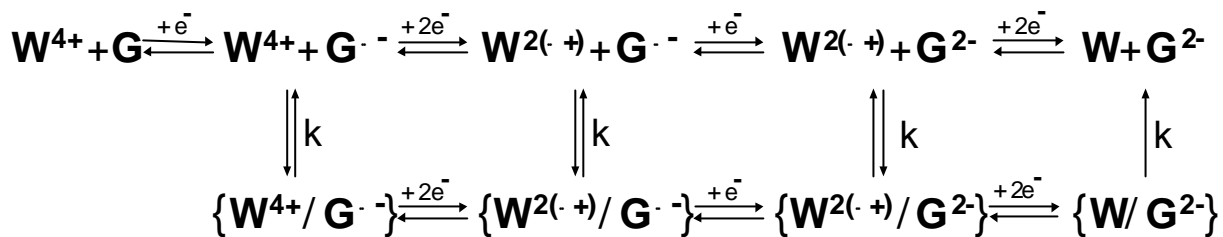


**Abbildung 122.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem (**14**) zum Bisradikal-kation in der Mischung aus para-Box-Bipyridin (**14**) und BHEEB (**18**) in 0.1m TBAPF<sub>4</sub>/Acetonitril molares Verhältnis (**14**) zu (**18**) = 1 zu 11.5.

### 3.3.1.1 Mögliche Auswirkungen der Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastverbindungen auf Cyclovoltammogramme und UV/VIS/NIR-Spektren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Kenntnisse des vorherigen Kapitels und der eingangs beschriebenen Literatur (siehe Kap. 1.4) auf eine Mischung aus einer tetrakationischen Wirtverbindung und einer neutralen, elektronenarmen, chinoiden Gastverbindungen modellhaft angewendet und diskutiert.

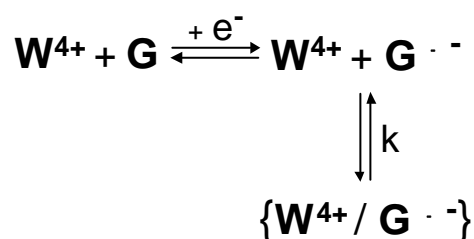
In den experimentellen Untersuchungen werden Gastverbindungen des Typs 2 (Kap. 1.5) verwendet. Das Schema der Redox- und Komplexbildungsgleichgewichte zwischen den verschiedenen Spezies der hier untersuchten Wirtverbindung und der Gastverbindung des Typs 2 ist in folgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 123.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte einer Wirtverbindung  $W$  und einer Gastverbindung  $G$  des Typs 2. Der Schrägstrich sowie die geschweiften Klammern deuten Wechselwirkungen zwischen  $W$  und  $G$  an,  $k$  = Geschwindigkeitskonstante des Komplexbildungsgleichgewichts.

Die Ausgangsmischung besteht aus einer elektronenarmen, tetrakationischen Wirt- und neutralen, elektronenarmen, chinoiden Gastverbindung:  $\mathbf{W}^{4+} + \mathbf{G}$ . Man kann davon ausgehen, daß elektronenarme, tetrakationische Wirt- und elektronenarme, neutrale, chinoiden Gastverbindungen in Mischung nicht miteinander wechselwirken und deshalb auch kein Grund für eine Komplexbildung gegeben ist. Dies belegen UV/VIS/NIR-Spektren, die nur in der additiven Überlagerung der Spektren der Einzelverbindungen bestehen.

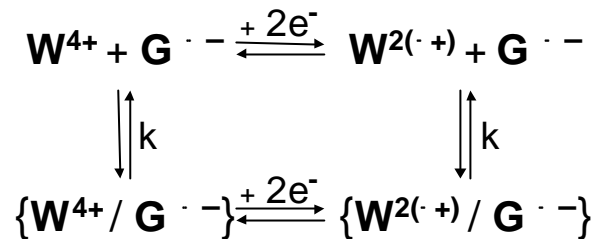
Die komplexbildenden Eigenschaften chinoider Gastverbindungen werden erst im Zuge elektrochemischer Reduktion verstärkt. Dadurch kann es zwischen Wirt-  $\mathbf{W}^{4+}$  und Gastverbindung  $\mathbf{G}^{\cdot -}$  zu Wechselwirkungen  $\{\mathbf{W}^{4+} / \mathbf{G}^{\cdot -}\}$  und möglicherweise zu Komplexbildung kommen.



Tritt eine attraktive Wechselwirkung nach Reduktion der Gastverbindung  $\mathbf{G}$  zum Radikalanion  $\mathbf{G}^{\cdot -}$  mit der Wirtverbindung  $\mathbf{W}^{4+}$  ein, sollte sich das Reduktionspotential der Gastverbindung verschieben. Durch eine Wechselwirkung des radikalanionischen Gastes mit  $\mathbf{W}^{4+}$  wird das Redoxgleichgewicht zwischen dem neutralen und dem radikalanionischen Gast auf die Seite des radikalanionischen Gastes verschoben (Konzentrationsabhängigkeit des Potentials; Nernst'schen Gleichung). Wenn sich ein Komplex bildet, könnte sich dieser im UV/VIS-Spektrum der Mischung durch eine

Charge-Transfer-Bande auszeichnen. Tritt keine Wechselwirkung auf, sollte sich das Reduktionspotential nicht verschieben.

Entsprechend Abb. 123 erfolgt als nächstes die Reduktion der Wirtverbindung zum Bisradikalkation  $\mathbf{W}^{2(\cdot +)}$ .



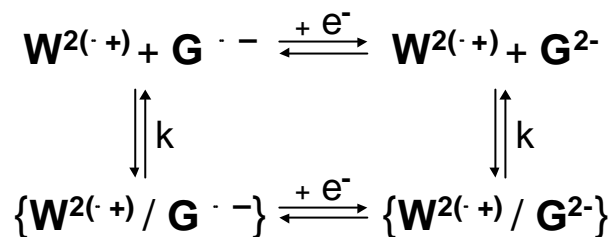
Es sind vier Fälle zu unterscheiden:

1. Liegt die Wirtverbindung  $\mathbf{W}^{4+}$  noch nichtkomplexiert in Lösung vor und findet nach ihrer Reduktion zu  $\mathbf{W}^{2(\cdot +)}$  keine Komplexbildung mit  $\mathbf{G}^{\cdot -}$  statt, dann stimmt das Reduktionspotential von  $\mathbf{W}$  mit dem Potentialwert des als Einzelverbindung gemessenen  $\mathbf{W}$  überein.
2. Liegt die Wirtverbindung  $\mathbf{W}^{4+}$  noch nichtkomplexiert in Lösung vor und es erfolgt nach ihrer Reduktion zu  $\mathbf{W}^{2(\cdot +)}$  eine Komplexbildung zu  $\{\mathbf{W}^{2(\cdot +)} / \mathbf{G}^{\cdot -}\}$ , so sollte eine Verschiebung des Reduktionspotentials auftreten. D. K. Smith [35] bzw. J. F. Stoddart und V. Balzani [36, 38] haben eine Verschiebung von etwa  $\Delta E_{1/2} = 56$  mV zu negativeren Potentialwerten gemessen, wenn eine elektronenarme Wirt- mit einer elektronenreichen Gastverbindung wechselwirkt.
3. Liegt die Wirtverbindung bereits als Komplex  $\{\mathbf{W}^{4+} / \mathbf{G}^{\cdot -}\}$  in Lösung vor, dann wird das Reduktionspotential zu einem negativeren Wert verglichen mit dem der Einzelverbindung verschoben sein. Durch die Komplexbildung der tetrakationischen Wirtverbindung mit einem radikal-anionischen Gast wird die Elektronenaffinität geschwächt.
4. Liegt die Wirtverbindung bereits als Komplex  $\{\mathbf{W}^{4+} / \mathbf{G}^{\cdot -}\}$  in Lösung vor und zerfällt nach der Reduktion des Komplexes  $\{\mathbf{W}^{2(\cdot +)} / \mathbf{G}^{\cdot -}\}$  in seine Komponenten, so sollte ebenfalls eine Verschiebung des ersten Reduktionspotentials der Wirtverbindung  $\mathbf{W}^{4+}$  gemäß der Nernst'schen Gleichung eintreten.

Im Falle einer Komplexbildung des bisradikalkationischen Wirtes durch einen radikal-anionischen Gast sollte man im UV/VIS-Spektrum der Mischung eine Charge-

Transfer-Bande erwarten. Sollte der Komplex  $\{W^{4+} / G^{\bullet -}\}$  zu  $\{W^{2(\bullet +)} / G^{\bullet -}\}$  reduziert worden sein, dann sollten sich außer den Banden des tetrakationischen Wirtes sich auch die Charge-Transfer-Bande ändern. Durch die Reduktion des Wirtes werden dessen komplexbildenden Eigenschaften verändert und damit die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast abgewandelt.

Der dritte Reduktionsschritt wird der Reduktion des radikal-anionischen Gastes zum Dianion zugeordnet.

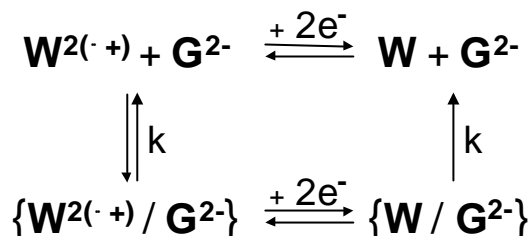


Auch hier sind vier Fälle zu unterscheiden:

1. Hat sich bis zu diesem Reduktionszustand der beiden Verbindungen  $W^{2(\bullet +)}$  und  $G^{\bullet -}$  kein Komplex  $\{W^{2(\bullet +)} / G^{\bullet -}\}$  gebildet und es bildet sich auch nach der Reduktion kein Komplex  $\{W^{2(\bullet +)} / G^{2-}\}$  aus, dann wird es auch zu keiner Verschiebung des Reduktionspotentials des radikal-anionischen Gastes  $G^{\bullet -}$  zum Dianion  $G^{2-}$  kommen.
2. Liegt der Gast  $G^{\bullet -}$  nichtkomplexiert in Lösung vor und es tritt nach seiner Reduktion eine Komplexbildung der Gastverbindung ( $\{W^{2(\bullet +)} / G^{2-}\}$ ) ein, so sollte eine Verschiebung des Reduktionspotentials auftreten.
3. Liegt die Gastverbindung  $G^{\bullet -}$  komplexiert ( $\{W^{2(\bullet +)} / G^{\bullet -}\}$ ) in Lösung vor, dann sollte das Reduktionspotential des radikal-anionischen Gastes  $G^{\bullet -}$  verschoben werden. Durch die Komplexbildung der radikal-anionischen Gastverbindung mit einem bisradikalkationischen Wirt wird die Elektronenaffinität verstärkt, denn die Elektronenarmut des Wirtes verringert den Elektronenreichtum des radikal-anionischen Gastes.
4. Liegt der Gast  $G^{\bullet -}$  bereits komplexiert ( $\{W^{2(\bullet +)} / G^{\bullet -}\}$ ) in Lösung vor und zerfällt nach der Reduktion des  $G^{\bullet -}$  zu  $G^{2-}$  der Komplex  $\{W^{2(\bullet +)} / G^{2-}\}$  in seine Komponenten, so sollte ebenfalls eine Verschiebung gemäß der Nernst'schen Gleichung des ersten Reduktionspotentials der Gastverbindung eintreten.

Im Falle einer Komplexbildung des dianionischen Gastes durch den bisradikalkationischen Wirt sollte man im UV/VIS-Spektrum der Mischung eine Charge-Transfer-Bande erwarten.

Der letzte Reduktionsschritt in Abb. 123 führt zur neutralen Wirtverbindung.



Da im vollständig reduzierten Stadium sowohl der Wirt als auch der Gast elektronenreich sind, sollten keine Wechselwirkungen zwischen den beiden Spezies mehr bestehen. Deshalb ist das Endprodukt des letzten Reduktionsschrittes in jeden Fall  $\mathbf{W} + \mathbf{G}^{2-}$ . Es lassen sich damit zwei Fälle unterscheiden:

1. Hat sich bis zu diesem Reduktionszustand der beiden Verbindungen kein Komplex  $\{\mathbf{W}^{2(\cdot +)} / \mathbf{G}^{2-}\}$  gebildet, dann wird es auch zu keiner Verschiebung des Reduktionspotentials des bisradikalkationischen Wirtes  $\mathbf{W}^{2(\cdot +)}$  zur Neutralverbindung  $\mathbf{W}$  kommen.
2. Liegt die Wirtverbindung  $\mathbf{W}^{2(\cdot +)}$  bereits komplexiert ( $\{\mathbf{W}^{2(\cdot +)} / \mathbf{G}^{2-}\}$ ) in Lösung vor, so sollte es nach der Reduktion wegen des Zerfall des Komplexes zu einer Verschiebung gemäß der Nernst'schen Gleichung des zweiten Reduktionspotentials der Wirtverbindung kommen.

Das UV/VIS-Spektrum sollte einer Überlagerung der Spektren der Einzelverbindung in der jeweiligen Reduktionsstufe entsprechen.

Sollte zwischen den reduzierten Spezies von Gast und bisradikalkationischem Wirt Wechselwirkungen bestehen, könnte sich der anionische Gast in den Hohlraum des Wirtes einlagern. In diesem Falle sollte die Intensität der Pimerisationsbande, die durch Wechselwirkung zwischen den radikalkationischen Untereinheiten des Wirtes hervorgerufen wird, im Vergleich zu der Intensität der Pimerisationsbande der einzeln untersuchten Verbindung erniedrigt sein. Dies legt die spektroelektrochemische Untersuchung der Mischung zwischen (14) und (18) im vorherigen Kapitel nahe.

### 3.3.2 o-Box-Bipyr (13) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)

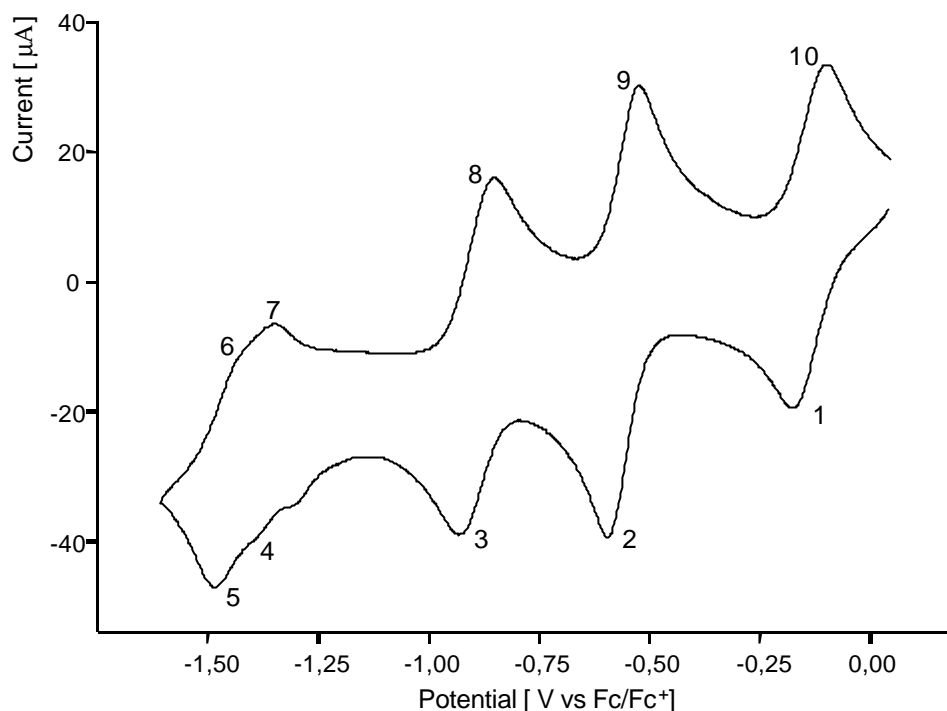
Die Konzentrationen in folgender Mischung betragen  $0.87 \cdot 10^{-3}$  mol/l (9.6 mg/10 ml) o-Box-Bipyr (**13**) und  $1.09 \cdot 10^{-3}$  mol/l (1.7 mg/10 ml) N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) im Verhältnis (**13**) : (**53**) = 1 : 1.25, gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

Erste cyclovoltammetrische Untersuchungen der Mischungen von cyclischen und halboffenen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen in Acetonitril ergaben große Veränderungen der Cyclovoltammogramme, die z. T. nicht reproduzierbar waren. Deshalb mußte das Lösemittel gewechselt werden. Dimethylformamid hat sich als beste Wahl für 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen herausgestellt. Cyclovoltammetrische und spektroelektrochemische Vergleichsmessungen mit (**14**) stellvertretend für alle Wirtverbindungen unter Verwendung von Dimethylformamid ergeben keinerlei unterschiedliche Ergebnisse. Allerdings ist das spektroskopische Fenster von Dimethylformamid um etwa 30 nm kleiner als das des Acetonitrils, so daß die Banden des tetrakationischen Wirtes und des neutralen, chinoiden Gastes nicht sichtbar sind.

#### 3.3.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Das Cyclovoltammogramm der Mischung (**13**) / (**53**) zeigt Abb. 124. Es scheint einer Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelsubstanzen ohne Wechselwirkungen zwischen den Spezies zu entsprechen. Es besteht aus je fünf Reduktions- bzw. Oxidationspeaks, wobei die beiden Reduktionspeaks 4 und 5 denen gleichen, die man bei der Einzelmessung von (**13**) erhält (siehe Abb. 43). Beim Vergleich der übrigen Reduktionspeaks erhält man den Eindruck, als würden auch diese mit denen der Einzelverbindungen übereinzustimmen.





**Abbildung 124.** Cyclovoltammogramm von *o*-Box-Bipyr (**13**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.87 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**13**),  $c = 1.09 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

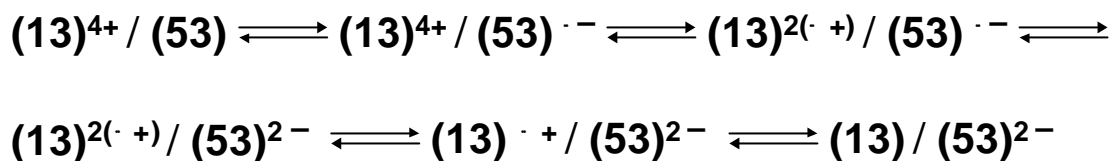
	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III}$	$E_{1/2}^{IV}$	$E_{1/2}^V$
<b>(13) / (53)</b>	-0.14	-0.56	-0.89	-1.37	-1.46

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III}$	$E_{1/2}^{IV}$
<b>(53)</b>	-0.18	-0.80	-	-
<b>(13)</b>	-0.59*	-	-1.39	-1.48

**Tabelle 18.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung (**13**) / (**53**). Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \*  $E_{1/2}^{I,II}$

Das Schema in Abb. 123 (Kap. 3.3.1.1) über die Reduktionsfolge für eine Mischung der Wirt- (**14**) und einer Gastverbindung des Typs 2 lässt sich scheinbar sinngemäß auch auf diese Mischung übertragen.

Die folgende Abbildung zeigt das Reduktionsschema für **(13)** und **(53)**.



**Abbildung 125.** Reduktionsschema der Mischung **(13)** / **(53)** aufgrund der Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.

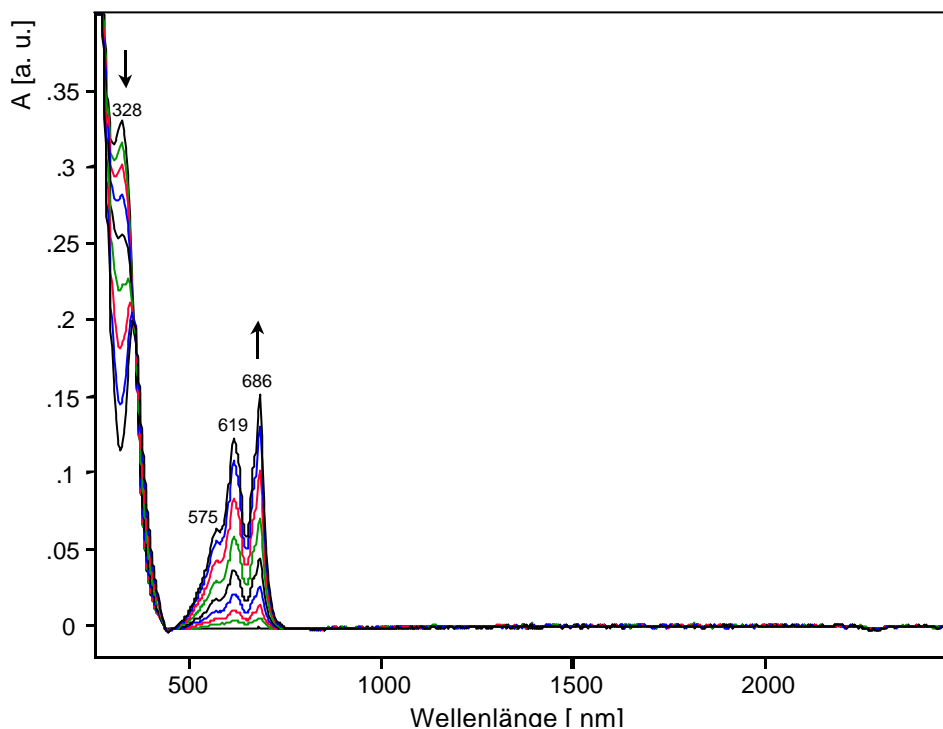
Diese Schema gilt jedoch nur für den Fall, daß keine Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies bestehen. Dies scheint bei dieser Mischung zu zutreffen.

Die jeweiligen Peakstromdifferenzen der Reduktions- und Oxidationspeaks entsprechen der Peakstromdifferenz des internen Standards. Die Verhältnisse der Peakspitzenströme  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$  sind gleich und unabhängig von der Scangeschwindigkeit. Daraus folgt, daß die Mischung reversibel reduzierbar ist.

### 3.3.2.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die Ergebnisse der spektroelektrochemischen Messung im Potentialbereich des Reduktionspeaks 1 enthält Abb. 126. Wesentlich ist, daß die Intensität der Bande des neutralen **(53)** bei 328 nm abnimmt. Nach dem Verschwinden dieser Bande bleibt bei 357 nm eine Bande übrig, die zum Spektrum des Radikalanions **(53)** gehört. Gleichzeitig erscheint im Laufe der Reduktion eine Bande zwischen 500 nm und 700 nm, die die typische Feinstruktur der langwelligen Bande im Spektrum des Radikalanions **(53)** besitzt. Die Bande des Tetrakations **(13)** ist nicht zu beobachten, da sie unterhalb der Absorptionskante von Dimethylformamid liegt.

Da es sich bei dem Radikalanion **(53)** um eine elektronenreiche Verbindung handelt, besteht die Möglichkeit zur Wechselwirkung mit dem elektronenarmen Tetrakation **(13)**. Jedoch zeigen weder das Spektrum der Mischung  $\text{(13)}^{4+} / \text{(53)}^{\cdot -}$  noch das Differenzspektrum (Subtraktion des Spektrums von  $\text{(53)}^{\cdot -}$  vom dem der Mischung  $\text{(13)}^{4+} / \text{(53)}^{\cdot -}$ ) eine zusätzliche Bande.

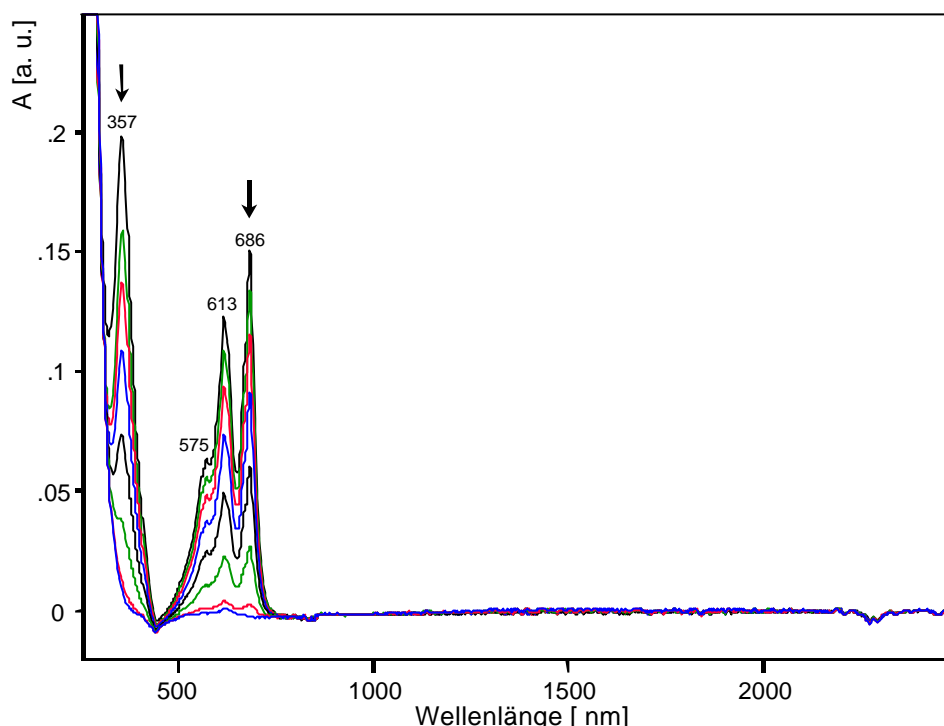


**Abbildung 126.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen (**53**) in der Mischung *o*-Box-Bipyr (**13**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 0.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**13**),  $c = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Abb. 127 enthält die spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion der Mischung (**13**)<sup>4+</sup> / (**53**)<sup>•-</sup> im Potentialbereich des Reduktionspeaks 2 (Abb. 124). Man beobachtet, daß die Banden des Radikal-anions (**53**) verschwinden, ohne daß neue Banden auftreten. Das bedeutet, daß das radikal-anionische (**53**) zum Dianion reduziert wird. Weil die Bande des Dianions (**53**) bei 285 nm unterhalb der Absorptionskante des Dimethylformamids liegt, kann man sie nicht beobachten.

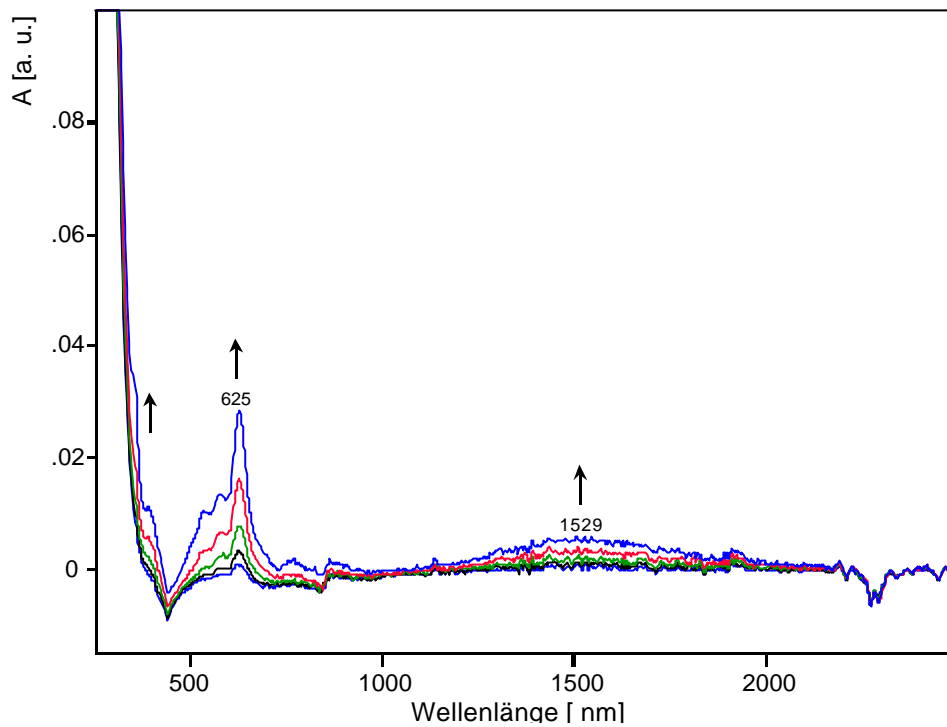
Aus diesem Resultat folgt jedoch, daß das Schema in Abb. 125 nicht auf diese Mischung anwendbar ist. Die Reduktion von Radikal-anion (**53**) zum Dianion findet noch vor der Reduktion von tetrakationischem (**13**) statt.

Wie bei der Mischung (**13**)<sup>4+</sup> / (**53**)<sup>•-</sup> lassen sich keine zusätzlichen Banden nach der Reduktion auffinden, die auf eine Wechselwirkung hinweisen würden.

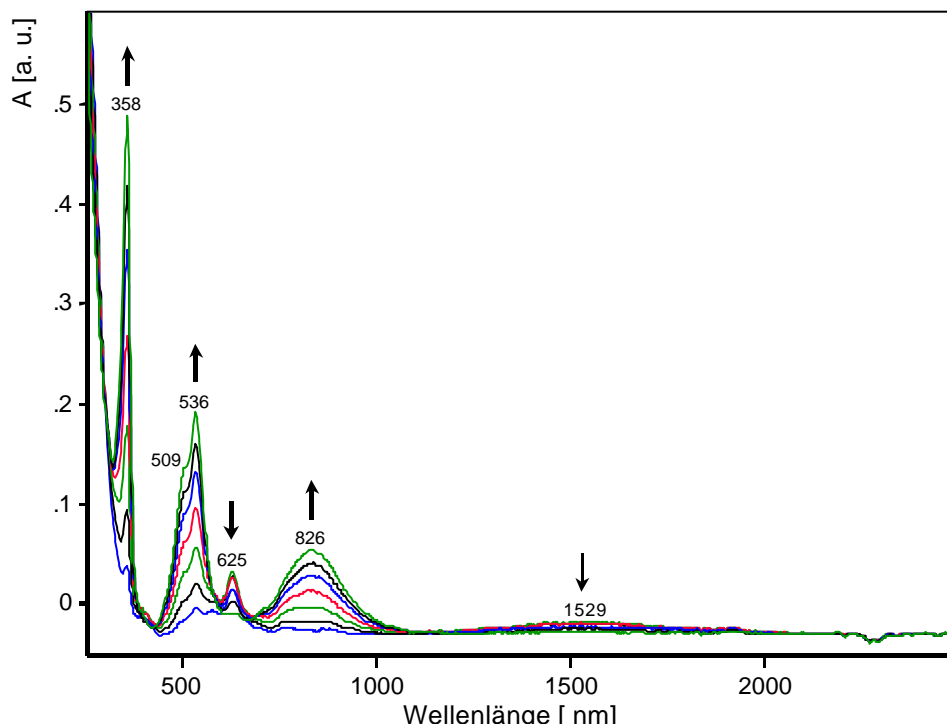


**Abbildung 127.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen (**53**) in der Mischung *o*-Box-Bipyr (**13**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 0.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**13**),  $c = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Im Folgenden wird der Reduktionspeak 3 in Abb. 124 spektroelektrochemisch untersucht. Man erkennt auch hier wie bei der Reduktion der Einzelverbindung (**13**)<sup>4+</sup> zum Bisradikalkation in Abb. 53 zuerst das Spektrum des Radikaltrikations, das im weiteren Verlauf der Reduktion wieder verschwindet und stattdessen erscheinen die Banden des bisradikalkationischen (**13**). Alle Banden sind verglichen mit denen der Spektren der einzeln untersuchten Verbindung (**13**)<sup>2(•+)</sup> identisch, nur die Charge-Transfer-Bande des Radikaltrikations bei 1529 nm ist um 30 nm hypsochrom verschoben. Diese Verschiebung um 30 nm kann man als einen Hinweis auf eine stabilisierende Wechselwirkung mit dem Dianion (**53**) ansehen, die zu einer Erschwerung der Elektronenanregung führt. Die Pimerisationsbande des (**13**)<sup>2(•+)</sup> bei 826 nm in Abb. 129 ist nicht verschoben, d. h. Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül reichen nicht aus, die Pimerisation zu beeinflussen. Auch in diesem Fall kann man keine zusätzlichen Banden im Spektrum des Radikaltrikations bzw. des Bisradikalkations auffinden. Auch die jeweiligen Differenzspektren enthalten keine Hinweise auf Wechselwirkungen.



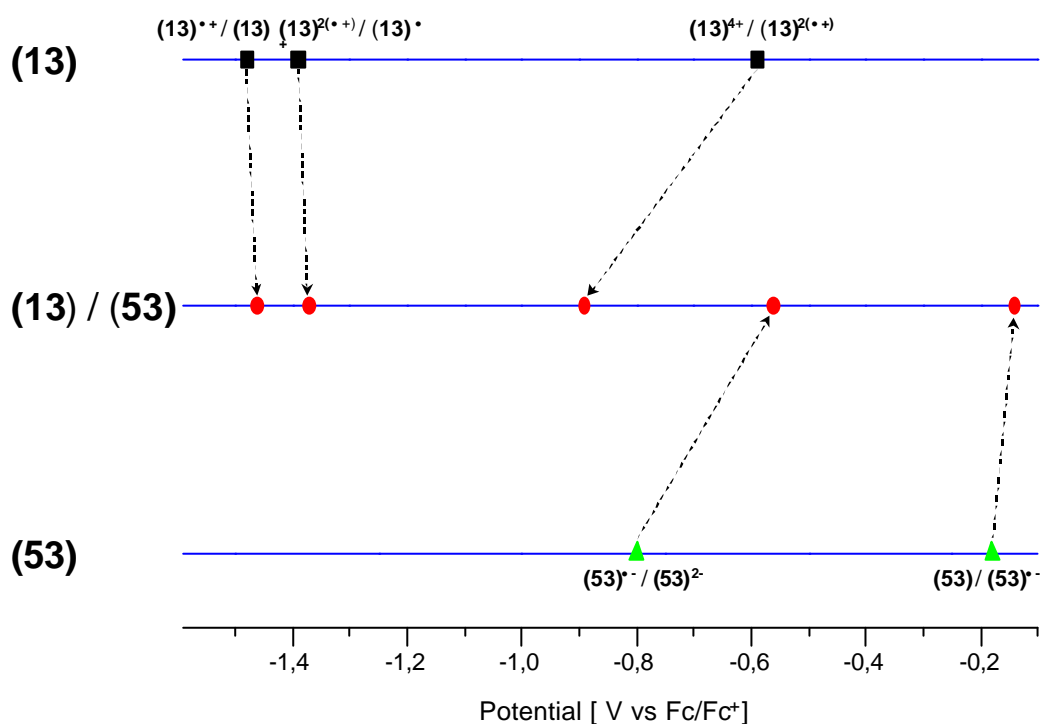
**Abbildung 128.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum radikaltrikationischen (**13**) in der Mischung *o*-Box-Bipyr (**13**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 0.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**13**),  $c = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).



**Abbildung 129.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikaltrikationischem zum bisradikalkationischen (**13**) in der Mischung *o*-Box-Bipyr (**13**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 0.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**13**),  $c = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

### 3.3.2.3 Diskussion

Aus den spektroelektrochemischen Messungen lässt sich ableiten, daß die Reduktionssequenz des Schemas (Abb. 125) nicht auf die reale Mischung **(13)** / **(53)** übertragbar ist. Das Schema wird aus den Reduktionspotentialen der Einzelverbindungen abgeleitet, wobei keine Wechselwirkungen während der Reduktion auftreten. In der untersuchten Mischung treten hingegen Wechselwirkungen auf, die zu einer Verschiebung der Reduktionspotentiale führen. Zur Vermittlung der Größenordnung der Wechselwirkungen sind die Potentiale der Einzelverbindungen und der Mischung in Abb. 130 aufgetragen.

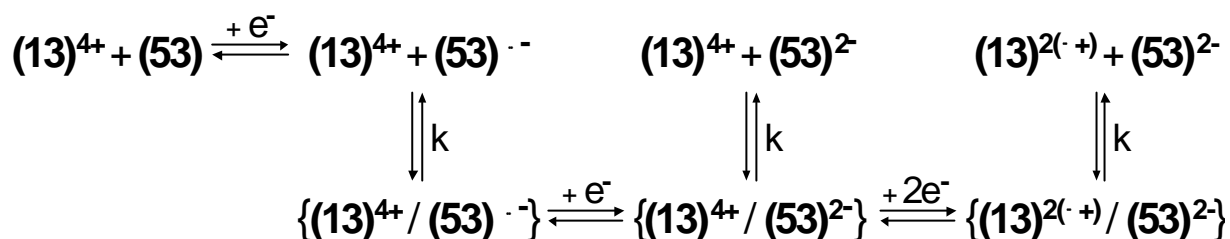


**Abbildung 130.** Potentialvergleich von *o*-Box-Bipyr (**13**) (■) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) (▲) und denen der Mischung **mit Wechselwirkung** (●).

Auf der oberen und der unteren Linie sind das Reduktionspotential  $E_{1/2}^{I,II}$ ,  $E_{1/2}^{III}$  und  $E_{1/2}^{IV}$  von **(13)** bzw. das erste und zweite Reduktionspotential von **(53)** aufgetragen und die mittlere Linie gibt die gemessenen Potentiale der Mischung wieder. Die gestrichelten Pfeile geben die Zuordnungen wieder, die sich aus den spektroelektrochemischen Messungen ergeben. Das erste Reduktionspotential von **(53)** ist in der Mischung um  $\Delta E = 0.04$  V, das zweite um  $\Delta E = 0.24$  V zu einem positiveren Potential verschoben.

Das Reduktionspotential  $E_{1/2}^{I,II}$  von **(13)** ist um  $\Delta E = 0.30$  V zu einem negativeren Potential verschoben, während das dritte und vierte Reduktionspotential um jeweils  $\Delta E = 0.02$  V zu positiveren Werten verschoben sind.

Die folgende Abbildung zeigt das Reaktionsschema der Reduktion der Mischung, wie es sich aus den gewonnenen Meßdaten ergibt. Die spektroelektrochemischen Untersuchungen erfolgten nur bis einschließlich dem Potentialbereich des dritten Reduktionspeaks des Cyclovoltammogramms der Mischung. Die Potentialverschiebungen des dritten und vierten Reduktionspotentials von **(13)** sind so klein, daß nur von sehr geringen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann.



**Abbildung 131.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischung **(13)** und **(53)**. Der Schrägstrich und die geschweifte Klammer sollen Wechselwirkung zwischen **(13)** und **(53)** andeuten.

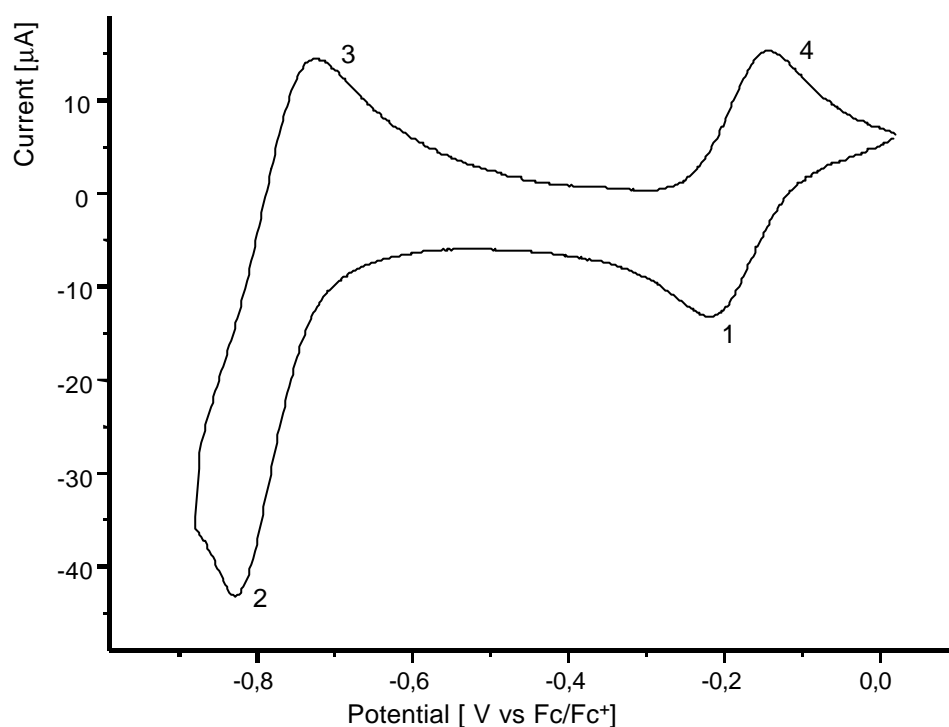
Die Ergebnisse lassen schließen, daß bereits nach der ersten Reduktion von **(53)** zum Radikalanion Wechselwirkungen mit **(13)** eintreten, die zur Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials von **(53)** führen. Die Wechselwirkungen des radikal-anionischen **(53)** mit dem tetrakationischen **(13)** führen für das radikal-anionische **(53)** zu einer Stabilisierung, wodurch die Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials zu positiveren Werten begründet ist. Für das tetrakationische **(13)** jedoch stellt die Wechselwirkung mit dem Radikalanion **(53)** einen großen Energiegewinn dar, wie aus der hohen Verschiebung von  $\Delta E = 0.30$  V hervorgeht.

### 3.3.3 m-Box-Bipyr (12) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)

Die Konzentrationen in der folgenden Mischung betragen  $0.93 \cdot 10^{-3}$  mol/l (10.2 mg/10 ml) m-Box-Bipyr (12) und  $1.02 \cdot 10^{-3}$  mol/l (1.6 mg/10 ml) N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53) im Verhältnis (12) : (53) = 1 : 1.10, gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

#### 3.3.3.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Abb. 132 enthält das Cyclovoltammogramm der ersten beiden Reduktionspotentiale der Mischung (12) / (53).



**Abbildung 132.** Cyclovoltammogramm der Mischung von m-Box-Bipyr (12) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.93 \cdot 10^{-3}$  mol/l (12),  $c = 1.02 \cdot 10^{-3}$  mol/l (53)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Die ersten beiden Reduktionsschritte der Mischung (12) und (53) scheinen ähnlich wie die vorhergehende Mischung einer Überlagerung der ersten Reduktionspotentiale von



(12) bzw. (53) zu entsprechen. Die folgende Tabelle enthält die ersten beiden Reduktionspotentiale der Mischung sowie die ersten Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen (12) bzw. (53) zum Vergleich.

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$
<b>(12) / (53)</b>	-0.18	-0.73

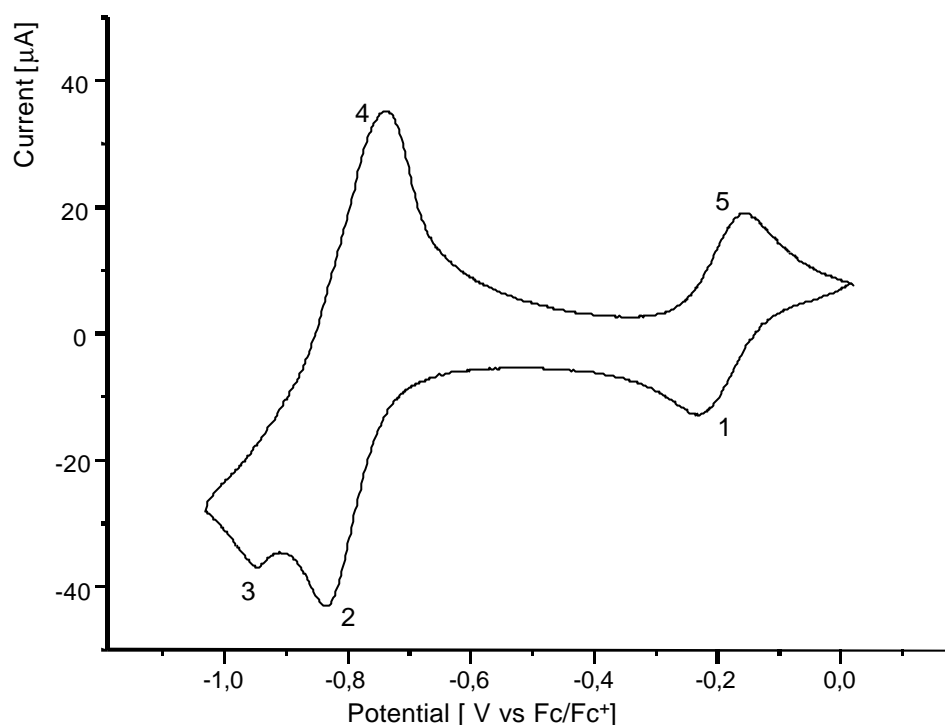
<b>(53)</b>	-0.18
<b>(12)</b>	-0.76*

**Tabelle 19.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung (12) / (53). Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen. (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \*  $E_{1/2}^{I,II}$

Die beiden ersten Reduktionsschritte sind elektrochemisch reversibel, denn die Peakstromdifferenzen entsprechen jeweils dem internen Standard und die Verhältnisse der Peakspitzenströme sind gleich und unabhängig von der Scangeschwindigkeit.

Erweitert man jedoch den Potentialbereich der cyclovoltammetrischen Messung über den dritten Reduktionsschritt hinaus, so erhält man das Cyclovoltammogramm in Abb. 133. Der erste Reduktionsschritt bei  $E_{1/2}^I = -0.18$  V ist unverändert, der Rückoxidationspeak 4 des zweiten Schrittes hat sich hingegen stark verändert. Seine Peakform besitzt nicht mehr die im Vergleich zu Abb. 132 typische Form, sondern ist wahrscheinlich von einem Adsorptionspeak überlagert. Für einen Adsorptionspeak spricht auch der im Vergleich zum Rückoxidationspeak aus Abb. 132 größere Peakstrom. Ein Adsorptionspeak rührt von einer Elektrodenbelegung her, die durch einen Niederschlag der reduzierten Spezies verursacht wird. Es fällt auch auf, daß der dritte Reduktionspeak von keinem Rückoxidationspeak begleitet ist. Dies sind deutliche Zeichen für eine Wechselwirkung zwischen den Reduktionsprodukten aus (12) bzw. (53). Das am Reduktionspeak 3 erzeugte Reduktionsprodukt wechselwirkt mit anderen Spezies und belegt infolge dieser Wechselwirkung die Elektrode. Durch die höhere Konzentration der Komponenten an der Elektrode (Belegung und Lösung) ist der konzentrationsabhängige Strom des Rückoxidationspeak größer.

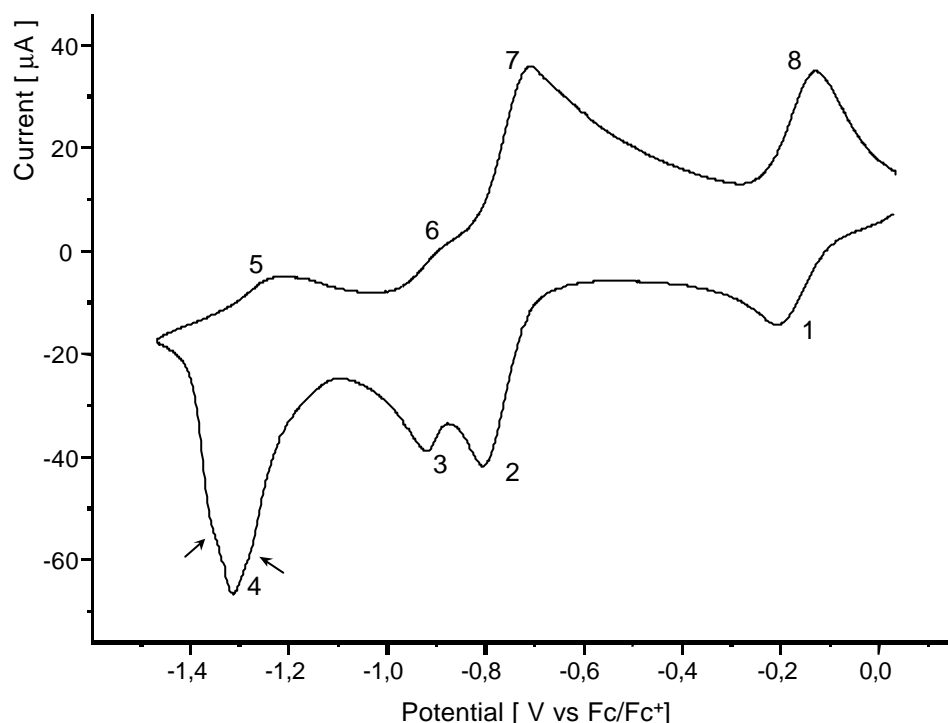
Allerdings lässt sich wegen des Fehlens des Rückoxidationspeaks von Peak 3 sowie der Anwesenheit des Adsorptionspeaks kein Reduktionspotential für den dritten Reduktionsschritt angeben. Entsprechend kann man auch keine Aussage über die elektrochemische Reversibilität machen.



**Abbildung 133.** *Cyclovoltammogramm der Mischung von m-Box-Bipyr (12) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)*  
 Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (12),  $c = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (53)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Abb. 134 zeigt die cyclovoltametrische Messung, wenn der Meßbereich um den vierten Reduktionsschritt der Mischung erweitert wird. Form und Potential der Reduktionspeaks 1, 2 und 3 sind verglichen mit dem vorhergehenden Cyclovoltammogramm (Abb. 133) gleich geblieben. Der vierte Reduktionspeak ist dagegen von einem Adsorptionspeak überlagert. Dieser Adsorptionspeak rührt wie bei der vorhergehenden Messung von Elektrodenbelegung her, die infolge der Reduktion am Reduktionspotential des dritten Schrittes auftritt. Der Rückoxidationspeak 5 besitzt einen sehr geringen Peakstrom. Möglicherweise ist der Elektrodenbelag infolge der Reduktion im vierten Reduktionsschritt nichtleitend geworden und wird bei diesem Potential nicht oxidiert. Durch die Elektrodenbelegung ist die aktive Elektrodenfläche verringert, so daß nur eine geringe Menge der mit dem Elektrodenbelag im Löse-

gleichgewicht stehenden gelösten Spezies oxidiert werden kann. Der Adsorptionspeak, der im folgenden Potentialbereich (-0.9 V bis -0.5 V) in Abb. 133 aufgetreten ist, ist bei dieser Messung verschwunden. Da dieser Adsorptionspeak die Rückoxidationspeaks 6 und 7 nicht mehr überlagert, lassen sich beide Peaks jetzt erkennen. Trotzdem ist der zum Reduktionspeak 3 gehörende Rückoxidationspeak 6 nur als Schulter zu erkennen, da der Rückoxidationspeak 7 ungewöhnlich breit ist. Wahrscheinlich geht der Belag im Laufe der Oxidation im Potentialbereich des Peaks 7 in Lösung. Möglicherweise ist dieser Lösevorgang sehr langsam, so daß auch noch Rückoxidationspeak 8 einen stärkeren Strom besitzt als der Reduktionspeak 1.

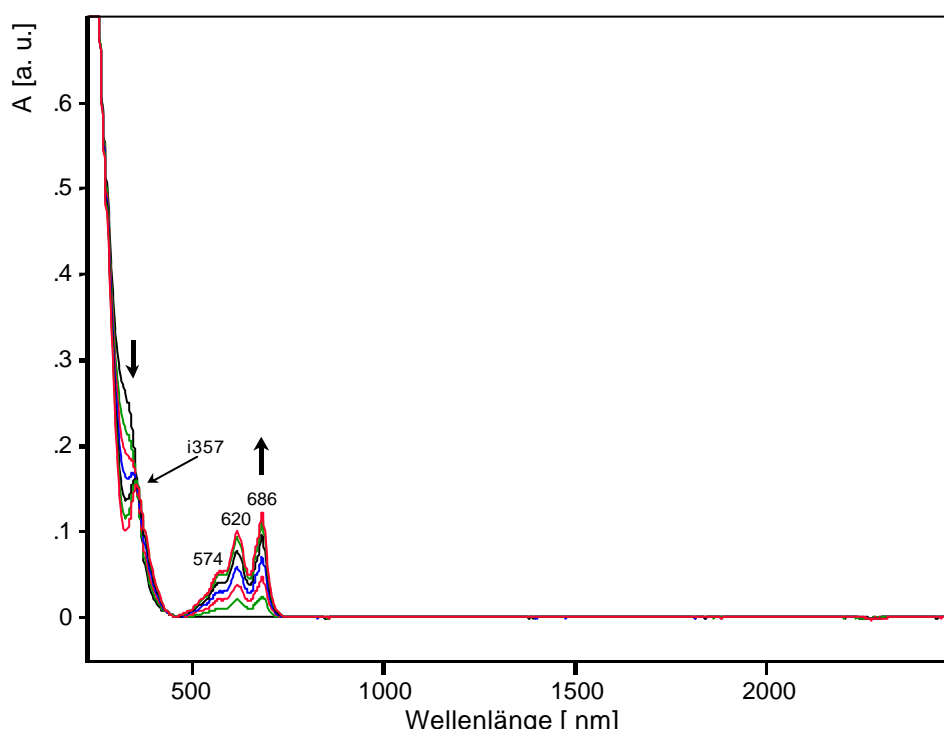


**Abbildung 134.** *Cyclovoltammogramm der Mischung von m-Box-Bipyr (12) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (12),  $c = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (53)  
(0.1 m TBAPF<sub>4</sub>/Dimethylformamid).*

Wie auch bei vorhergehender Messung lassen sich wegen des Adsorptionspeaks keine Reduktionspotentiale bestimmen und keine Aussage über die elektrochemische Reversibilität machen.

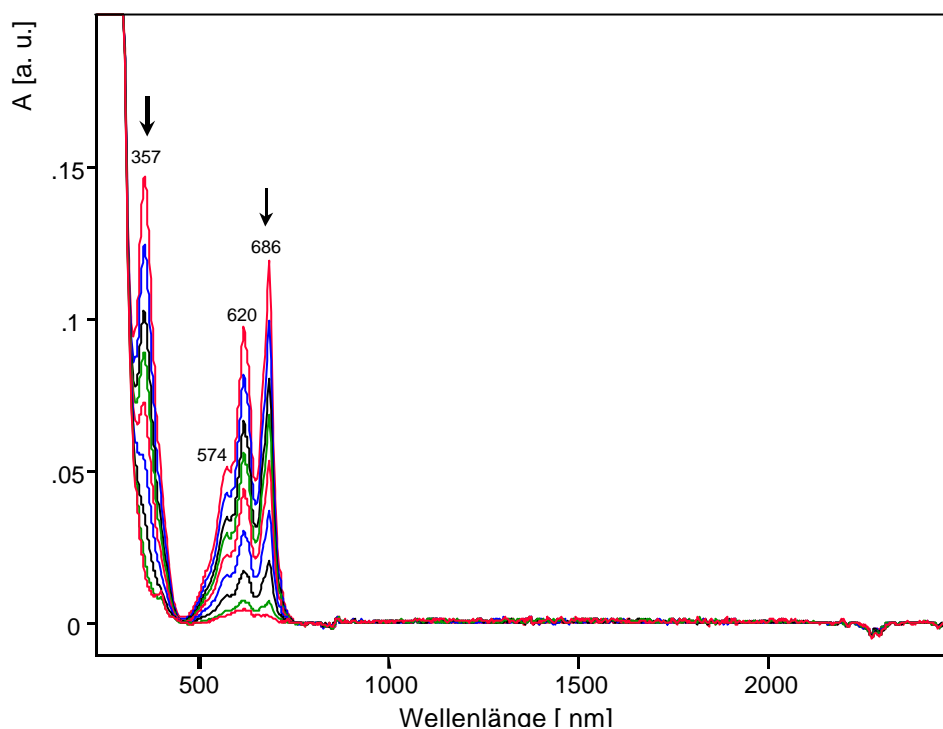
### 3.3.3.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Abb. 135 enthält die spektroelektrochemische Untersuchung im Potentialbereich des Peak 1 (Abb. 134) von etwa 0.05 V bis etwa 0.3 V. Der Vergleich mit den Spektren der Einzelverbindungen läßt erneut auf die Reduktion von neutralem (**53**) zum Radikalanion in Abb. 135 schließen. Die Bande des neutralen N,N'-Dicyanobenzochinondiimins (**53**) (ca. 327 nm) ist in Abb. 135 nur als Schulter zu erkennen. Trotzdem kann man erkennen, daß die Intensität im Laufe der Reduktion abnimmt. Nach dem Verschwinden der Bande bleibt bei 357 nm die Bande des Radikalanions (**53**) übrig. Gleichzeitig befindet sich bei 357 nm ein isosbestischer Punkt, der auf eine einheitliche Reduktion hinweist. Im Gegenzug zum Verschwinden der Bande des neutralen (**53**) tritt die für das Radikalanion (**53**) typische langwellige Bande hervor.



**Abbildung 135.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen (**53**) in der Mischung *m*-Box-Bipyr (**12**) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 0.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**12**),  $c = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Abb. 136 enthält die spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion der Mischung **(12)**<sup>4+</sup>/**(53)**<sup>•-</sup> im Potentialbereich des Reduktionspeaks 2 (Abb. 134). Die Banden des Radikalanions **(53)** verschwinden. Es treten keine neuen Banden auf. Das bedeutet, daß das radikal-anionische **(53)** zum Dianion reduziert wird. Dessen Banden sind nicht zu beobachten, da sie unterhalb der Absorptionskante des Lösemittels Dimethylformamid liegen.



**Abbildung 136.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen **(53)** in der Mischung *m*-Box-Bipyr **(12)** / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)**  
 $c = 0.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  **(12)**,  $c = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  **(53)**  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Zuletzt wird wieder der Potentialbereich des Reduktionspeaks 3 aus Abb. 134 untersucht (Abb. 137). Man sieht deutlich das Anwachsen der für das bisradikalkationische **(12)** typischen Banden. Bei genauer Analyse lassen sich im Vergleich mit dem Spektrum der Einzelverbindung **(12)** Unterschiede erkennen:

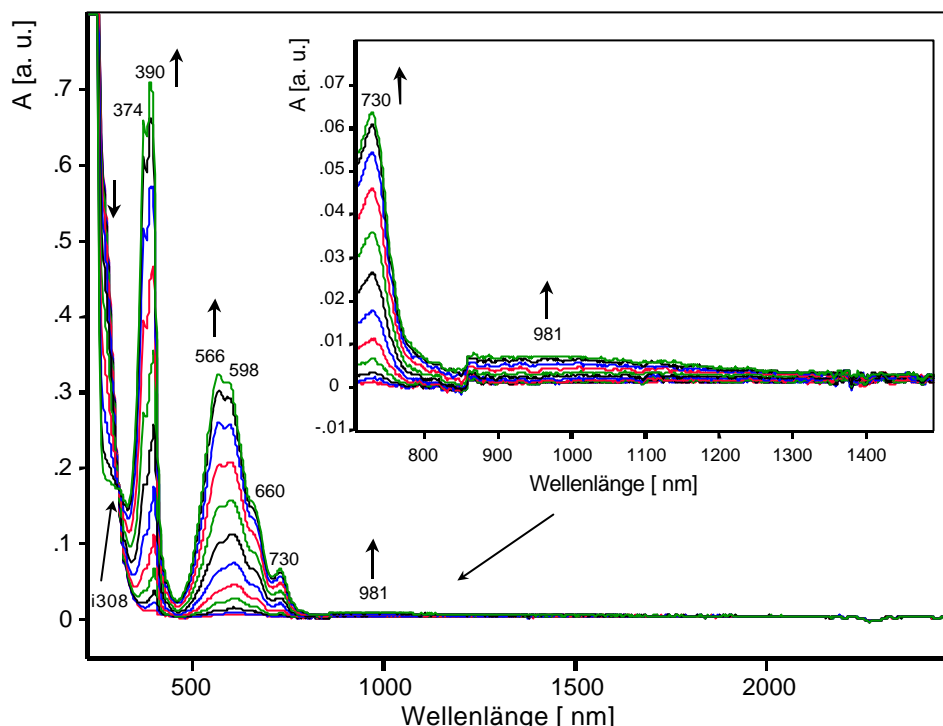
1. Das Intensitätsverhältnis der Peaks bei 374 nm und 390 nm in Abb. 137 ist den Peaks des Spektrums der Einzelverbindung **(12)** invers. Dies ist typisch für nicht intramolekular wechselwirkende, radikalkationische 4,4'-Bipyridindiumunterein-

heiten. Anhand der spektroelektrochemischen Untersuchungen der Modellverbindungen **(50)** und **(3)** (Kap. 3.1.1.2) lässt sich dies gut nachvollziehen. Bei niedriger Konzentration ( $0.9 \cdot 10^{-3}$  mol/l) der Modellverbindungen, wenn noch keine Wechselwirkung zwischen den radikalkationischen Verbindungen besteht, ist die Intensität des langwelligsten Peaks bei 397 nm der Bande zwischen 300 nm und 500 nm am größten, die des kürzerwelligsten Peaks bei 370 nm dieser Bande klein. Je größer die Konzentration der radikalkationischen Modellverbindung wird, desto größer wird auch die Intensität des kürzerwelligsten Peaks bei 370 nm bis sie bei einer Konzentration von  $c = 16 \cdot 10^{-3}$  mol/l sogar überwiegt. Bei dieser Konzentration ist die Pimersationsbande der radikalkationischen Verbindung ebenfalls deutlich zu erkennen.

2. Die Intensität der Pimersationsbande von **(12)** in der Mischung ist geringer als man aufgrund der Konzentration von **(12)** erwarten würde. Die Intensität der Pimersationsbande ist nämlich etwa gleich groß wie die der Pimersationsbande im Spektrum der einzeln untersuchten Verbindung **(12)**, die Konzentration ist aber höher als bei der einzeln untersuchten Verbindung.
3. Die Pimersationsbande von **(12)** ist um etwa 35 nm bathochrom verschoben. Die bathochrome Verschiebung deutet auf eine Schwächung der Wechselwirkung der radikalkationischen 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten hin. Dies lässt sich aus dem Vergleich von  $\lambda_{\max}$  der Pimersationsbande der verschiedenen cyclischen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Verbindung (Kap. 3.1.2) ableiten. Je geringer der Abstand zwischen den 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten ist und je mehr  $\lambda_{\max}$  der Pimersationsbande zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist, desto größer ist die Wechselwirkung zwischen den 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten.

Bei 308 nm ist ein isosbestischer Punkt zu erkennen, der einen einheitlichen Reduktionsverlauf anzeigt.

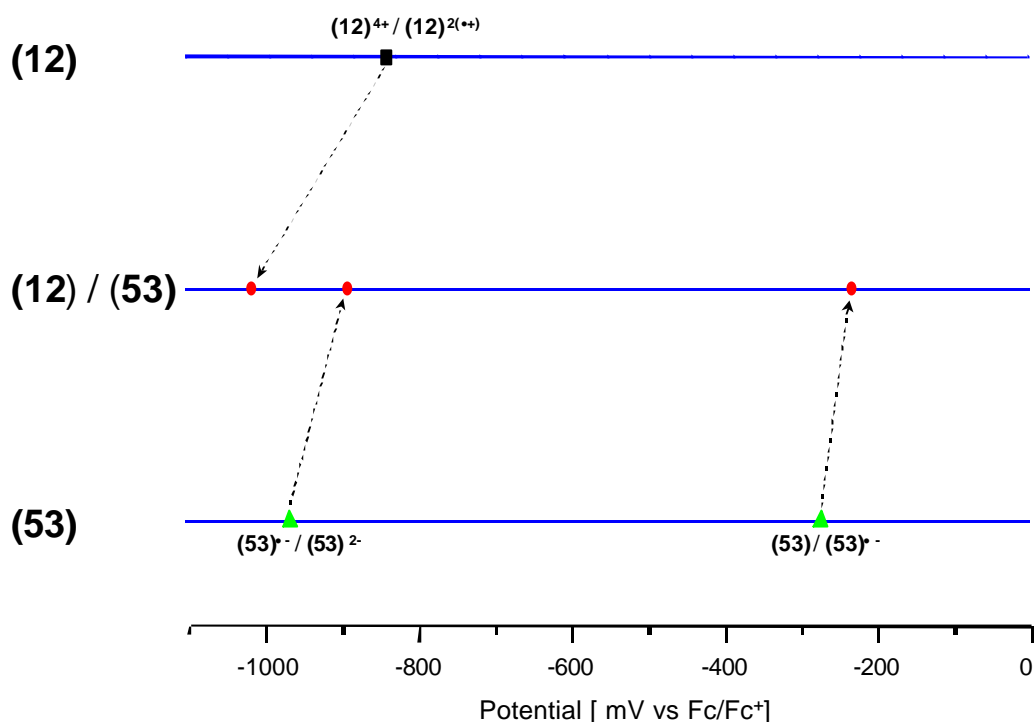
Bei allen untersuchten Reduktionsschritten kann man keine zusätzlichen Banden weder in den Spektren des Radikalanions bzw. des Dianions **(53)** und des Bisradikalkations **(12)** in der Mischung noch in den jeweiligen Differenzspektren erkennen.



**Abbildung 137.** *Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen (12) in der Mischung m-Box-Bipyr (12) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)  
 $c = 0.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (12),  $c = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (53)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).  
 Inset: Vergrößerung des langwelligen Teils des Spektren.*

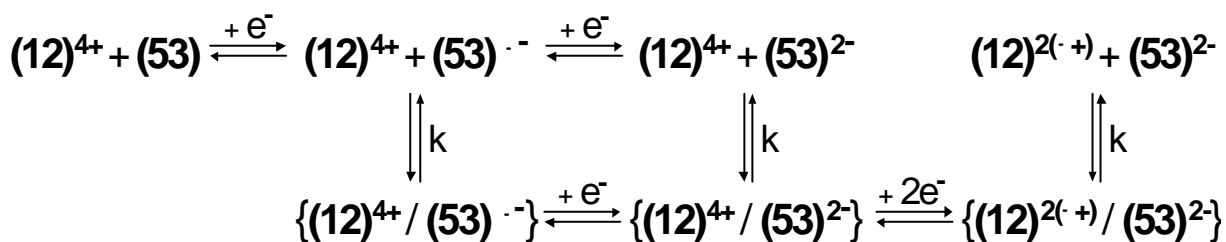
### 3.3.3.3 Diskussion

Genau wie beim vorhergehenden Fall (Kap. 3.3.2) kann man aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnissen ableiten, daß bei der Reduktion der Mischung (12) / (53) große Verschiebungen der Reduktionspotentiale auftreten, die auf Wechselwirkungen zwischen den Reduktionsprodukten (12) bzw. (53) zurückzuführen sind. Da keine Reduktionspotentiale ( $E_{1/2}$ ) bestimmbar sind, werden die Peakspitzenpotentiale der Reduktionspeaks miteinander verglichen. Der vierte Reduktionspeak ist von einem Adsorptionspeak überlagert und das Peakspitzenpotential kann deshalb nicht mit den anderen Potentialen verglichen werden. Das erste Reduktionspeakpotential von (53) ist in der Mischung um  $\Delta E = 0.04 \text{ V}$ , das zweite um  $\Delta E = 0.02 \text{ V}$  zu einem positiveren Potential verschoben. Das erste Reduktionspeakpotential von (12) ist um  $\Delta E = 0.13 \text{ V}$  zu einem negativeren Potential verschoben.



**Abbildung 138.** Potentialvergleich von *m*-Box-Bipyr (**12**) (■) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) (▲) und denen der Mischung mit Wechselwirkung (●).

Die folgende Abb. 139 zeigt aufgrund der Meßergebnisse ein Reaktionsschema, das den Verlauf der Reduktion der Mischung erklären kann.



**Abbildung 139.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischung (**12**) und (**53**). Der Schrägstrich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkung zwischen (**12**) and (**53**) andeuten.

Im ersten Reduktionsschritt wird das neutrale (**53**) zum Radikalanion reduziert. Der einheitliche Verlauf wird in Abb. 135 durch einen isosbestischen Punkt bei 357 nm angezeigt. Das Radikalanion (**53**) kann mit dem tetrakationischen (**12**) wechselwirken, diese Wechselwirkung ist nur schwach ausgeprägt. Deshalb ist das zweite Reduktionspotential von (**53**) nur um 0.02 V zu einem positiveren Potential verschoben. Aufgrund der geringen Wechselwirkung erfolgt die weitere Reduktion möglicherweise



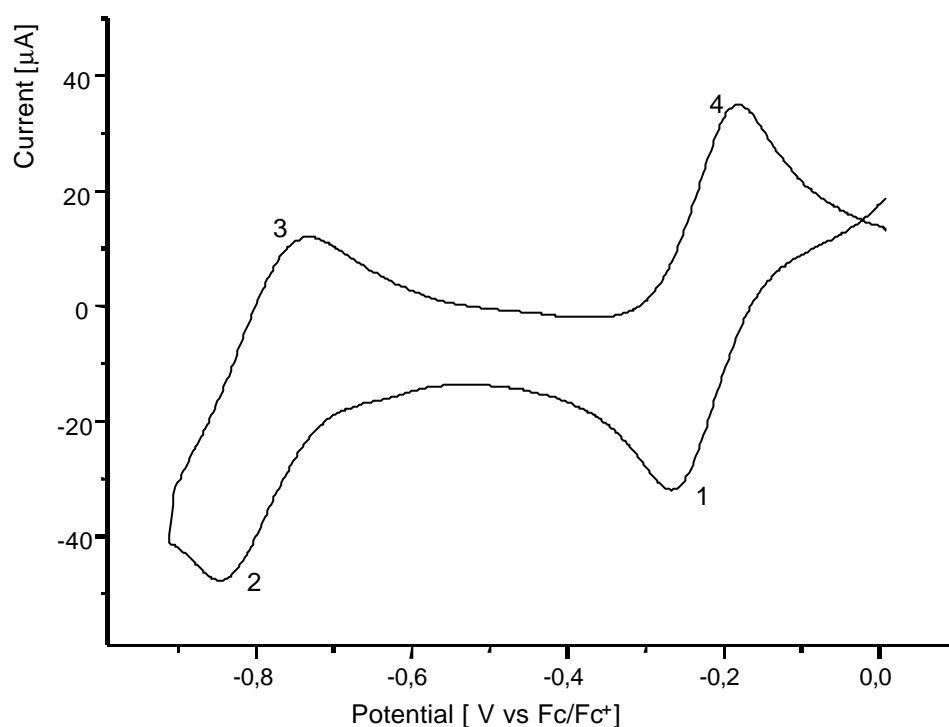
sowohl an der freien Spezies des radikal-anionischen **(53)** als auch aus der mit dem Tetrakation **(12)** wechselwirkenden Spezies. Dafür spricht auch das Fehlen eines isosbestischen Punktes in Abb. 136. Die Wechselwirkung zwischen dem dianionischen **(53)** und dem tetrakationischen **(12)** ist jedoch stark, so daß das erste Reduktionspotential um 0.13 V zu einem negativeren Potential verschoben wird. Deshalb kann man davon ausgehen, daß die Reduktion von **(12)** aus dem Komplex der miteinander wechselwirkenden Spezies **(12)**<sup>4+</sup> und **(53)**<sup>2-</sup> erfolgt. Dafür spricht auch der isosbestische Punkt bei 308 nm in Abb. 137. Die Wechselwirkung zwischen **(12)** und **(53)** scheint auch nach der Reduktion von **(12)** zum Bisradikalkation nicht nachzulassen, denn das Spektrum des bisradikalkationischen **(12)** weist einige charakteristische Unterschiede im Vergleich mit dem Spektrum der Einzelverbindung **(12)**<sup>2(•+)</sup> auf. Diese Unterschiede legen nahe, daß die intramolekulare Wechselwirkung der 4,4'-Bipyridiniumuntereinheiten des bisradikalkationischen **(12)** nicht mehr mit der gleichen Stärke erfolgen wie in der Einzelverbindung **(12)**<sup>2(•+)</sup>.

### 3.3.4 p-Box-Bipyr (**14**) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)

Die Konzentrationen in der folgenden Mischung betragen  $1.04 \cdot 10^{-3}$  mol/l (11.4 mg/10 ml) p-Box-Bipyr (**14**) und  $1.79 \cdot 10^{-3}$  mol/l (2.8 mg/10 ml) N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) im Verhältnis (**14**):(**53**) = 1 : 1.72, gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

#### 3.3.4.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Das Cyclovoltammogramm der Mischung aus p-Box-Bipyr (**14**) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) über die ersten beiden Reduktionsschritte zeigt Abb. 140.



**Abbildung 140.** Cyclovoltammogramm der Mischung p-Box-Bipyr (**14**) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**).  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 1.04 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**14**),  $c = 1.79 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Genauso wie bei den vorherigen Mischung (**12**) / (**53**) bzw. (**13**) / (**53**) scheinen die ersten beiden Reduktionspotentiale einer Überlagerung der ersten Reduktions-

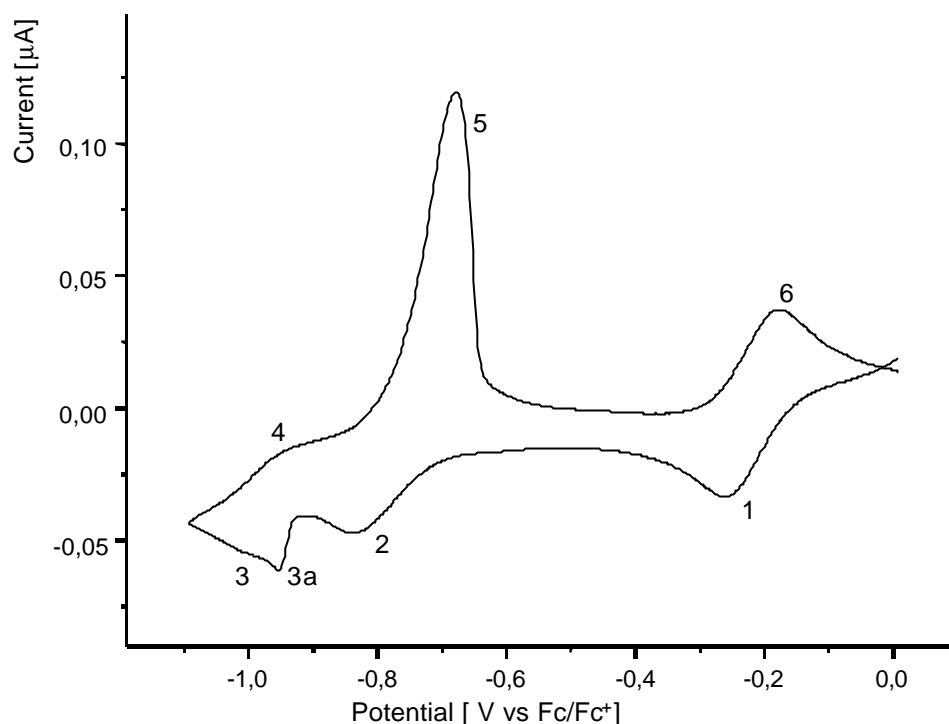
potentiale der Einzelverbindung **(14)** und **(53)** zu sein. Die ersten beiden Reduktionsschritte sind elektrochemisch reversibel. Die folgende Tabelle enthält die ersten beiden Reduktionspotentiale der Mischung sowie die ersten Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen **(14)** bzw. **(53)** zum Vergleich.

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$
<b>(14) / (53)</b>	-0.22	-0.79

<b>(53)</b>	-0.18
<b>(14)</b>	-0.74*

**Tabelle 20.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung **(14)** / **(53)**. Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen. (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \*  $E_{1/2}^{I,II}$

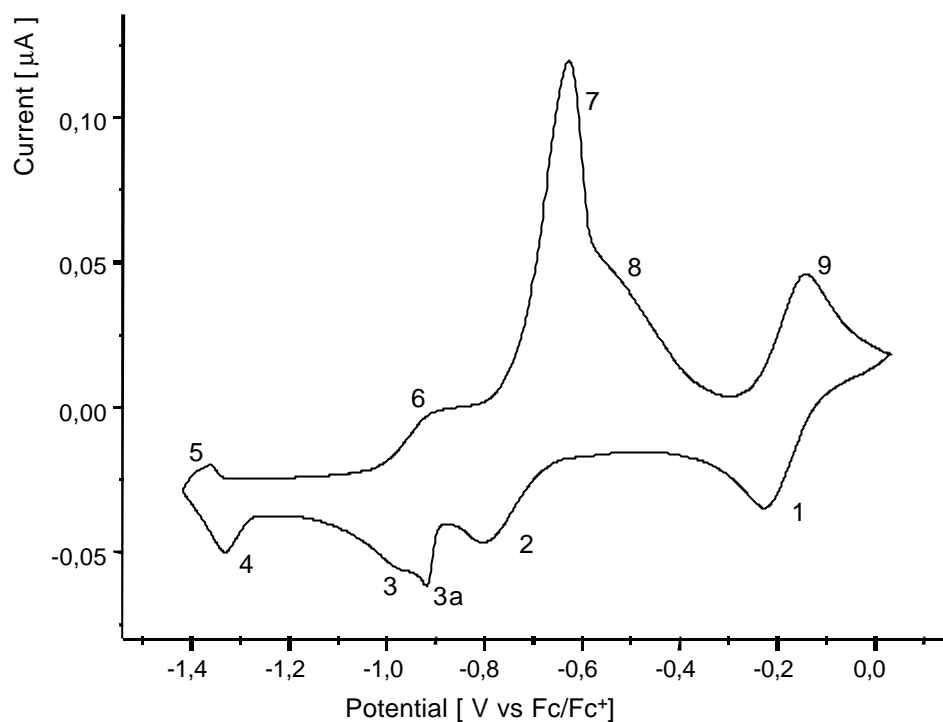
Ähnlich wie bei der Mischung **(12)** / **(53)** verändert sich das Cyclovoltammogramm, wenn man den Potentialbereich der cyclovoltametrischen Messung bis über den dritten Reduktionsschritt erweitert (Abb. 141). Das erste und zweite Reduktionssignal bei  $E_{pc}^I = -0.26$  V und  $E_{pc}^{II} = -0.84$  V sind unverändert, allerdings ist das dritte bei  $E_{pc}^{III} = -1.00$  V von dem Adsorptionsspeak 3a überlagert. Bei der Rückoxidation fällt der schmale, hohe Peak 5 auf. Dieser Peak wird von der Oxidation des Elektrodenbelags verursacht. Der Elektrodenbelag rührt von der Reduktion im Potentialbereich des Peak 3 her, denn man kann nur einen sehr schwach ausgeprägten Rückoxidationspeak 4 erkennen. Wahrscheinlich ist der Elektrodenbelag nichtleitend und wird nicht bei dem Potential des Peaks 4 oxidiert.



**Abbildung 141.** *Cyclovoltammogramm der Mischung p-Box-Bipyr (14) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53). Scanrate 100 mV/s;  $c = 1.04 \cdot 10^{-3}$  mol/l (14),  $c = 1.79 \cdot 10^{-3}$  mol/l (53) (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).*

Abb. 142 zeigt das Cyclovoltammogramm bei Ausweitung des Meßbereiches bis zum vierten Reduktionsschritt. Das Cyclovoltammogramm hat sich wieder verändert. Die Kurvenform des Peaks 4 sowie des Rückoxidationspeaks 5 lassen aufgrund ihres ungewöhnlichen Aussehens keine Interpretation zu. Wahrscheinlich werden diese Formen durch Elektrodenbelegung verursacht. Die Elektrodenbelegung wird im Potentialbereich des Peak 7 und der Schulter 8 oxidiert und löst sich allmählich wieder auf.

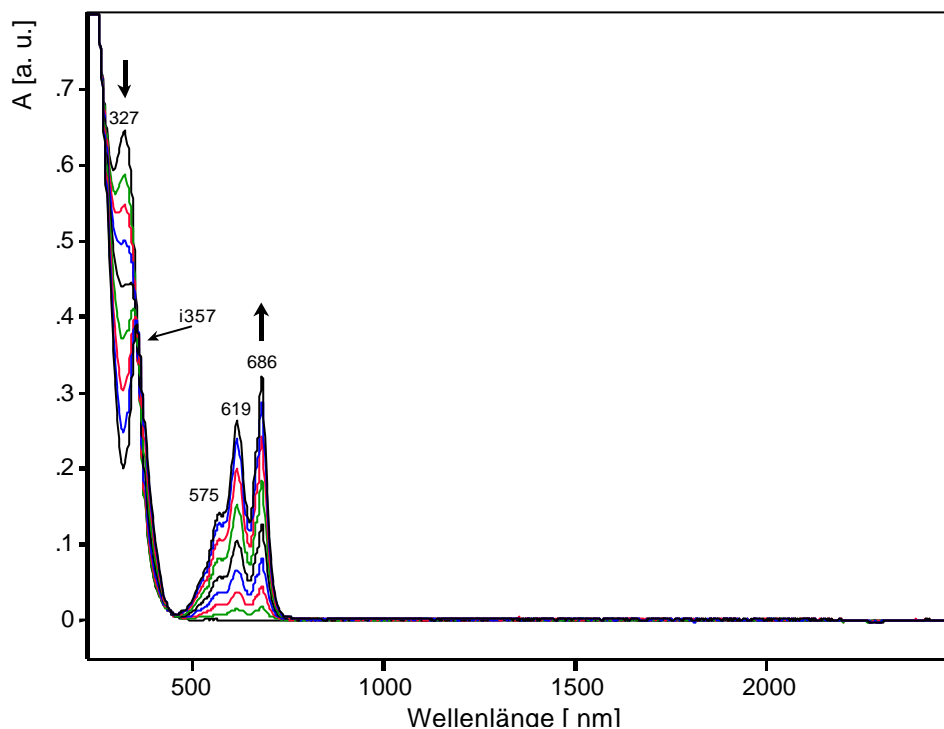
Das Cyclovoltammogramm läßt keine Bestimmung der Reduktionspotentiale ( $E_{1/2}$ ) zu. Außerdem lassen sich keine Rückschlüsse auf die elektrochemische Reversibilität machen. Spektroelektrochemische Messung lassen jedoch den Schluß zu, daß die Reduktion reversibel verläuft.



**Abbildung 142.** *Cyclicvoltammogramm der Mischung p-Box-Bipyr (**14**) und N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**).  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 1.04 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**14**),  $c = 1.79 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).*

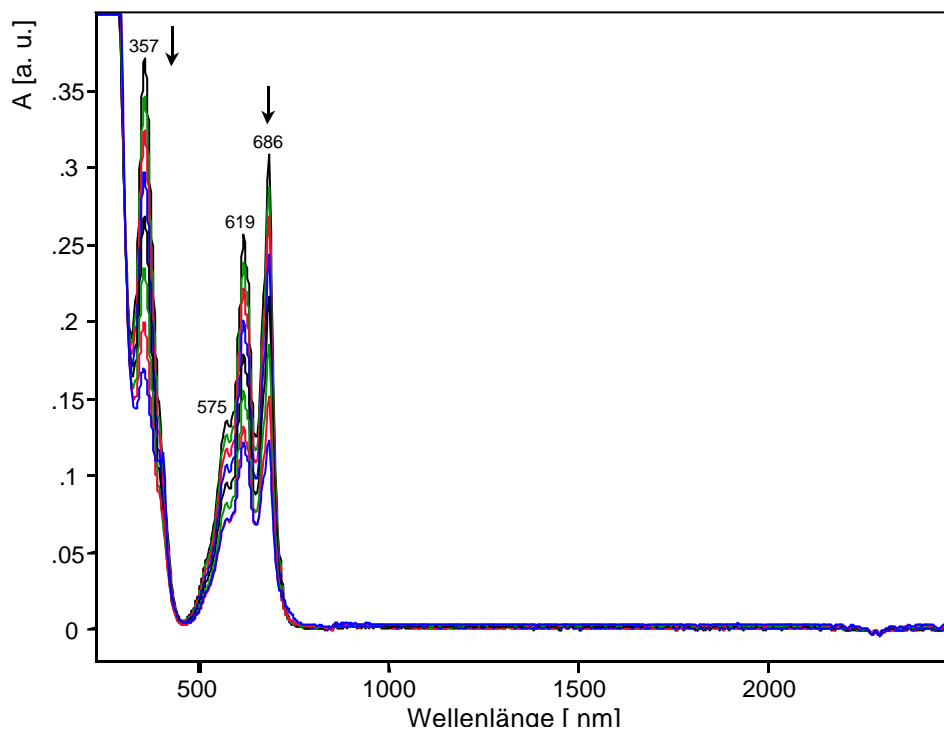
### 3.3.4.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Abb. 143 enthält die Spektren der elektrochemischen Reduktion im Potentialbereich des Peak 1 (Abb. 142) von etwa -0.16 V bis etwa -0.32 V. Ein Vergleich mit den Spektren der Einzelverbindungen (**53**) und (**14**) zeigt, daß in Abb. 143 (**53**) zum Radikalanion reduziert wird. Ein isosbestischer Punkt bei 357 nm beweist die Einheitlichkeit der Reduktion.



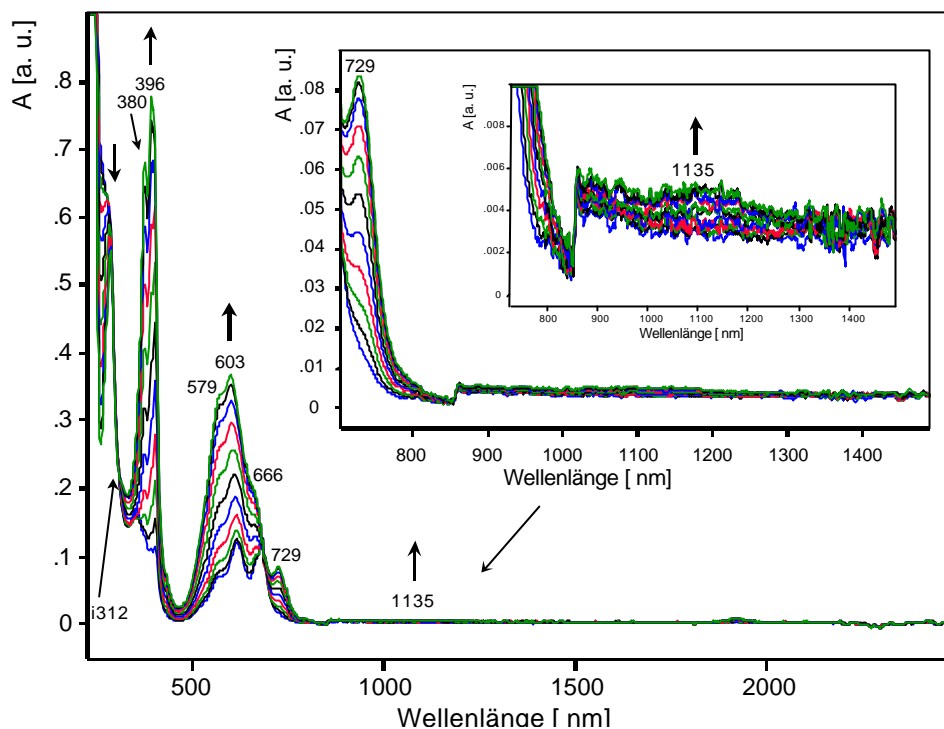
**Abbildung 143.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen (**53**) in der Mischung *p*-Box-Bipyr (**14**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**14**),  $c = 1.79 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Abb. 144 enthält Spektren, die im Potentialbereich von ca. -0.70 V bis -0.90 V des Peaks 2 der Abb. 142 gemessen werden. Sie deuten auf die Reduktion von radikal-anionischem (**53**) zum Dianion hin. Die Abnahme der Intensität der Banden des Radikal-anions (**53**) ist sichtbar. Die Absorptionsbande des Dianions ist nicht sichtbar, da sie von der Eigenabsorption des Lösemittels Dimethylformamid und der Absorptionsbande des tetrakationischen (**14**) überlagert ist.



**Abbildung 144.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen (**53**) in der Mischung *p*-Box-Bipyr (**14**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**14**),  $c = 1.79 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Die Reduktion von Radikalanion (**53**) zum Dianion ist noch nicht abgeschlossen, wenn die Reduktion von (**14**) zum Bisradikalkation einsetzt. Deshalb wachsen die Banden des Bisradikalkations auf denen des Radikalanions auf. Die endgültige Intensität des bisradikalkationischen (**14**) ist aber nicht größer als die einer Lösung des reinen (**14**) vergleichbarer Konzentration. Daraus ist zu schließen, daß im Laufe der Potentialerhöhung von -0.90 V auf -1.10 V das restliche radikal-anionische (**53**) zum Dianion reduziert wird. Am kurzwelligen Rand der Spektren in Abb. 145 kann die Abnahme der Schulter (380 nm) beobachtet werden. Es bleibt die Bande des Dianions (**53**) mit  $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$  übrig, so daß die Zuordnung der Spektren in Abb. 144 zur Reduktion von Radikalanion zum Dianion (**53**) berechtigt ist. Die Pimersationsbande von (**14**) in Mischung ist nur bei sehr hoher Auflösung (siehe Insetts Abb. 145) zu bestimmen. Die Intensität der Pimersationsbande beträgt weniger als ein zehntel dessen, was man aufgrund der um ca. 40% höheren Konzentration im Vergleich mit der Einzelmessung von (**14**) erwarten würde.

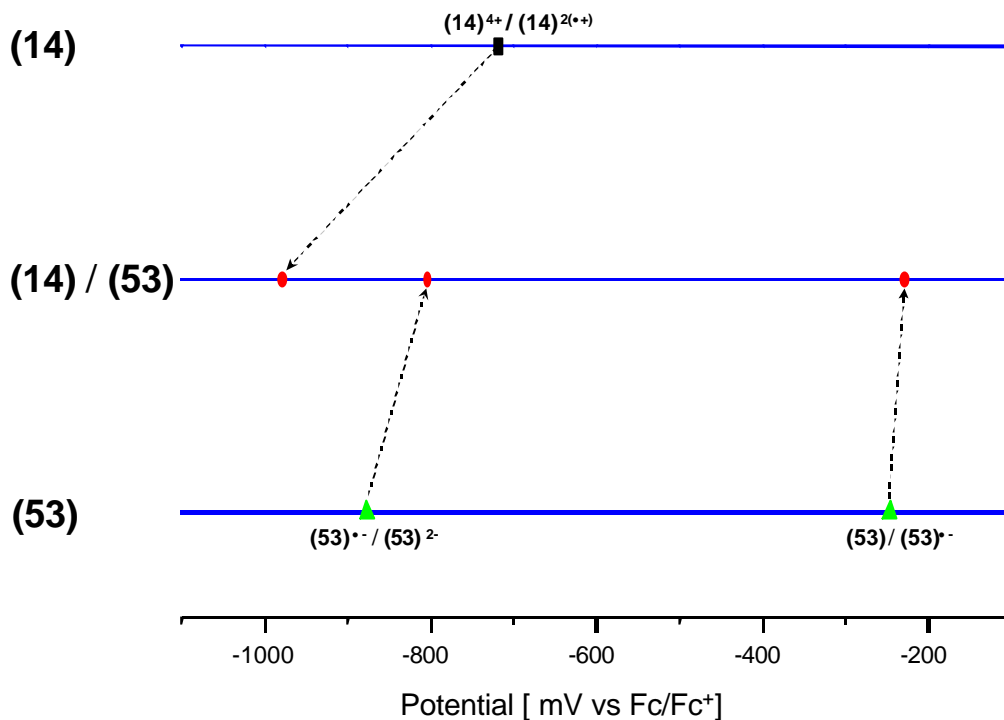


**Abbildung 145.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen (**14**) in der Mischung *p*-Box-Bipyr (**14**) / *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 $c = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**14**),  $c = 1.79 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).  
 Insets: Vergrößerung des langwelligen Teils des Spektren.

### 3.3.4.3 Diskussion

Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß im Verlauf der Reduktion der Mischung (**14**)/(**53**) Verschiebungen der Reduktionspotentiale auftreten. Diese Verschiebungen können auf Wechselwirkungen zwischen den reduzierten Spezies von (**14**) und (**53**) zurück-geführt werden. Da keine Reduktionspotentiale ( $E_{1/2}$ ) bestimmt werden können, werden die Peakspitzenpotentiale der Reduktionspeaks 1, 2 und 3 miteinander verglichen (Abb. 146). Wegen der ungewöhnlichen Kurvenform des vierten Peaks wird dessen Peakspitzenpotential nicht zum Vergleich mit den Potentialen der anderen Peaks herangezogen.

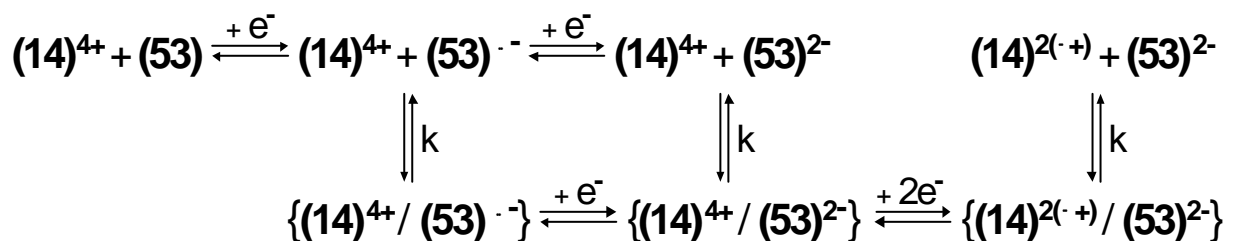




**Abbildung 146.** Potentialvergleich des *p*-Box-Bipyr **(14)** (■) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** (▲) und denen der Mischung **mit** Wechselwirkung (●).

Das erste Reduktionspeakpotential des **(53)** ist um  $\Delta E = 0.02$  V, das zweite um  $\Delta E = 0.05$  V zu positiveren Werten verschoben. Das erste Reduktionspeakpotential des **(14)** ist  $\Delta E = 0.22$  V zu negativeren Werten verschoben.

Das Reaktionsschema, das man aus den Ergebnissen der Reduktion ableiten kann, gleicht dem der Mischung **(12) / (53)** (Abb. 147).



**Abbildung 147.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischung **(14)** und **(53)**. Der Schrägstrich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkungen zwischen **(14)** und **(53)** andeuten.

Im ersten Schritt wird **(53)** zum Radikalanion reduziert. Der einheitliche Verlauf dieser Reduktion wird durch den isosbestischen Punkt bei 357 nm bestätigt. Das Radikalanion

wechselwirkt mit **(14)** jedoch nicht besonders stark, wie der  $\Delta E$ -Wert wiedergibt. Die Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials ist vergleichbar mit der der vorherigen Mischung **(12)** / **(53)**. Da die Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt ist, erfolgt die weitere Reduktion von **(53)** zum Dianion vom freien oder vom mit **(14)** wechselwirkenden Radikalanion aus. Dabei stehen sowohl das freie und das wechselwirkende Radikalanion wie auch das freie und das wechselwirkende Dianion miteinander im Gleichgewicht. Dieser unspezifische Reaktionsverlauf führt auch nicht zu isosbestischen Punkten in Abb. 144. Die Wechselwirkung des dianionischen **(53)** mit dem tetrakationischen **(14)** ist so jedoch stark, daß das Gleichgewicht zwischen freiem und wechselwirkendem dianionischen **(53)** auf der Seite des wechselwirkenden Dianions liegt. Dies führt außerdem dazu, daß ein definiertes Ausgangsprodukt für die Reduktion vorliegt. Deshalb ist die spektroelektrochemische Reduktion von Tetrakation **(14)** zum Bisradikalkation durch einen isosbestischen Punkt bei 312 nm charakterisiert. Die Wechselwirkung zwischen bisradikalkationischem **(14)** und dianionischem **(53)** ist auch nach dieser Reduktion stark, denn die Pimersationsbande bei 1135 nm der beiden 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten von **(14)** ist fast verschwunden.

### 3.3.5 Vergleich der Mischungen aus (14), (12) bzw. (13) und (53)

Die Mischung (13) / (53) dient in den folgenden Betrachtungen als Referenzmischung für die beiden Mischungen (14) bzw. (12) und (53). (13) unterscheidet sich von (14) und (12) durch den geringen Abstand zwischen den beiden 4,4'-Bipyridin-diumuntereinheiten, der nur eine Wechselwirkung mit den reduzierten Spezies (53) durch Anlagerung zuläßt.

Das Cyclovoltammogramm der Mischung (13) / (53) zeigt keine Veränderungen gegenüber den Cyclovoltammogrammen der Einzelverbindungen, der äußeren Form nach scheint es eine einfache Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelverbindungen zu sein. Ebenso werden bei den spektroelektrochemischen Messungen die gleichen Spektren detektiert wie bei den einzeln untersuchten Verbindungen (13) und (53).

Die Ergebnisse der Mischungen aus (14) bzw. (12) und (53) unterscheiden sich von denen der Mischung (13) / (53). Die Cyclovoltammogramme der Mischungen aus (14) bzw. (12) und (53) zeigen Abweichungen von denen der entsprechenden Einzelverbindungen, wobei diese im Cyclovoltammogramm der Mischung (14) / (53) stärker ausgeprägt sind als bei (12) / (53). Die Spektren der Bisradikalkationen (14) und (12) zeigen ebenfalls Veränderungen. So ist die Intensität der Pimerisationsbande, die durch intramolekulare Wechselwirkung der radikalkationischen 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten der Wirtverbindungen verursacht wird, bei (12) in Mischung (12) / (53) verringert, während diese Bande bei (14) in Mischung (14) / (53) fast völlig verschwunden ist. (14) und (12) unterscheiden sich sterisch von (13) durch den größeren Abstand zwischen den Untereinheiten, der eine Einlagerung von (53) ermöglicht. Die verringerten Intensitäten der Pimerisationsbande lassen sich durch die Bildung eines Einlagerungskomplexes erklären, wodurch die intramolekulare Wechselwirkung der radikalkationischen Untereinheiten im Sinne der Pimerisation unterbunden wird. Eine bloße Anlagerung verringert nicht die Intensität der Pimerisationsbande wie die Mischung (13) / (53) zeigt. Die graduelle Abnahme der Intensität der Pimerisationsbande bei (12) und (14) kann dadurch erklärt werden, daß bei Mischung (14) / (53) der Einlagerungskomplex nahezu vollständig ausgebildet wird, während die Einlagerung bei (12) / (53) nur teilweise erfolgt.

Die veränderten Cyclovoltammogramme enthalten Adsorptionspeaks, die erst infolge der Reduktion von tetrakationischem **(14)** bzw. **(12)** zum Bisradikalkation in Gegenwart von dianionischem **(53)** entstehen. Daraus folgt, daß die Löslichkeit von bisradikalkationischem **(14)** bzw. **(12)** und dianionischem **(53)** durch Bildung eines Einlagerungskomplexes verringert wird, denn bisradikalkationisches **(13)** und dianionisches **(53)** zeigen keine veränderten Löslichkeiten und es fehlen Adsorptionspeaks im Cyclovoltammogramm.

In allen Mischungen sind auch Wechselwirkungen zu finden, die nicht von der Struktur der Wirtverbindungen abhängen. So sind die Reduktionspotentiale der einzelnen Komponenten in Mischung verschoben. Das Ausmaß der Verschiebungen in den Mischungen ist in der folgenden Tabelle für das erste Reduktionspotential der Wirt- und für das zweite Reduktionspotential der Gastverbindungen angegeben. Als Vergleich ist in der letzten Zeile die Verschiebung des ersten Reduktionspotentials der Wirtverbindung **(14)** und der neutralen, elektronenarmen Gastverbindung **(18)** aufgeführt. In der Tabelle ist außerdem das Mischungsverhältnis Wirt- / Gastverbindung aufgelistet.

Mischung (Verhältnis)	$\Delta E_{1/2}^I$ (Wirt) [ V ]	$\Delta E_{1/2}^{II}$ (53) [ V ]
<b>(14)</b> / <b>(53)</b> (1:1.72)	-0.22	+0.05
<b>(12)</b> / <b>(53)</b> (1:1.10)	-0.12	+0.04
<b>(13)</b> / <b>(53)</b> (1:1.25)	-0.25	+0.30
<b>(14)</b> / <b>(18)</b> (1:11.5) [32]	-0.056	-

**Tabelle 21.** Verschiebungen des  $E_{1/2}^I$  der Wirt- bzw. des  $E_{1/2}^{II}$  der Gastverbindung **(53)** in der Mischung verglichen mit dem  $E_{1/2}^I$  bzw. des  $E_{1/2}^{II}$  der Einzelverbindungen; (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Man erkennt, daß die reduzierten Spezies **(14)**, **(12)** bzw. **(13)** und **(53)** bei nahezu äquivalentem Mischungsverhältnis eine viel größere Verschiebung der Reduktionspotentiale hervorrufen als die aus der Literatur [36] bekannte, in Kap. 3.3.1 behandelte Mischung **(14)** und **(18)**.

Anders als in Kap. 3.3.1.1 angegeben, zeigen die Spektren der Mischungen **(14)**, **(12)** bzw. **(13)** und **(53)** keine zusätzlichen Banden, wie z. B. Charge-Transfer-Banden. Es lassen sich auch keine überlagerten Banden durch Differenzspektroskopie detektieren.

Im Prinzip sollten die Redoxpotentiale der Komponenten eines Charge-Transfer-Komplexes Aufschluß über die zum Charge-Transfer notwendige Energie liefern [68]. Diese Potentiale sind jedoch durch Komplexbildung bzw. durch Wechselwirkung zwischen den Komponenten erheblich verändert worden, so daß ein Charge-Transfer zumindestens im UV/VIS/NIR-Bereich nicht mehr möglich ist. Die Bildung eines Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexes als eine wesentliche Voraussetzung [68] für einen Charge-Transfer-Komplex könnte jedoch trotzdem möglich sein.

Abschließend ist festzustellen, daß zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies der Wirt- und Gastverbindung auftreten:

1. die erste Art von Interaktion führt in allen drei Mischungen zu Verschiebungen der Reduktionspotentiale der Cyclophane und des Gastes und
2. die zweite Art ist abhängig von der Struktur der Wirtverbindung. Sie führt zu Änderungen der Cyclovoltammogramme und Spektren und tritt nur bei Wirtverbindungen auf, deren Hohlraum eine für eine Einlagerung eines Gastes genügende Größe besitzt.

### 3.3.6 4,4'-Bipyridindium enthaltende, halboffenen Wirtverbindungen (9), (10), (11), (25), (26) bzw. (27) und Gastverbindung (53)

Tab. 22 gibt die Konzentrationen der halboffenen Wirtverbindungen (9) bis (11), (25) bis (27) und der Gastverbindung N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53) an. Die in Klammern angeführten Einwaagen werden in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid gelöst.

Mischung	Konzentration (Wirt)	Konzentration (Gast)	Verhältnis
(9) / (53)	1.01·10 <sup>-3</sup> mol/l (10.4 mg/10 ml)	1.15·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.8 mg/10 ml)	1:1.13
(10) / (53)	0.97·10 <sup>-3</sup> mol/l (10.0 mg/10 ml)	0.96·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.5 mg/10 ml)	1:0.99
(11) / (53)	1.05·10 <sup>-3</sup> mol/l (10.8 mg/10 ml)	1.09·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.7 mg/10 ml)	1:1.04
(25) / (53)	0.87·10 <sup>-3</sup> mol/l (10.2 mg/10 ml)	0.77·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.2 mg/10 ml)	1:0.89
(26) / (53)	0.85·10 <sup>-3</sup> mol/l (10.0 mg/10 ml)	1.15·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.8 mg/10 ml)	1:1.35
(27) / (53)	0.84·10 <sup>-3</sup> mol/l (9.9 mg/10 ml)	1.15·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.8 mg/10 ml)	1:1.37

**Tabelle 22.** Konzentrationen der Mischungen aus den halboffenen Wirtverbindungen *p*-Pinz-Bipyr-Me (9), *m*-Pinz-Bipyr-Me (10), *o*-Pinz-Bipyr-Me (11), *p*-Pinz-Bipyr-Benz (25), *m*-Pinz-Bipyr-Benz (26), *o*-Pinz-Bipyr-Benz (27) mit der Gastverbindung N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53).

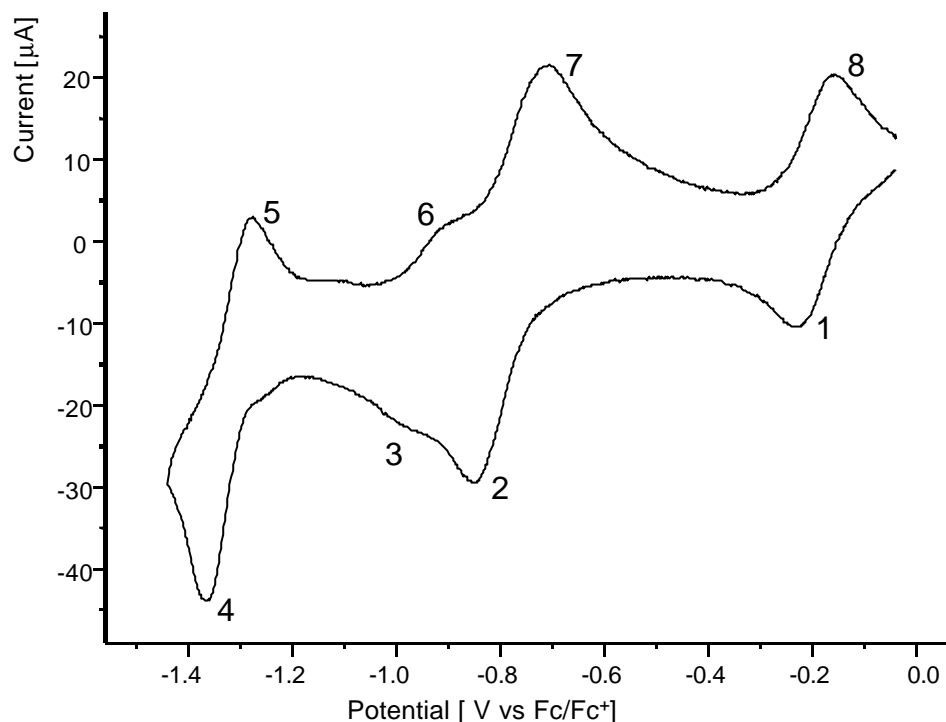
#### 3.3.6.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

##### 3.3.6.1.1 Mischungen aus den methylierten, halboffenen Wirtverbindungen (9), (10), (11) und der Gastverbindung (53)

###### 3.3.6.1.1.1 *o*-Pinz-Bipyr-Me (11) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)

Genauso wie in den Mischungen mit den cyclischen Wirtverbindungen scheint das Cyclovoltammogramm der Mischung aus *o*-Pinz-Bipyr-Me (11) und (53) einer Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelsubstanzen ohne Wechselwirkung zu entsprechen (Abb. 148). Man kann vier Reduktions- sowie Oxidationspeaks erkennen. Vergleicht man die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen (11) und (53)

miteinander, so liegen das erste Reduktionspotential von **(11)** und zweite von **(53)** nahe beieinander. Dies scheint sich auch für die Mischung zu bestätigen (siehe die mittleren beiden Reduktionspeaks 2 und 3 in folgender Abbildung).



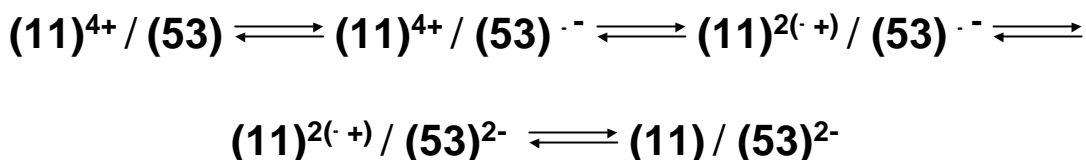
**Abbildung 148.** Cyclovoltammogramm von *o*-Pin-z-Bipyr-Me (**(11)**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**(53)**)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 1.05 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**(11)**),  $c = 1.09 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**(53)**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III}$	$E_{1/2}^{IV}$
<b>(11) / (53)</b>	-0.19	-0.76	-0.92	-1.30
<b>(53)</b>	-0.18	-0.80		
<b>(11)</b>	-0.76*	-1.28**		

**Tabelle 23.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung **(11)** / **(53)**. Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \* $E_{1/2}^{I,II}$  \*\*  $E_{1/2}^{III,IV}$

Entsprechend den in Tab. 23 aufgelisteten Potentialen scheint der erste und dritte Reduktionspeak zur Gastverbindung **(53)** sowie der zweite und vierte zur halboffenen

Wirtverbindung **(11)** zugeordnet zu sein. Dies entspricht dem Schema, das man für eine Mischung aus Wirt- und Gastverbindung entsprechend Abb. 123 (Kap. 3.3.1.1) bzgl. der Reduktionsfolge aufstellen kann. Abb. 149 zeigt das Schema für **(11)** und **(53)**. Es gilt jedoch nur für den Fall ohne Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies.



**Abbildung 149.** Reduktionsschema der Mischung **(11)** / **(53)** aufgrund der Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.

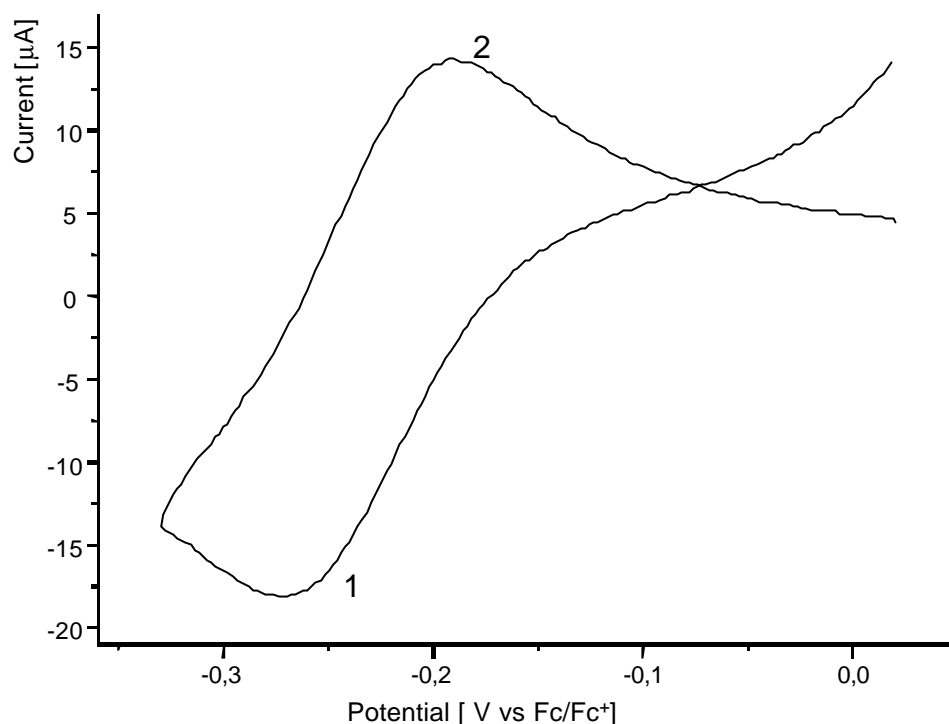
Die jeweiligen Peakstromdifferenzen der Reduktions- und Oxidationspeaks entsprechen der des internen Standards (Ferrocen/Ferrocenium). Die Peakspitzenströme  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$  sind gleich und unabhängig von der Scangeschwindigkeit. Daraus folgt die elektrochemisch reversible Reduzierbarkeit dieser Mischung.

### 3.3.6.1.1.2 m-Pinz-Bipyr-Me **(10)** / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin **(53)**

Abb. 150 enthält das Cyclovoltammogramm dieser Mischung, das im Potentialbereich des ersten Reduktionsschrittes gemessen wird. Der untersuchte Potentialbereich entspricht dem Bereich des ersten Reduktionspotentials von **(53)**.

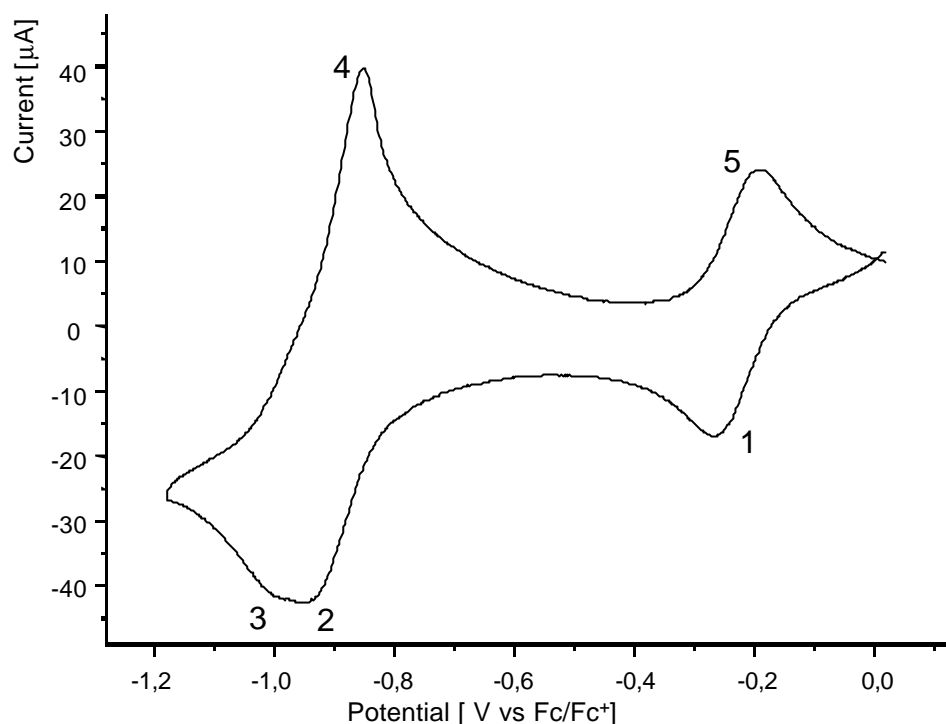
Dieser erste Reduktionsschritt ist elektrochemisch reversibel reduzierbar, denn die Peakstromdifferenz entspricht dem internen Standard und die Peakspitzenströme sind gleich und unabhängig von der Scangeschwindigkeit.





**Abbildung 150.** Cyclovoltammogramm von *m*-Pinz-Bipyr-Me (**10**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.97 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**10**),  $c = 0.96 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

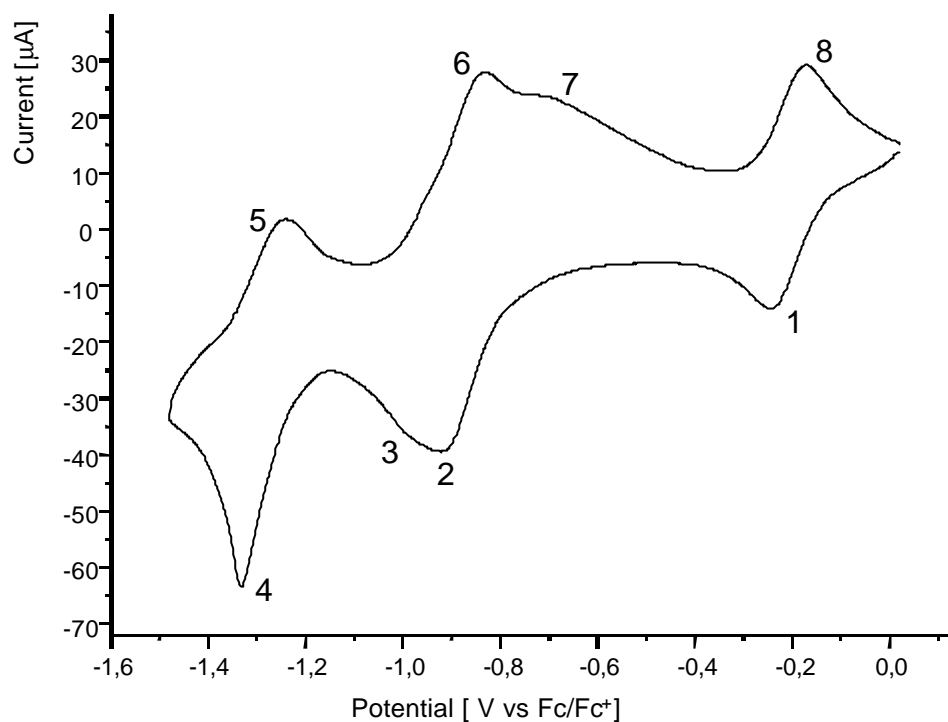
Wird der Potentialbereich auf den nächsten Reduktionsschritt erweitert, so stellt sich jedoch heraus, daß der zweite Reduktionspeak von einem dritten überlagert ist. Vergleicht man die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen (**10**) und (**53**) miteinander, so liegen das erste Reduktionspotential von (**10**) und zweite von (**53**) nahe beieinander und etwa in dem untersuchten Potentialbereich des zweiten Reduktionsschrittes. Das Cyclovoltammogramm erinnert an das der Mischung aus *m*-Box-Bipyr (**12**) und (**53**). Das Reduktions- und Oxidationssignal des ersten Reduktionsschrittes sind verglichen mit vorheriger Abbildung unverändert. Die Rückoxidationspeaks des zweiten und dritten Reduktionspeaks werden von einem Adsorptionspeak überlagert. Dieser Adsorptionspeak ist ein deutliches Zeichen für eine Wechselwirkung zwischen den reduzierten Spezies (**10**) und (**53**). Da sich wegen des Adsorptionspeaks die Potentiale der einzelnen Rückoxidationspeaks des zweiten und dritten Reduktionspeaks nicht bestimmen lassen, können auch keine Reduktionspotentiale bestimmt werden. Man kann auch keine Aussagen über die elektrochemische Reversibilität machen.



**Abbildung 151.** Cyclovoltammogramm von *m*-Pinz-Bipyr-Me (**10**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**).  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.97 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**10**),  $c = 0.96 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Abb. 152 zeigt die cyclovoltametrische Messung, wenn der Meßbereich auf den vierten Reduktionsschritt der Mischung erweitert wird. Auch dieses Cyclovoltammogramm erinnert an das der Mischung aus *m*-Box-Bipyr (**12**) und (**53**). Die Form und die Potentiale der Reduktionspeaks 1, 2 und 3 sind verglichen mit dem vorhergehenden Cyclovoltammogramm (Abb. 151) gleich geblieben. Die schmale, spitze Form des vierten Reduktionspeaks weist ihn als Adsorptionspeak aus. Dieser Adsorptionspeak rührt von einer Elektrodenbelegung her, die wahrscheinlich durch einen Niederschlag der reduzierten Spezies (**10**) und (**53**) infolge der Reduktion im zweiten und dritten Reduktionsschritt verursacht wird. Anders als bei dem Cyclovoltammogramm der Mischung aus *m*-Box-Bipyr (**12**) und (**53**) kann man den Rückoxidationspeak 5 des vierten Reduktionsschrittes deutlich erkennen. Er besitzt eine typische Form. Dies bedeutet, daß sich der Niederschlag auf der Elektrode bereits aufgelöst hat oder daß die Elektrodenbelegung leitend ist und den nicht ausgefallenen Anteil der im vierten Reduktionsschritt erzeugten Spezies rückoxidiert. Außerdem tritt kein Rückoxidationspeak auf, der dem dritten Reduktionsschritts zugeordnet werden

kann. Dagegen ist der Adsorptionspeak aus Abb. 151 nicht mehr sichtbar. Stattdessen findet man eine breite Schulter 7, die möglicherweise von der Rückoxidation und Auflösung der Elektrodenbelegung der Reduktion im zweiten und dritten Reduktionsschritt herrührt.



**Abbildung 152.** *Cyclicvoltammogramm von *m*-Pinz-Bipyr-Me (10) und *N,N'*-Dicyanobenzo-chinondiimin (53)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.97 \cdot 10^{-3}$  mol/l (10),  $c = 0.96 \cdot 10^{-3}$  mol/l (53)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).*

Durch den Adsorptionspeak 4 sowie der breiten Schulter 7, die den Peak 6 und möglicherweise auch den Rückoxidationspeak der Reduktion an Peak 3 überlagert, lassen sich keine Reduktionspotentiale bestimmen und keine Aussage über die elektrochemische Reversibilität machen. Besseren Aufschluß über den Reduktionsverlauf bringen die spektroelektrochemischen Untersuchungen.

### 3.3.6.1.1.3 p-Pinz-Bipyr-Me (9) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)

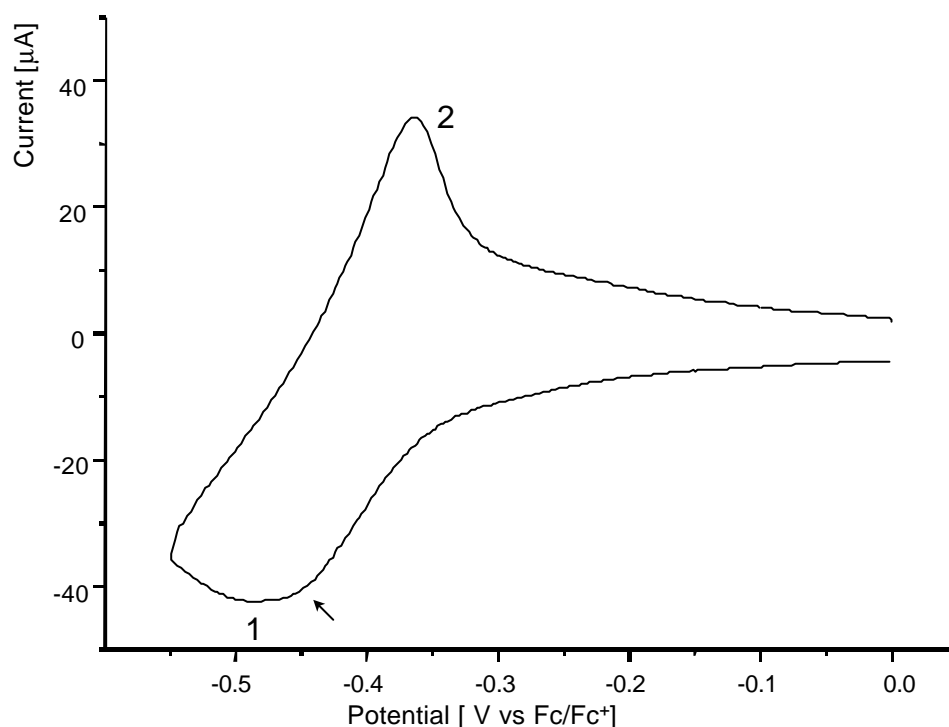
Ähnlich wie bei der vorhergehenden Mischung erhält man im Potentialbereich des ersten Reduktionsschrittes ein Cyclovoltammogramm, wie es in Abb. 150 enthalten ist. Da es dem in Abb. 150 sowohl bzgl. seiner Peakpotentiale wie auch seiner Form entspricht, wird auf nochmalige Wiedergabe verzichtet.

Der erste Reduktionsschritt ist ebenfalls elektrochemisch reversibel.

Erweitert man jedoch den untersuchten Potentialbereich auf den zweiten Reduktionsschritt, so ergeben sich einige Veränderungen:

1. das Reduktionssignal des ersten Reduktionsschrittes aus Abb. 150 taucht nicht mehr auf und
2. der Reduktionspeak 1 in Abb. 153 ist sehr breit, so daß man von zwei nahe beieinander liegenden Reduktionspeaks ausgehen kann.

Abb. 153 enthält das Cyclovoltammogramm dieser Untersuchung.

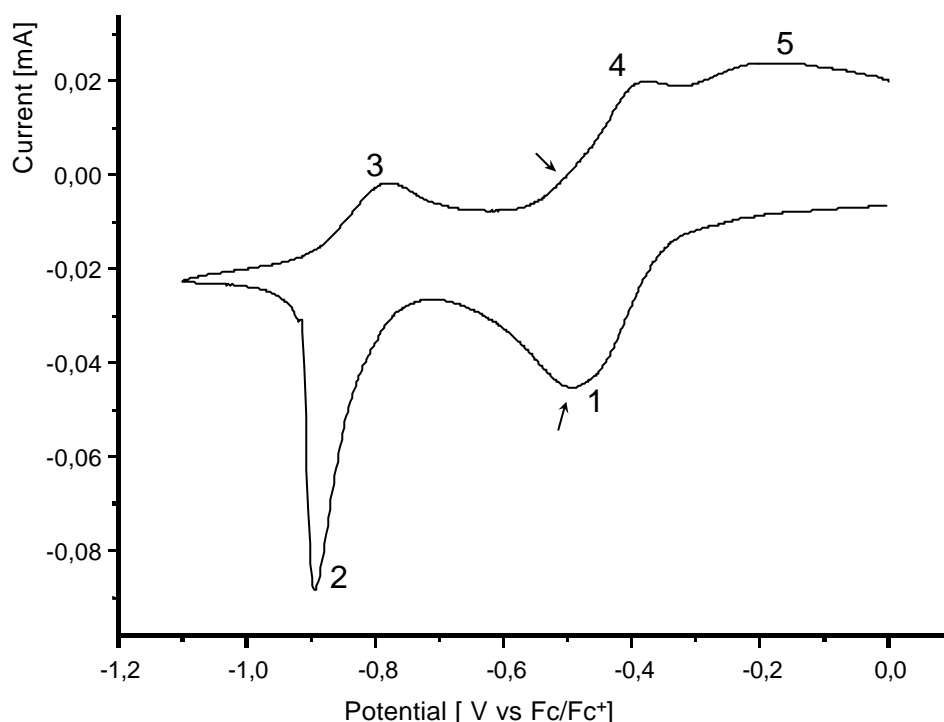


**Abbildung 153.** Cyclovoltammogramm von *p*-Pinz-Bipyr-Me (**9**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 1.01 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**9**),  $c = 1.15 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Die Ursache für das Verschwinden der Reduktions- und Oxidationspeaks des ersten Reduktionsschrittes läßt sich aus den experimentellen Befunden nicht ableiten.

Ähnlich wie bei der vorherigen Mischung wird wahrscheinlich der zweite Reduktionspeak vom dritten überlagert, so daß sich im Mittel nur ein breites Reduktionssignal ergibt. Die entsprechenden Rückoxidationspeaks bestehen ebenfalls nur aus einem Signal, das aber aufgrund seiner Glockenkurvenform [69] eher einem Adsorptionspeak entspricht als einem typischen Rückoxidationspeak. Dieser Adsorptionspeak ist ein Zeichen für eine Wechselwirkung zwischen den reduzierten Spezies **(9)** und **(53)**. Da sich durch die Adsorptionspeaks die Potentiale der einzelnen Rückoxidationspeaks des zweiten und dritten Reduktionspeaks nicht bestimmen lassen, können auch keine Reduktionspotentiale ermittelt werden. Man kann auch keine Aussagen über die elektrochemische Reversibilität machen.

Abb. 154 enthält das Cyclovoltammogramm über den gesamten Potentialbereich, den man aufgrund der Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen untersuchen kann.



**Abbildung 154.** Cyclovoltammogramm von *p*-Pinz-Bipyr-Me **(9)** und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)**  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 1.01 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(9)**,  $c = 1.15 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(53)**  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

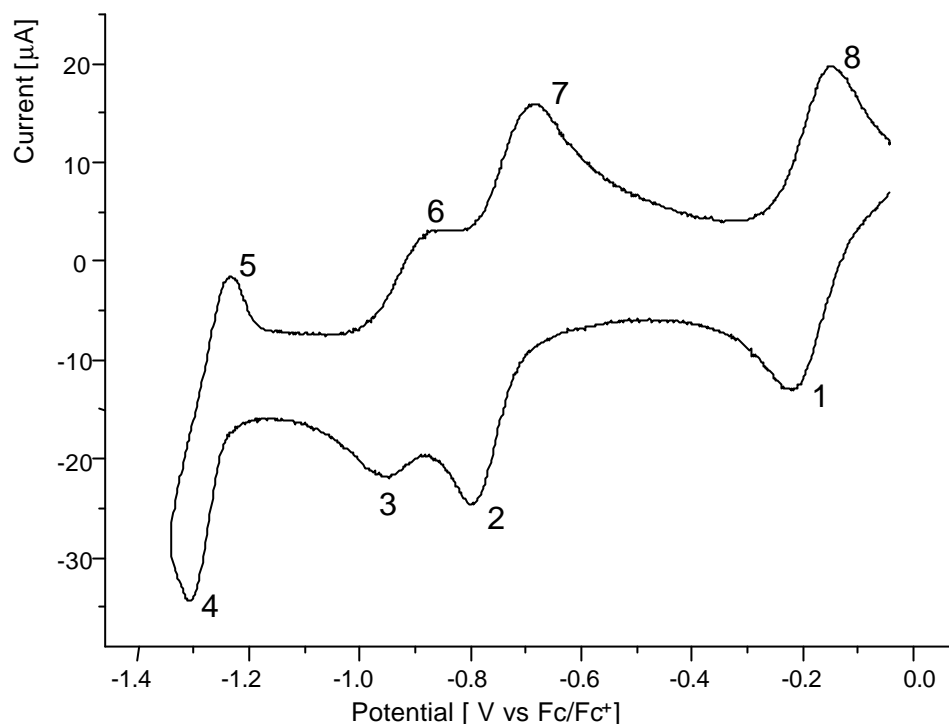
Peak 2 ist ein Adsorptionspeak, entstanden durch den Niederschlag auf der Elektrode infolge der Reduktion am Peak 1. Wie bei der vorherigen Mischung scheint der Niederschlag leitend zu sein, denn der Rückoxidationspeak 3 ist mit seiner typischen Form deutlich zu erkennen. Der Niederschlag wird aber möglicherweise nicht schon nach der Reduktion an Peak 2 aufgelöst, sondern erst im Laufe der Oxidation des breiten Peaks 5. Bei der den Peak 3 verursachende Spezies kann es sich deshalb um den in Lösung verbliebenen Anteil der Spezies handeln, die durch die Reduktion bei Peak 1 gebildet werden. Der hohe, spitze Adsorptionspeak 2 aus Abb. 153 ist im Cyclovoltammogramm (Abb. 154) verschwunden. An seiner Stelle tritt das Signal 4 auf, das einen Rückoxidationspeak (oberer Pfeil in Abb. 154) überlagert. Bei dem überlagerten Rückoxidationspeak handelt es sich um ein Pendant eines Reduktionspeaks, der im breiten Reduktionspeak 1 (unterer Pfeil in Abb. 154) verdeckt ist.

Auch aus diesem Cyclovoltammogramm lassen sich keine Reduktionspotentiale bestimmen und keine Aussage über die elektrochemische Reversibilität machen.

### **3.3.6.1.2 Mischungen aus den benzylierten, halboffenen Wirtverbindungen (25), (26), (27) und der Gastverbindung (53)**

#### **3.3.6.1.2.1 o-Pinz-Bipyr-Benz (27) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)**

Abb. 155 zeigt das Meßergebnis der cyclovoltametrischen Untersuchung der Mischung (27) und (53). Genauso wie die Cyclovoltammogramme der Mischung aus o-Pinz-Bipyr-Me (11) bzw. o-Box-Bipyr (13) und (53) scheint auch dieses Cyclovoltammogramm eine Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelverbindungen zu sein. Es enthält vier Reduktions- und Oxidationspeaks. Insgesamt ist festzustellen, daß hier im Gegensatz zu den Mischungen (9) / (53) bis (11) / (53) die Signale deutlicher voneinander separiert sind.



**Abbildung 155.** Cyclovoltammogramm von *o*-Pinz-Bipyr-Benz (**27**) und *N,N'*-Dicyanobenzo-chinondiimin (**53**)  
 Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.84 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**27**),  $c = 1.15 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

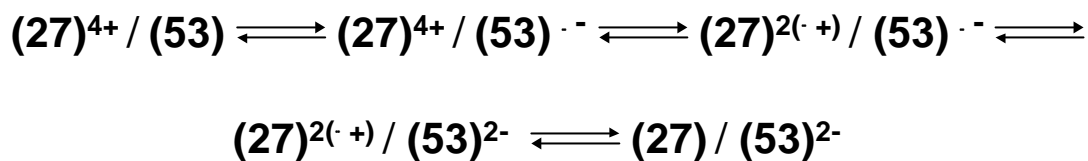
	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III}$	$E_{1/2}^{IV}$
<b>(27) / (53)</b>	-0.18	-0.74	-0.91	-1.27

<b>(53)</b>	-0.18	-0.80
<b>(27)</b>	-0.70*	-1.20**

**Tabelle 24** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung (**27**) / (**53**). Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \* $E_{1/2}^{I,II}$  \*\*  $E_{1/2}^{III,IV}$

Entsprechend den in Tab. 24 aufgelisteten Potentialen scheint der erste und dritte Reduktionspeak von (**53**) sowie der zweite und vierte von (**27**) zu stammen. Dies scheint dem Schema, das man für eine Mischung aus Wirt- und Gastverbindung entsprechend der Abb. 123 (Kap. 3.3.1.1) bzgl. der Reduktionsfolge aufstellen kann.

Abb. 156 zeigt das Schema für (27) und (53).



**Abbildung 156.** Reduktionsschema der Mischung (27) / (53) aufgrund der Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.

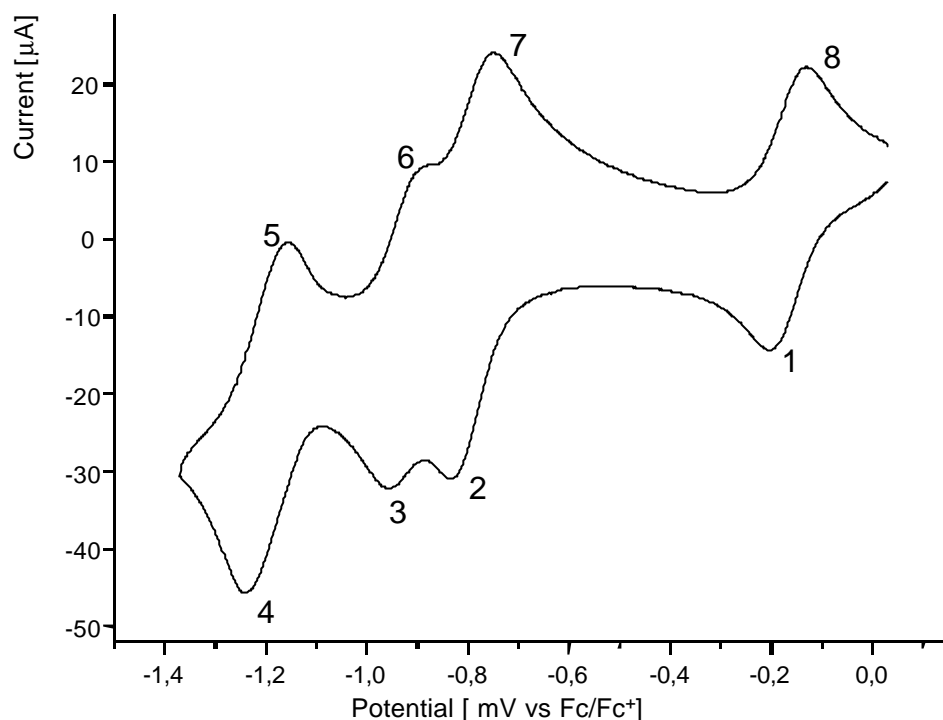
Dieses Schema gilt jedoch nur für den Fall ohne Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies.

Die jeweiligen Peakstromdifferenzen der Reduktions- und Oxidationspeaks entsprechen der des internen Standards. Die Verhältnisse der Peakspitzenströme  $i_{pa}$  und  $i_{pc}$  sind gleich und unabhängig von der Scangeschwindigkeit. Daraus folgt die elektrochemisch reversible Reduzierbarkeit dieser Mischung.

### 3.3.6.1.2.2 m-Pinz-Bipyr-Benz (26) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)

In diesem Fall scheint sich die Mischung genauso wie die vorherige zu verhalten. Das Cyclovoltammogramm macht wieder den Eindruck, eine Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelverbindungen zu sein.





**Abbildung 157.** Cyclovoltammogramm von *m*-Pinyl-Bipy-Benz (**26**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
 Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.85 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**26**),  $c = 1.15 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III}$	$E_{1/2}^{IV}$
<b>(26) / (53)</b>	-0.17	-0.79	-0.92	-1.20

<b>(53)</b>	-0.18	-0.80
<b>(26)</b>	-0.81*	-1.21**

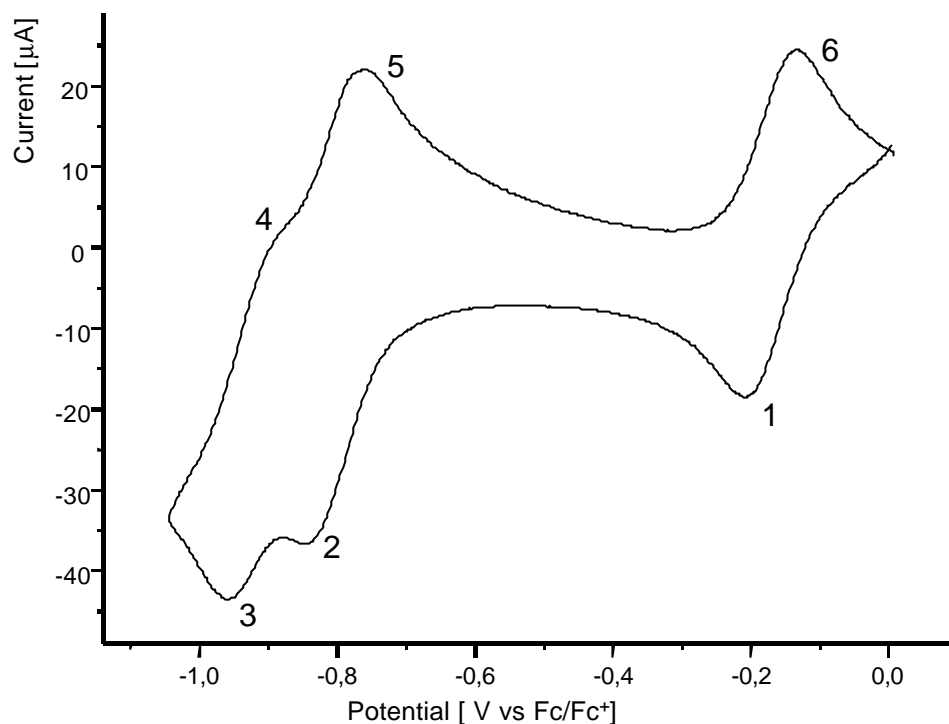
**Tabelle 25.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung (**27**) / (**53**). Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \* $E_{1/2}^{I,II}$  \*\*  $E_{1/2}^{III,IV}$

Entsprechend den in Tab. 25 aufgelisteten Potentialen scheint dies wieder dem Schema, das man für eine Mischung aus Wirt- und Gastverbindung analog Abb. 123 (Kap. 3.3.1.1) bzgl. der Reduktionsfolge aufstellen kann, zu entsprechen. Da es sich um das gleiche Schema handelt, wird es nicht noch mal angeführt.

Auch diese Mischung ist elektrochemisch reversibel reduzierbar.

### 3.3.6.1.2.3 p-Pinz-Bipyr-Benz (25) / N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (53)

Scannt man über den Potentialbereich der ersten drei Reduktionsschritte, so erhält man folgende Abbildung.



**Abbildung 158.** Cyclovoltammogramm von *p*-Pinz-Bipyr-Benz (**25**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.87 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**25**),  $c = 0.77 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	$E_{1/2}^{III}$
<b>(25) / (53)</b>	-0.17	-0.81	-0.92

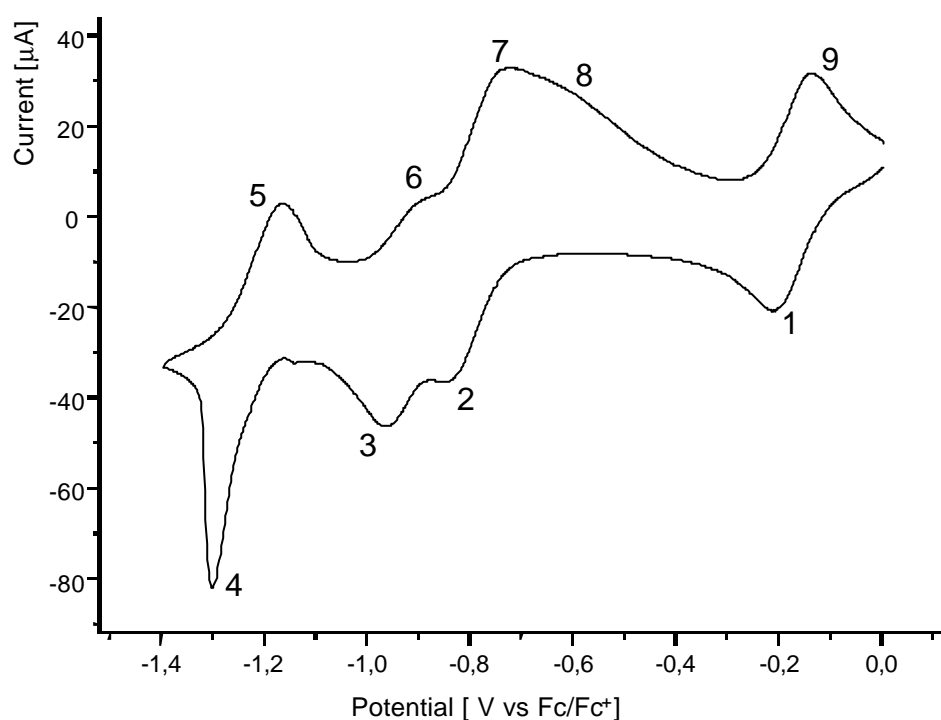
<b>(3)</b>	-0.18	-0.80
<b>(25)</b>	-0.80*	-1.19**

**Tabelle 26.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung (**27**) / (**53**). Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid). \* $E_{1/2}^{I,II}$  \*\*  $E_{1/2}^{III,IV}$

Entsprechend den in Tab. 26 aufgelisteten Potentialen scheint dies wieder dem Schema der Abb. 156 zu entsprechen.

Es handelt sich bei dem Cyclovoltammogramm in Abb. 158 um eine elektrochemisch reversible Reduktion.

Scannt man den gesamten Potentialbereich einschließlich des vierten Reduktionsschrittes, so erhält man das Cyclovoltammogramm in Abb. 159. Der Reduktionspeak des vierten Reduktionsschrittes ist ein Adsorptionspeak, der die Reduktion eines Niederschlags auf der Elektrode anzeigt. Dieser Niederschlag entsteht analog allen vorherigen Mischungen nach der Reduktion bei Peak 3. Wegen dieser Elektrodenbelegung entsteht möglicherweise die breite Schulter 8, denn diese Schulter verschwindet, wenn der Potentialmeßbereich erneut auf die ersten drei Reduktionsschritte eingengt wird. Schulter 8 ist auch verhältnismäßig zu den restlichen Peaks sehr breit, was auf einen vergleichsweise zu den anderen Redoxprozessen langsam ablaufenden Prozeß hindeutet. Diese Veränderungen zeigen Wechselwirkungen zwischen den reduzierten Spezies **(25)** und **(53)** an.

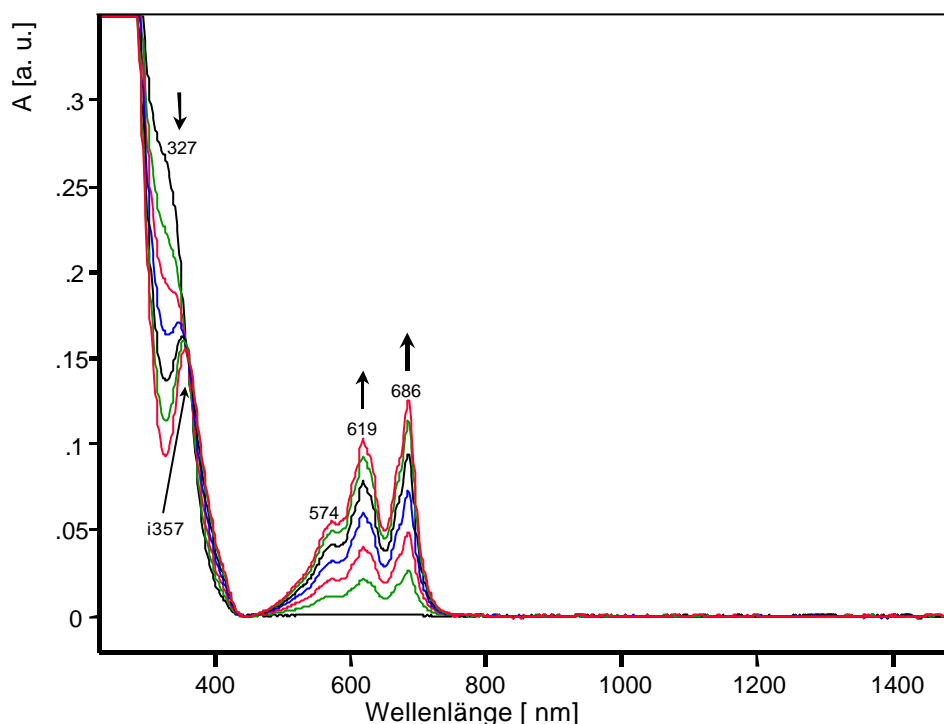


**Abbildung 159.** Cyclovoltammogramm von *p*-Pinz-Bipyridin-Benz (**25**) und *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**)  
Scanrate 100 mV/s;  $c = 0.87 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**25**),  $c = 0.77 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**53**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Wegen der Veränderungen des Cyclovoltammogramms lassen sich keine Reduktionspotentiale bestimmen und auch keine Aussagen über die Reversibilität treffen.

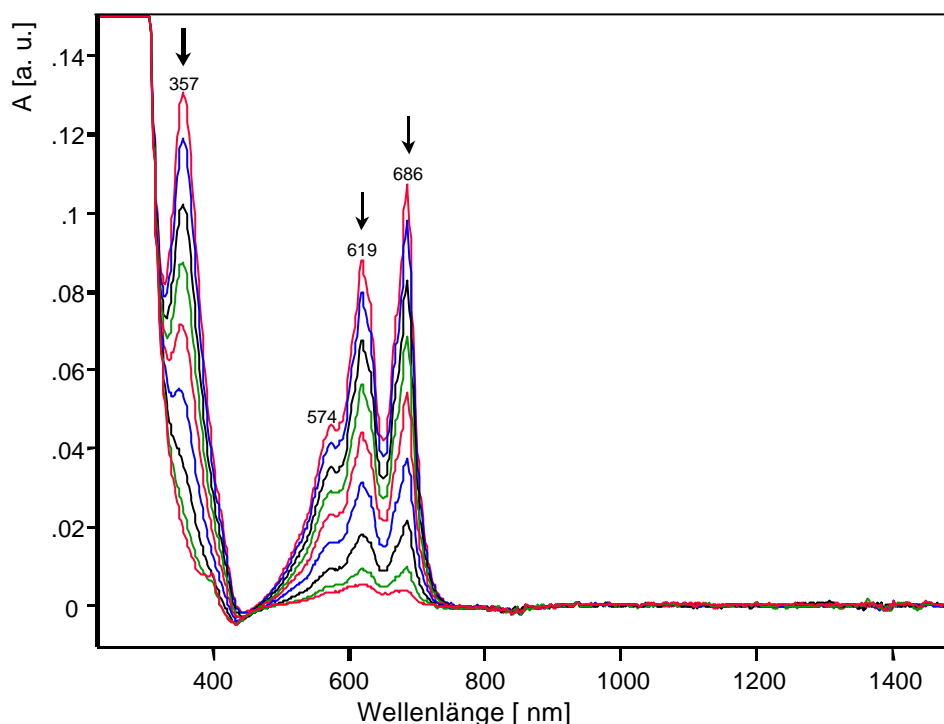
### 3.3.6.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Bei jeder spektroelektrochemischen Untersuchung der Mischungen **(9) / (53)**, **(10) / (53)**, **(25) / (53)** und **(26) / (53)** erhält man im Potentialbereich des Peak 1 (Abb. 154, 152, 159 und 157) zuerst die in Abb. 160 abgebildeten Spektren. Da die Spektren der verschiedenen Mischungen gleich sind, wird hier stellvertretend für alle Mischungen nur Mischung **(26) / (53)** diskutiert. Der Vergleich mit den spektroelektrochemischen Untersuchungen der Einzelverbindungen läßt wiederum die eindeutige Zuordnung der Spektren zu der Reduktion von neutralem **(53)** zum Radikalanion zu. Die Schulter bei 327 nm wird durch die Bande des neutralen **(53)** verursacht. Die Schulter verschwindet im Laufe der Reduktion und es bleibt bei 357 nm eine Bande des radikal-anionischen **(53)** übrig. Gleichzeitig erscheint eine Bande zwischen 500 nm und 700 nm, die die Feinstruktur der langwelligen Bande im Spektrum des Radikalanions **(53)** besitzt. Die Bande der tetrakationischen Wirtverbindung ist nicht zu beobachten, da sie unterhalb der Absorptionskante des Lösemittels liegt. Die Abb. 160 enthält außerdem einen isosbestischen Punkt bei 357 nm.



**Abbildung 160.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) ( $c = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Mischung mit *m*-Pinz-Bipyr-Benz (**26**) ( $c = 0.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

Die spektroelektrochemische Untersuchung des Potentialbereiches des zweiten Peaks (Abb. 154, 152, 159 und 157) und der Vergleich mit den Spektren der Einzelverbindungen führt zu dem Schluß, daß wie in den Mischungen der cyclischen Wirtverbindungen das radikal-anionische (**53**) zum Dianion reduziert wird (Abb. 161). Man beobachtet, daß die Banden des Radikal-anions (**53**) verschwinden. Es treten keine neuen Banden auf. Da die Bande des Dianions (**53**) bei 285 nm liegt (also unterhalb der Absorptionskante des Dimethylformamids), kann man sie nicht auffinden. Aus dieser Beobachtung folgt jedoch, daß diesen Mischungen entsprechende Reduktionsschema aus Abb. 123 bzgl. der Reduktionsfolge nicht auf diese Mischungen anwendbar ist. Die Reduktion von Radikal-anion (**53**) zum Dianion findet noch vor der Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindungen statt.

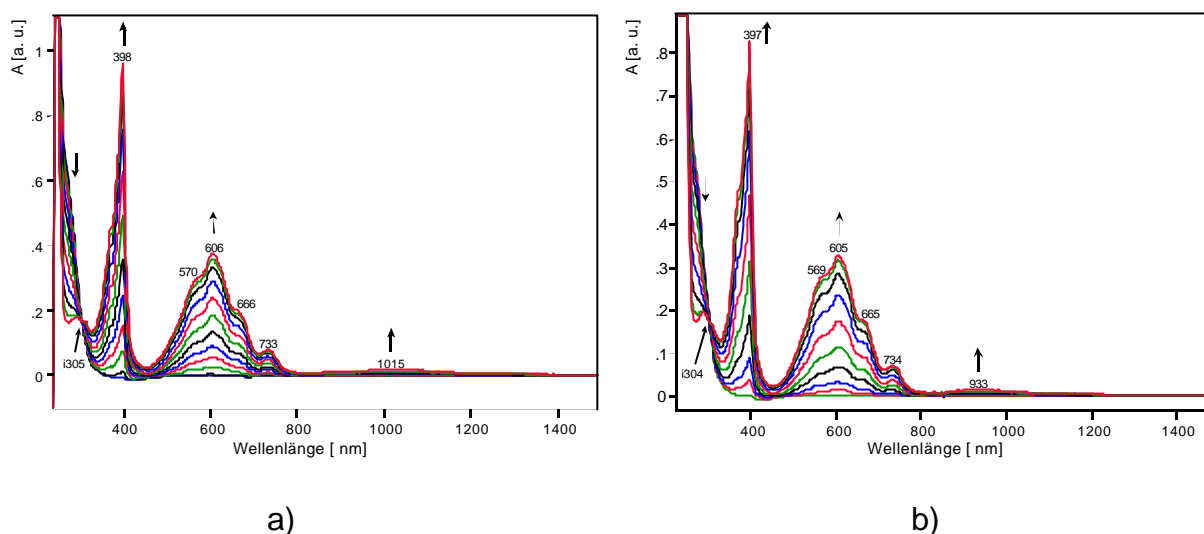


**Abbildung 161.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin (**53**) ( $c = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Mischung mit tetrakationischen *m*-Pinz-Bipy-Benz (**26**) ( $c = 0.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

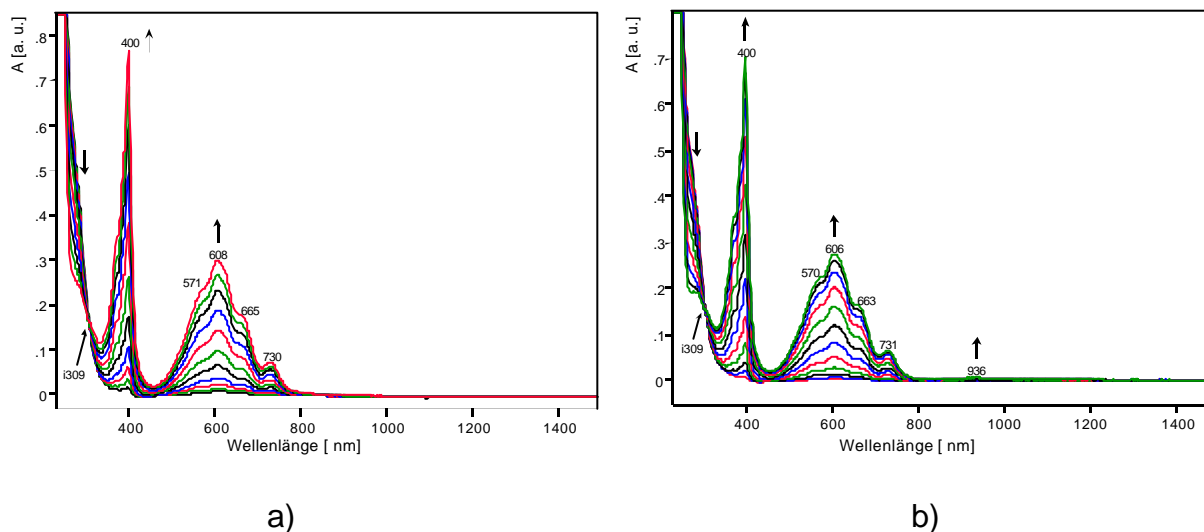
Abb. 162 und 163 zeigen Spektren der Reduktionsprodukte, die im Potentialbereich des dritten Peaks (Abb. 154, 152, 159 und 157) gemessen werden. Sie weisen die Reduktion der jeweiligen tetrakationischen Wirtverbindung zum Bisradikalkation nach. Bei genauer Analyse lassen sich im Vergleich mit den Spektren der Einzelverbindungen Unterschiede erkennen:

1. das Spektrum des bisradikalkationischen (**25**) in Mischung mit (**53**) ist im Vergleich mit dem Spektrum des einzeln gemessenen Bisradikalkations (**25**) stark verändert. Dieses Spektrum gleicht dem der Modellverbindung (**50**) bei niedriger Konzentration. Es sind keinerlei Anzeichen für inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen infolge Pimerisation der radikalkationischen 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten zu erkennen, obwohl die Konzentration von (**25**) in Mischung ca. 52% höher ist als bei dem Spektrum der Einzelverbindung.
2. Das Absorptionsmaximum der Pimersationsbande ist bei den halboffenen Wirtverbindungen mit para-Spacern bei (**9**) um 22 nm *hypsochrom* verschoben bzw. bei (**25**), wie schon unter 1. erläutert, nicht vorhanden und bei den halboffenen

Wirtverbindungen mit meta-Spacern bei **(10)** um 10 nm bzw. bei **(26)** um 15 nm *bathochrom* verschoben.



**Abbildung 162.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
a) tetrakationischem zum bisradikalkationischen **(9)** ( $c = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Gegenwart von dianionischem *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** ( $c = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
b) tetrakationischem zum bisradikalkationischen **(10)** ( $c = 0.97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Gegenwart von dianionischem *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** ( $c = 0.96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.



**Abbildung 163.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
a) tetrakationischem zum bisradikalkationischen **(25)** ( $c = 0.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Gegenwart von dianionischem *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** ( $c = 0.77 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
b) tetrakationischem zum bisradikalkationischen **(26)** ( $c = 0.85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in Gegenwart von dianionischem *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** ( $c = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid.

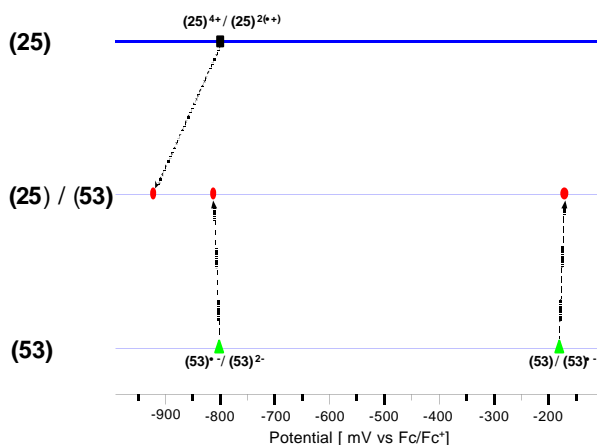
Bei allen spektroelektrochemischen Untersuchungen des dritten Reduktionsschrittes ist im Falle der methylierten, halboffenen Wirtverbindungen ein isosbestischer Punkt um 304 nm und bei den benzylierten, halboffenen Wirtverbindungen um 309 nm zu erkennen. Die Abhängigkeit der Lage der isosbestischen Punkte von der Substitution der halboffenen Wirtverbindungen in den Mischungen stimmt mit denen der einzeln gemessenen Verbindungen überein.

Bei allen untersuchten Reduktionsschritten kann man keine zusätzlichen Banden weder in den Spektren des Radikalanions bzw. des Dianions **(53)** und der bisradikal-kationischen Wirtverbindungen in Mischung noch in den jeweiligen Differenzspektren erkennen.

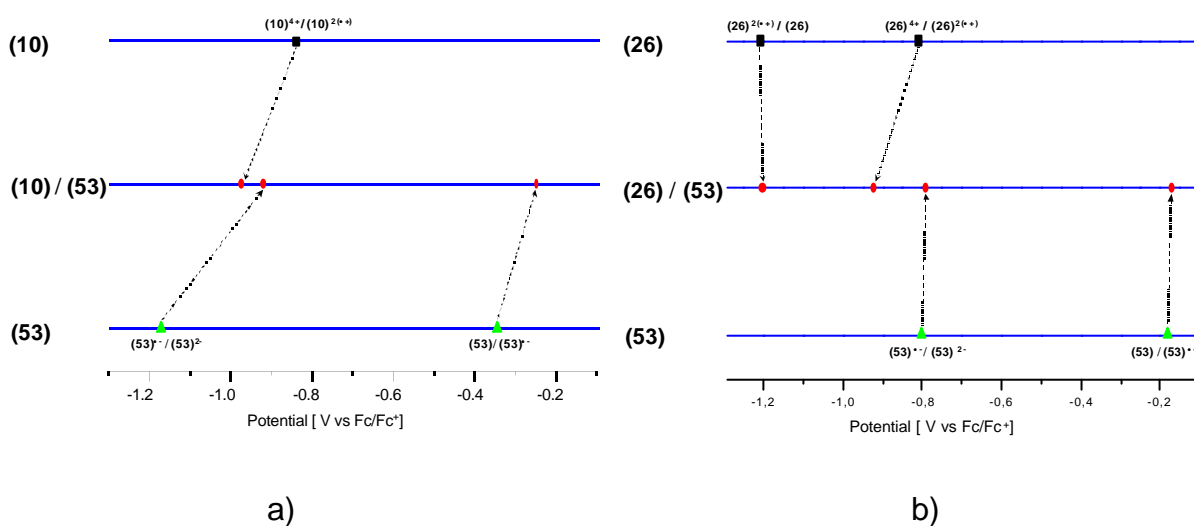
### 3.3.6.3 Diskussion

Aus den spektroelektrochemischen Messungen läßt sich ableiten, daß die theoretischen Reduktionsfolgen der Mischungen, die entsprechend dem Schema in Abb. 123 aufgestellt werden können, nicht auf die untersuchten Mischungen übertragbar sind. In ihnen treten Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast auf, die zu einer Verschiebung der Reduktionspotentiale der Komponenten führen. Zur Vermittlung der Größenordnungen der Wechselwirkungen sind die Potentiale der Einzelverbindungen und der Mischungen in den Abb. 164 und 165 aufgetragen. Da die Kurvenformen der Cyclovoltammogramme (Abb. 154 und 153) der methylierten, halboffenen Wirtverbindung **(9)** keine klar separierten Reduktionspotentiale der einzelnen Komponenten besitzen, können die Reduktionspotentiale der Mischungen nicht mit den theoretisch erwarteten verglichen werden. Bei den Mischungen aus **(25)** bzw. **(10)** und **(53)** ist der vierte Reduktionspeak mit Adsorptionspeaks überlagert, so daß kein Vergleich der Reduktionspotentiale mit den anderen Potentialen erfolgen kann.





**Abbildung 164.** Potentialvergleich des *p*-Pinz-Bipyr-Benz **(25)** (■), *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** (▲) und denen der Mischung (●) mit Wechselwirkung.



**Abbildung 165.** Potentialvergleich des  
 a) *m*-Pinz-Bipyr-Me **(10)** (■), *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** (▲) und denen der Mischung (●) mit Wechselwirkung,  
 b) *m*-Pinz-Bipyr-Benz **(26)** (■), *N,N'*-Dicyanobenzochinondiimin **(53)** (▲) und denen der Mischung (●) mit Wechselwirkung.

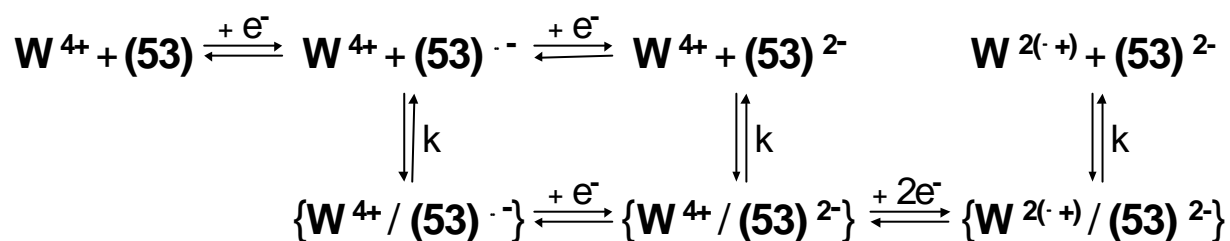
Auf der oberen Linie ist das erste Reduktionspotential der halboffenen Wirtverbindung, auf der unteren sind das erste und zweite Reduktionspotential von **(53)** aufgetragen und die mittlere Linie gibt die ersten drei gemessenen Potentiale der Mischung wieder. Die gestrichelten Pfeile geben die Zuordnungen und die Richtung der Potentialverschiebungen wieder, die sich aus den spektroelektrochemischen Messungen ergeben.

Es ergeben sich folgende Verschiebungen der Reduktionspotentiale:

Mischung	$\Delta E_{1/2}^I$ (Wirt) [ V ]	$\Delta E_{1/2}^I$ (53) [ V ]	$\Delta E_{1/2}^{II}$ (53) [ V ]
<b>(10) / (53)</b>	-0.06	+0.01	+0.14
<b>(25) / (53)</b>	-0.12	+0.01	+0.01
<b>(26) / (53)</b>	-0.11	+0.01	+0.01

**Tabelle 27.** Verschiebungen des  $E_{1/2}^I$  der Wirt- bzw. des  $E_{1/2}^I$  und  $E_{1/2}^{II}$  der Gastverbindung **(53)** in der Mischung verglichen mit dem  $E_{1/2}^I$  bzw. des  $E_{1/2}^{II}$  der Einzelverbindungen; (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylformamid).

Die folgende Abbildung zeigt ein Reaktionsschema der Reduktionen der Mischungen, das die cyclvoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnisse erklären kann. **W** steht für die Wirtverbindungen **(9)**, **(10)**, **(25)** und **(26)**.



**Abbildung 166.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischungen **W = (9)**, **(10)**, **(25)** bzw. **(26)** und **(53)**. Der Schrägstrich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkungen zwischen **W** und **(53)** andeuten.

Der erste Reduktionsschritt verläuft einheitlich, was durch den isosbestischen Punkt bei 357 nm in allen spektroelektrochemischen Untersuchungen des ersten Reduktionsschrittes (Abb. 160) dokumentiert wird. Bereits nach der ersten Reduktion von **(53)** zum Radikalanion treten Wechselwirkungen mit den Wirtverbindungen ein. Im Falle der methylierten, halboffenen Wirtverbindungen **(9)** und **(10)** sind diese Wechselwirkungen stärker als bei den benzylierten Verbindungen **(25)** und **(26)**. Durch die Wechselwirkungen entsteht zwischen den freien und den miteinander wechselwirkenden Spezies ein Gleichgewicht, das im Falle der methylierten, halboffenen Wirtverbindungen wahrscheinlich überwiegend auf die Seite der wechselwirkenden Spezies verschoben ist. Da aber kein isosbestischer Punkt in Abb. 161 der spektroelektrochemischen

Untersuchungen des zweiten Reduktionsschrittes zu erkennen ist, erfolgt die weitere Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen **(53)** möglicherweise sowohl am freien radikal-anionischen **(53)** als auch an der mit der tetrakationischen Wirtverbindung wechselwirkenden Spezies **(53)<sup>•-</sup>**. Die Wechselwirkung zwischen dem dianionischen **(53)** und den tetrakationischen Wirtverbindungen ist stark und stabilisiert die Wirtverbindungen. Es liegen deshalb wahrscheinlich nur miteinander wechselwirkende Spezies in der Lösung vor. Diese Annahme erscheint deswegen plausibel, weil alle spektroelektrochemischen Untersuchungen des dritten Reduktionsschrittes einen isosbestischen Punkt zeigen. Die Wechselwirkungen zwischen den Wirtverbindungen und **(53)** scheinen auch nach der Reduktion der Wirtverbindungen zum Bisradikalkation nicht nachzulassen, denn die Spektren der bisradikalkationischen Wirtverbindungen in Mischung mit **(53)<sup>2-</sup>** weisen einige charakteristische Unterschiede auf. Insbesondere die verschobenen Absorptionsmaxima legen nahe, daß die intramolekulare Wechselwirkung der radikalkationischen 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten der Wirtverbindungen nicht mehr mit der gleichen Stärke wechselwirken wie im einzelnen Bisradikalkation der Wirtverbindungen.

### 3.3.7 Vergleich der Mischungen **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(25)**, **(26)** bzw. **(27)** und **(53)**

Vergleicht man die Cyclovoltammogramme der Mischungen aus **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(25)**, **(26)** bzw. **(27)** mit **(53)** der Abb. 154 - 148 und 159, 157 und 155, so lassen sich charakteristische Gemeinsamkeiten und Unterschiede feststellen:

1. Die Cyclovoltammogramme der Mischungen mit den methylierten, halboffenen Wirtverbindungen **(9)**, **(10)** und **(11)** zeigen im Vergleich zu den Kurvenformen der Mischungen mit den benzylierten Wirtverbindungen **(25)**, **(26)** und **(27)** stärkere Veränderungen (Adsorptionspeak, breite zusätzliche Rückoxidationspeak).
2. Die Cyclovoltammogramme der Mischungen aus mit ortho-Spacern verknüpften halboffenen Wirtverbindungen und **(53)** haben eine Form wie man sie für eine Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelverbindungen erwarten würde.
3. Die Cyclovoltammogramme der Mischungen aus mit para- und meta-Spacern verknüpften halboffenen Wirtverbindungen und **(53)** weisen auf Elektrodenbelegung

hin, jedoch nicht im Falle der mit meta-Spacern verknüpften halboffenen, benzylierten Wirtverbindungen. Die Elektrodenbelegung tritt immer erst nach der Reduktion im Potentialbereich des Peaks 3 auf, d.h. in Zusammenhang mit der Bildung des Bisradikalkations  $\mathbf{W}^{2(\bullet +)}$ .

Vergleicht man außerdem die Verschiebungen der Reduktionspotentiale, so sind die Reduktionspotentiale der benzylierten stärker verschoben als die der methylierten Wirtverbindungen, jedoch beide immer in Richtung negativer Werte. Genauso sind die zweiten Reduktionspotentiale der Gastverbindung in der Mischung mit den benzylierten Wirtverbindungen stärker verschoben als in Mischung mit den methylierten. Die Verschiebung erfolgt immer in Richtung positiver Werte. Obwohl die Cyclovoltammogramme der methylierten Wirtverbindungen stärker verändert sind als die der benzylierten, sind doch die Verschiebungen der Reduktionspotentiale schwächer ausgeprägt als bei den benzylierten. Das bedeutet, daß die Verschiebungen grundsätzlich auftreten, wenn eine ionische Wirtverbindung mit einer in-situ erzeugten ionischen Gastverbindung wechselwirkt. Die Veränderungen der Cyclovoltammogramme hängen jedoch von der Struktur der Wirtverbindungen ab.

### **3.3.8 Vergleich der Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen und (53) mit denen der cyclischen Wirtverbindungen und (53)**

1. Vergleicht man die Cyclovoltammogramme der Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen und (53) mit denen der cyclischen Wirtverbindungen und (53), dann fallen Gemeinsamkeiten und Unterschiede bzgl. des Adsorptionspeaks auf. In jedem Fall tritt ein Adsorptionspeak erst nach Reduktion im Potentialbereich des dritten Reduktionspeaks auf. Der dritte Reduktionspeak ist, wie die spektroelektrochemischen Ergebnisse in jedem Fall zeigen, der Reduktion der Wirtverbindung zuzuordnen. Oxidiert man die Mischung im Anschluß der Reduktion im Potentialbereich des dritten Reduktionspeaks, so überlagert der Adsorptionspeak die Rückoxidationspeaks des zweiten und dritten Reduktionspeaks. Führt man jedoch den cyclovoltametrischen Scan auch über den Potentialbereich des vierten Reduktionspeaks, so überlagert der Adsorptionspeak

außer im Falle der Mischung **(14)** / **(53)** den vierten Reduktionspeak. Im Falle der Mischung **(14)** / **(53)** überlagert der Adsorptionspeak die Rückoxidationspeaks des zweiten und dritten Reduktionspeaks. Wird der Potentialbereich des vierten Reduktionspeaks gescannt, so tritt neben dem Adsorptionspeak immer auch eine breite Schulter nach der Rückoxidation im Potentialbereich des Rückoxidationspeaks 2 auf. Diese Schulter kann in Zusammenhang mit sich langsam auflösender Elektrodenbelegung und gleichzeitiger Rückoxidation gebracht werden. Das bedeutet aber auch, daß die Elektrodenbelegung elektrisch leitend und chemisch inert ist.

2. Für die Mischungen der cyclischen Wirtverbindungen mit **(53)** wird aufgrund der Intensitätsabnahme der Pimerisationsbande und der veränderten Cyclovoltammogramme, die nur bei mit para- und meta-Spacern verbrückten Wirtverbindungen auftreten, vorgeschlagen, daß sich die reduzierten Spezies von **(53)** in den Hohlraum von **(14)** und **(12)** einlagern können. Bei **(13)** ist eine Einlagerung sterisch ausgeschlossen, die Pimerisation entspricht der der Einzelverbindung, das Cyclovoltammogramm weist keine Änderungen durch Adsorptionspeaks auf.

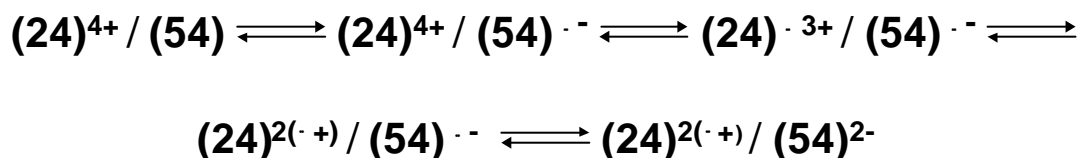
Im Falle der Mischungen der halboffenen Wirtverbindungen mit **(53)** läßt sich analog argumentieren. Allein bei den mit para- und meta-Spacern verknüpften Wirtverbindungen treten veränderte Cyclovoltammogramme auf und es kommt, zumindestens im Falle der Mischung **(25)** / **(53)** deutlich sichtbar, zu einer Intensitätsabnahme der Pimerisationsbande. Bei den mit ortho-Spacern verknüpften Wirtverbindungen treten keine Veränderungen der Cyclovoltammogramme auf. Es liegt deshalb nahe, ähnlich wie bei den Mischungen aus cyclischen Wirtverbindungen mit **(53)**, als Ursache für diese Effekte einen Einlagerungskomplex anzunehmen. Das Gastmolekül wird dabei von den beiden 4,4'-Bipyridindiumuntereinheiten pinzettenartig umklammert.

### 3.3.9 o-Box-Diazapyr (24) / Chloranil (54)

Die Konzentrationen der folgenden Mischungskomponenten betragen  $0.54 \cdot 10^{-3}$  mol/l (6.42 mg/10 ml) o-Box-Diazapyr (24) und  $0.42 \cdot 10^{-3}$  mol/l (1.03 mg/10 ml) Chloranil (54) im Verhältnis (24) : (54) = 1 : 0.78, gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/ Dimethylsulfoxid.

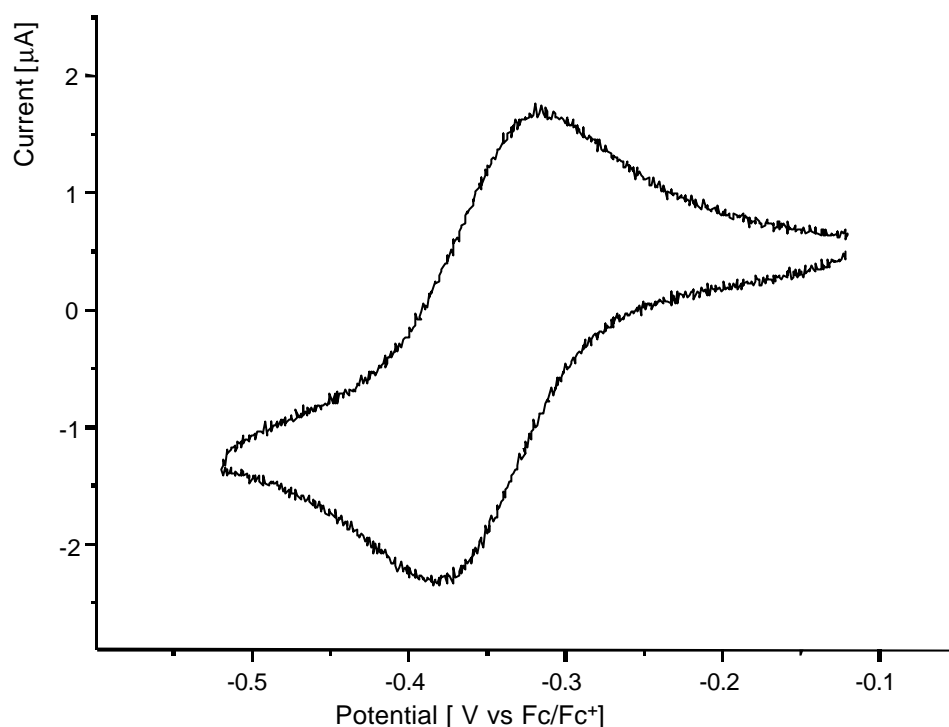
#### 3.3.9.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Abb. 168 zeigt das Cyclovoltammogramm des ersten Reduktionsschrittes der Mischung o-Box-Diazapyr (24) und Chloranil (54). Wie für Mischungen aus 4,4'-Bipyridindium enthaltende Wirtverbindungen und (53) kann man aufgrund der bekannten Reduktionspotentiale der einzeln gemessenen Verbindungen ein Schema der Reduktionsfolge aufstellen. Unter der Voraussetzung, daß keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auftreten, erhält man folgenden Ablauf:



**Abbildung 167.** Reduktionsschema der Mischung (24) / (54) aufgrund der Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.

Abb. 168 enthält das Cyclovoltammogramm des Potentialbereiches des ersten Reduktionsschrittes. Es handelt sich um ein elektrochemisch reversibles Signal. Es scheint sich demnach um die Reduktion von (54) zum Radikalanion zu handeln.



**Abbildung 168.** Cyclovoltammogramm von *o*-Box-Diazapyr (**24**) und Chloranil (**54**)  
 Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**24**),  $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**54**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

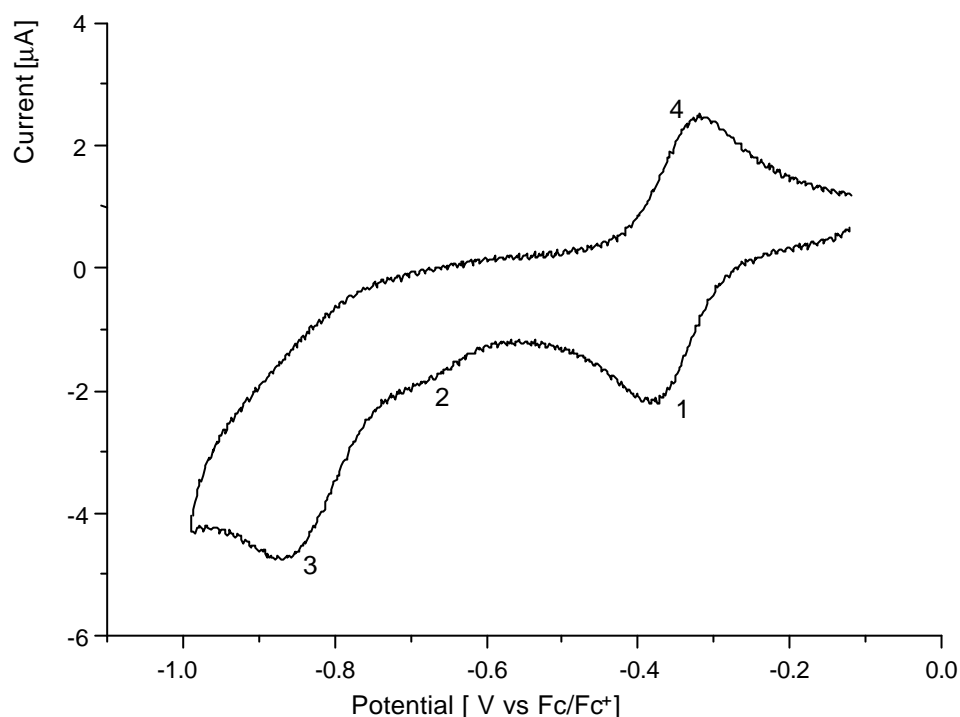
	$E_{1/2}^I$
<b>(24) / (54)</b>	-0.35

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$
<b>(54)</b>	-0.35	-1.17
<b>(24)</b>	-0.66	-0.78

**Tabelle 28.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung **(24)** / **(54)**. Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Erweitert man den Potentialmeßbereich auf die nächsten beiden Reduktionsschritte, die im Reduktionsschema in Abb. 167 der Reduktion von **(24)** zum Radikaltrikation und zum Bisradikalkation entsprechen, erhält man das Cyclovoltammogramm in Abb. 169, das ebenfalls die Signale des ersten Reduktionsschrittes (Peak 1 und 4) enthält und bei etwa -0.65 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> eine Schulter 2, die dem ersten Reduktionsschritt des **(24)** zum

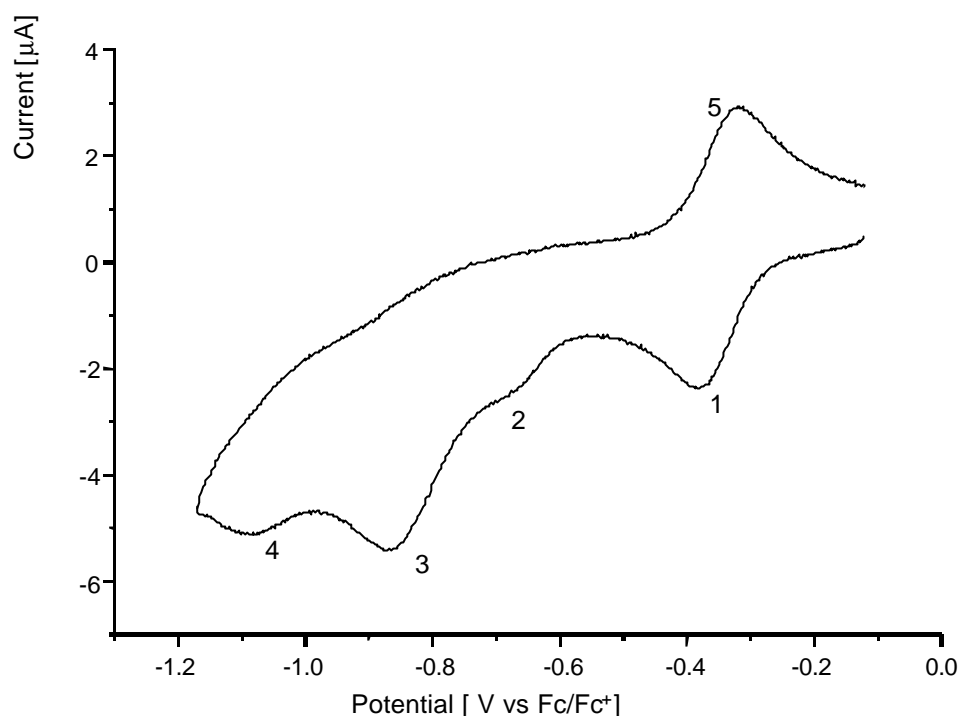
Radikaltrikation entsprechen könnte. Im Gegensatz zum Cyclovoltammogramm der Einzelverbindung **(24)** besitzt dieses Signal 2 jedoch keinen Rückoxidationspeak. Außerdem ist Reduktionspeak 3 bei etwa  $-0.95\text{ V vs Fc/Fc}^+$  zu erkennen, der ebenfalls keinen Rückoxidationspeak aufweist. Fehlende Rückoxidationspeaks weisen auf elektrochemische Irreversibilität hin.



**Abbildung 169.** Cyclovoltammogramm von *o*-Box-Diazapyr (**24**) und Chloranil (**54**)  
 Scanrate  $10\text{ mV/s}$ ;  $c = 0.54 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$  (**24**),  $c = 0.42 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$  (**54**)  
 ( $0.1\text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).

Scannt man den Potentialbereich bis  $-1.2\text{ V vs Fc/Fc}^+$ , daß heißt einschließlich dem Potentialbereich des zweiten Reduktionspotentials von **(54)**, so erhält man das Cyclovoltammogramm in Abb. 170. Auch hier ist die vierte Reduktion irreversibel. Die Irreversibilität der Reduktionen ist unabhängig von der Scangeschwindigkeit, daß heißt, es kann nicht ausgeschlossen werden, daß reduzierte Spezies von **(24)** und **(54)** chemische Folgereaktionen eingehen. Man sollte aber auch in Betracht ziehen, daß reduzierte Spezies miteinander wechselwirken und sich auf der Elektrode niederschlagen. Während der Rückoxidation löst sich die Elektrodenbelegung langsam auf und wird oxidiert. Spektroelektrochemische Untersuchungen können hierzu im Folgenden weiteren Aufschluß geben.





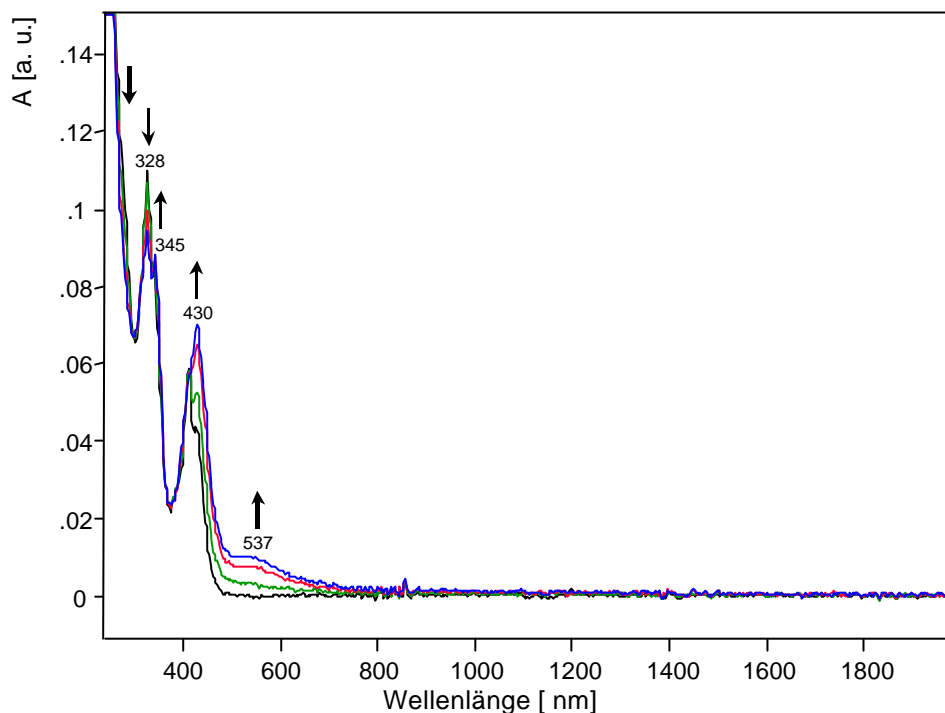
**Abbildung 170.** Cyclovoltammogramm von *o*-Box-Diazapyr (**24**) und Chloranil (**54**)  
 Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.54 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**24**),  $c = 0.42 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**54**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Die folgenden spektroelektrochemische Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Mischung über den gesamten Zyklus reversibel reduzierbar ist.

### 3.3.9.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Abb. 171 stellt die Spektren dar, die im Potentialbereich des ersten Reduktionspeaks (Abb. 170) erhalten werden. Die spektralen Änderungen (Intensitätsabnahme der Absorptionskante des Lösemittels sowie des Peaks um 328 nm) im kurzwelligen Bereich dieser Spektren sind gering, so daß die Art der reduzierten Spezies nicht identifizierbar ist. Ein Vergleich mit den sich anschließenden spektroelektrochemischen Untersuchungen des folgenden Reduktionspeaks (Abb. 170) sowie den spektroelektrochemischen Untersuchungen der Einzelverbindungen ergibt, daß die Reduktion von neutralem zum Radikalanion (**54**) im Potentialbereich des ersten Reduktionspeaks erfolgt sein muß. Die Banden des radikal-anionischen (**54**) sind von denen des tetrakationischen (**24**) überdeckt. Die anwachsende Bande bei 430 nm ist

eine Überlagerung der langwelligsten Bande des Radikalanions (**54**) mit der des Tetrakations (**24**). Die Schulter bei 537 nm in Abb. 171 gehört weder zum Spektrum des radikal-anionischen Chloranils (**54**) noch zu dem des tetrakationischen (**24**). Es könnte sich um eine Charge-Transfer-Bande aus der Wechselwirkung zwischen (**54**)<sup>•-</sup> und (**24**)<sup>4+</sup> handeln.

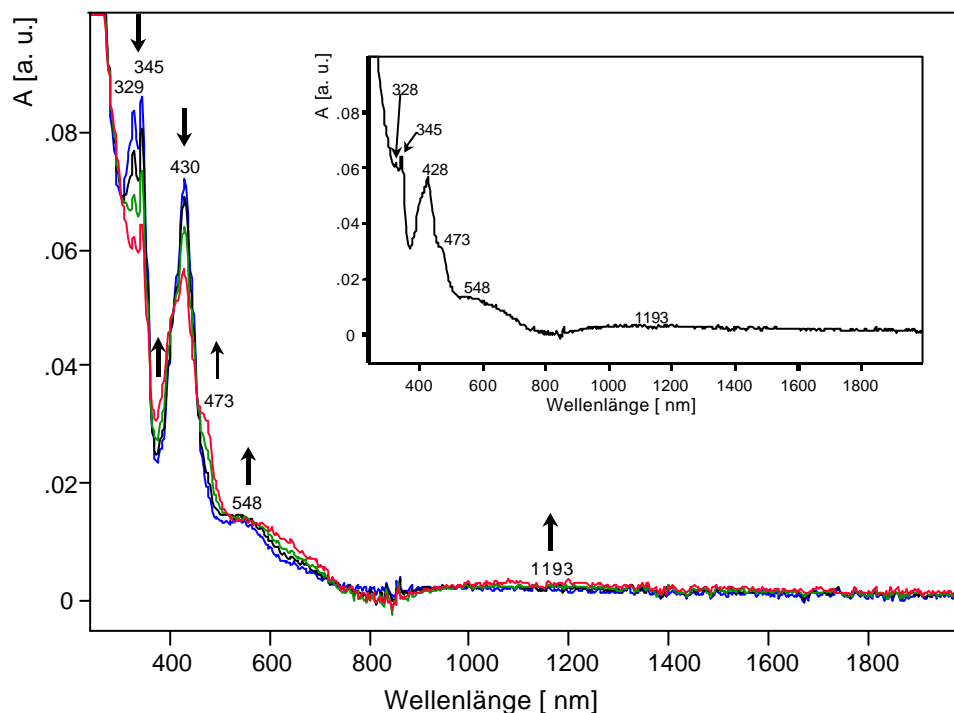


**Abbildung 171.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *o*-Box-Diazapyr (**24**) ( $c = 0.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

Abb. 172 zeigt die spektroelektrochemische Untersuchung des Potentialbereiches der Schulter 2 und des Peaks 3 (Abb. 170). Die Zuordnung der Banden bereitet Schwierigkeiten. Es handelt sich wahrscheinlich um die Reduktion von radikal-anionischem (**54**) zum Dianion und von tetrakationischem (**24**) zum Radikaltrikation, kann aber wegen gegenseitiger Überlagerung der Banden nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Intensitäten der Banden bei 430 nm und 345 nm bzw. 329 nm nehmen ab. Das Inset in Abb. 172 zeigt den Endzustand der Reduktion im Potentialbereich des Peaks 3. Die abnehmende Intensität der Bande bei 430 nm kann durch Reduktion von radikal-anionischem (**54**) zum Dianion verursacht werden. Da aber die für das Dianion (**54**) typische Bande bei 355 nm von der Bande bei 430 nm

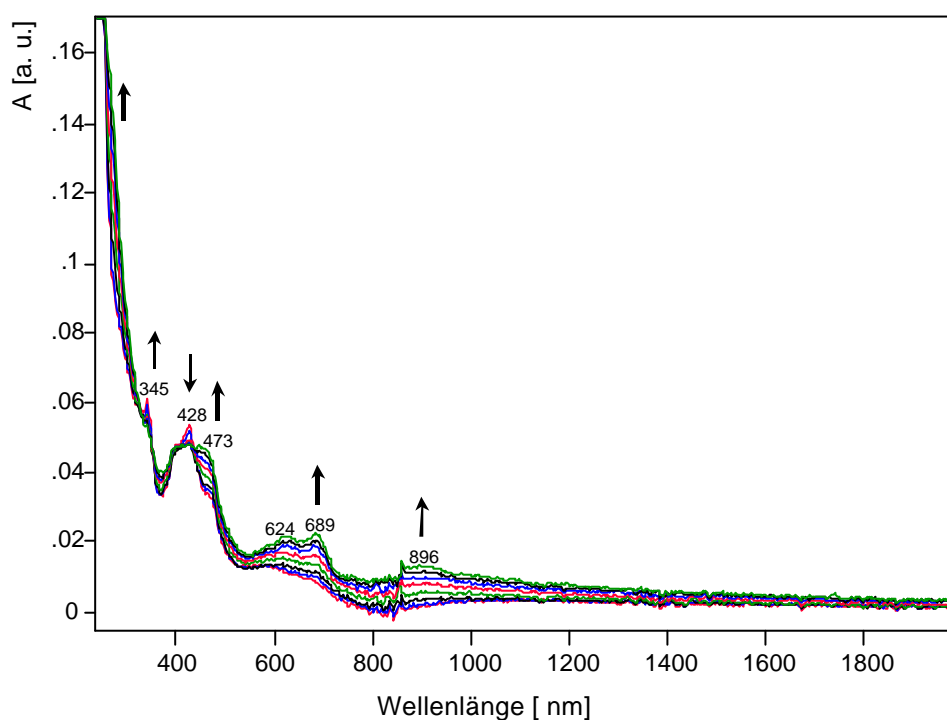
überdeckt ist, ist nicht zweifelsfrei klar, ob das radikal-anionische (**54**) zum Dianion reduziert wird. Der Anstieg der linken Flanke der Bande bei 430 nm kann als Indiz für Entstehung der Bande bei 355 nm angenommen werden. Gleichzeitig nimmt jedoch auch die Intensität des Peaks bei 329 nm ab. Dieser Peak gehört zum Spektrum des tetrakationischen (**24**). Die abnehmende Intensität der Bande bei 430 nm kann auch durch Reduktion von tetrakationischem (**24**) zum Radikaltrikation verursacht werden. Es fehlen aber die für das Radikaltrikation (**24**) typischen Banden zwischen 500 nm und 800 nm sowie die langwellige Charge-Transfer-Bande bei 1563 nm. Falls tatsächlich (**24**) zum Radikaltrikation reduziert wird, könnte für das Fehlen der typischen Banden eine chemische Reaktion des Radikaltrikations (**24**) mit dem Radikal-anion (**54**) in Frage kommen.

Statt der typischen Banden für radikaltrikationisches (**24**) treten zusätzlich Banden bei 1193 nm und 548 nm sowie eine Schulter in der rechten Flanke der Bande bei 430 nm auf. Die beiden zusätzlichen Banden sowie die Schulter lassen sich keinem Spektrum der jeweiligen Spezies von (**24**) und (**54**) zuordnen.



**Abbildung 172.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und von tetrakationischem zum radikaltrikationischen *o*-Box-Diazapyr (**24**) ( $c = 0.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

Die spektroelektrochemischen Meßergebnisse des Reduktionsignals 4 sind in Abb. 173 dargestellt. Sie zeigen die Reduktion von radikaltrikationischem **(24)** zum Bisradikalkation. Es treten alle für das Bisradikalkation **(24)** typischen Banden auf. Die für Bisradikalkation **(24)** typischen Banden zwischen 600 nm und 1000 nm treten nicht in gleichem Maße deutlich hervor wie bei der bisradikalkationischen Einzelverbindung **(24)** (Abb. 90). Die Intensitäten der Banden des Bisradikalkations **(24)** sind im Vergleich zur Einzelmessung des **(24)** trotz höherer Konzentration um mehr als die Hälfte verringert.

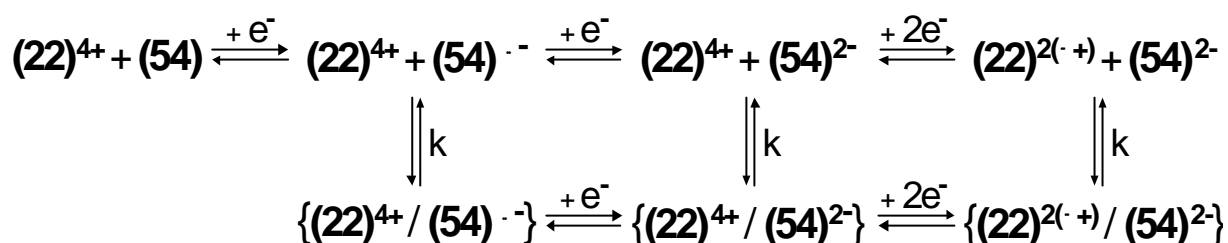


**Abbildung 173.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikaltrikationischem zum bisradikalkationischen *o*-Box-Diazapyr **(24)** ( $c = 0.54 \cdot 10^{-3}$  mol/l) in der Mischung mit Chloranil **(54)** ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3}$  mol/l) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

### 3.3.9.3 Diskussion

Den spektroelektrochemischen Messungen läßt sich entnehmen, daß zwischen dem radikal-anionischen **(54)** und dem tetrakationischen **(24)** Wechselwirkungen bestehen. Aufgrund der an den einzelnen Verbindungen gemessenen Reduktionspotentiale sollte die Reduktion von radikal-anionischem **(54)** zum Dianion erst nach der Reduktion von

tetrakationischem **(24)** zum Bisradikalkation ablaufen. Infolge der Wechselwirkung zwischen radikal-anionischem **(54)** und tetrakationischem **(24)** wird aber das radikal-anionische **(54)** bereits bei einem positiveren Wert reduziert, während das zweite Reduktionspotential von **(24)** zu einem negativeren Potential verschoben wird. Die spektroelektrochemischen Untersuchungen zeigen außerdem, daß die Reduktionspotentiale der ersten Reduktion von **(24)** zum Radikaltrikation und das zweite Reduktionspotential von **(54)** sehr nahe beieinander liegen müssen. Das folgende Reduktionsschema (Abb. 174) gibt den beschriebenen, möglichen Reduktionsverlauf wieder.



**Abbildung 174.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischung **(24)** und **(54)**. Der Schrägstrich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkungen zwischen **(24)** und **(54)** andeuten.

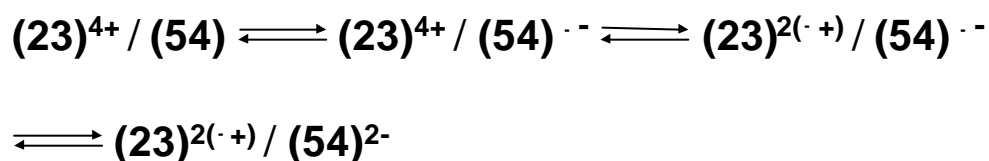
Da die Cyclovoltammogramme (Abb. 169 und 170) bis auf den ersten Reduktionsschritt nur irreversible Reduktionen anzeigen, lassen sich keine Reduktionspotentiale bestimmen und deshalb auch keine Abschätzung der Größenordnungen der Wechselwirkungen durch Vergleich mit den Reduktionspotentialen der Einzelverbindungen angeben.

### 3.3.10 m-Box-Diazapyr (23) / Chloranil (54)

Die Konzentrationen der folgenden Mischungskomponenten betragen  $0.26 \cdot 10^{-3}$  mol/l (3.06 mg/10 ml) m-Box-Diazapyr (23) und  $0.48 \cdot 10^{-3}$  mol/l (1.19 mg/10 ml) Chloranil (54), gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/ Dimethylsulfoxid. Das molare Verhältnis von (23) zu (54) beträgt etwa 1 zu 1.9.

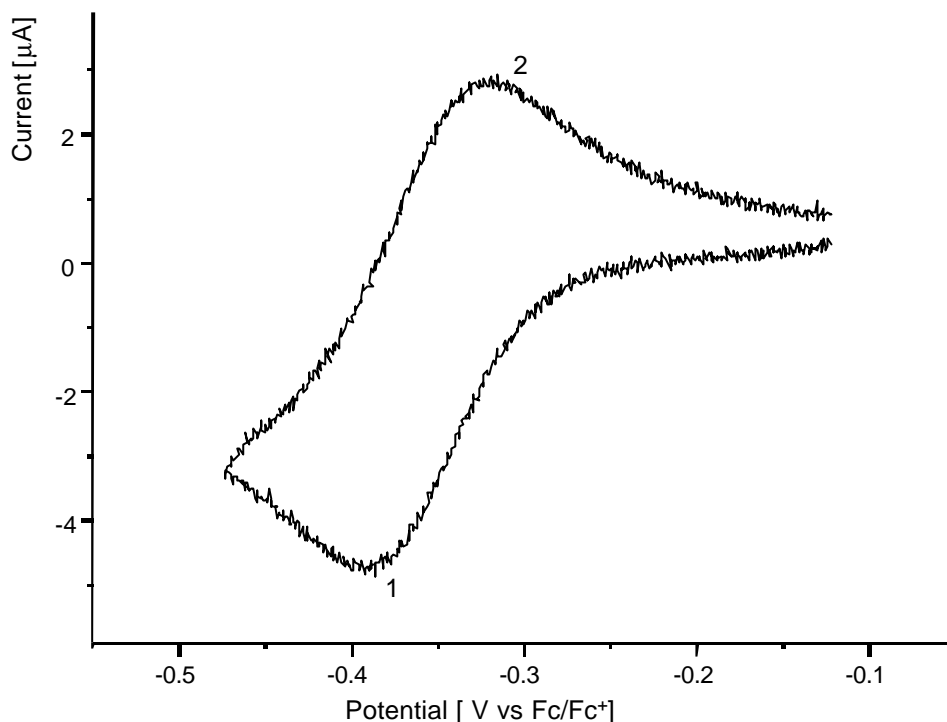
#### 3.3.10.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Wie bei vorhergehender Mischung (23)/(54) kann man aufgrund der bekannten Reduktionspotentiale der einzeln gemessenen Verbindungen ein Schema der Reduktionsfolge aufstellen. Für diese Mischung erhält man folgendes Schema unter der Voraussetzung, daß keine Wechselwirkungen zwischen (23) und (54) auftreten:



**Abbildung 175.** Reduktionsschema der Mischung (23) / (54) aufgrund der Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.

Abb. 176 enthält den cyclovoltammetrischen Scan des Potentialbereiches des ersten Reduktionspeaks. Es handelt sich um eine elektrochemisch reversible Reduktion, wobei es sich um die Reduktion von (54) zum Radikalanion zu handeln scheint, wie das nahezu gleiche Reduktionspotential von (54) in Mischung und als einzeln untersuchte Verbindung vermuten läßt.



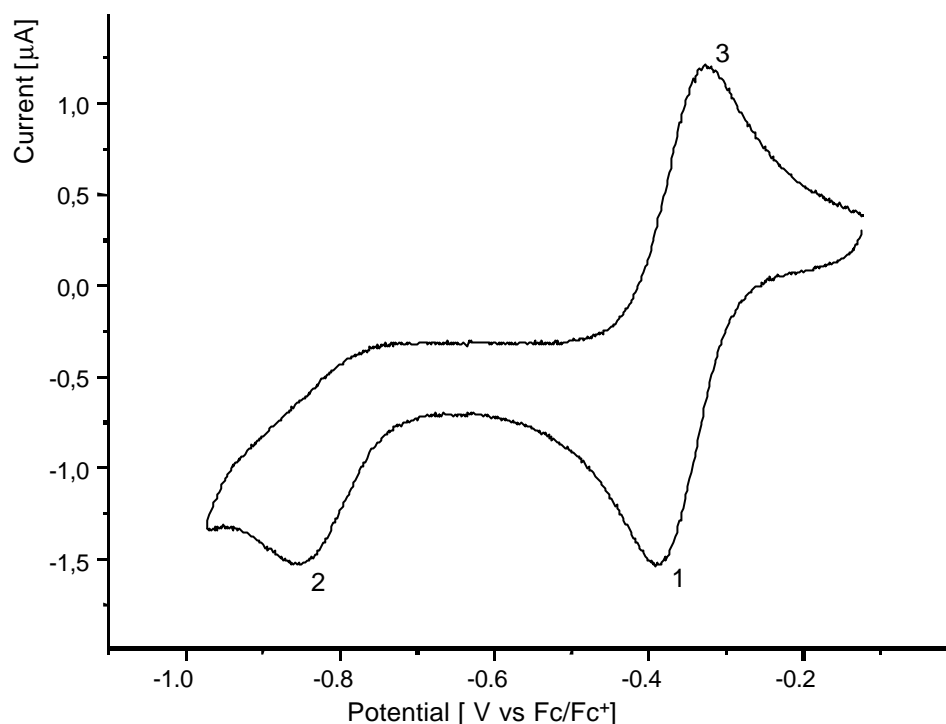
**Abbildung 176.** Cyclovoltammogramm von *m*-Box-Diazapyr (**23**) und Chloranil (**54**)  
 Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**23**),  $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**54**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

	$E_{1/2}^I$
<b>(23) / (54)</b>	-0.36

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$
<b>(54)</b>	-0.35	-1.17
<b>(23)</b>	-0.93*	-

**Tabelle 29.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung **(23)** / **(54)**. Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen.  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid). \*  $E_{1/2}^{I,II}$

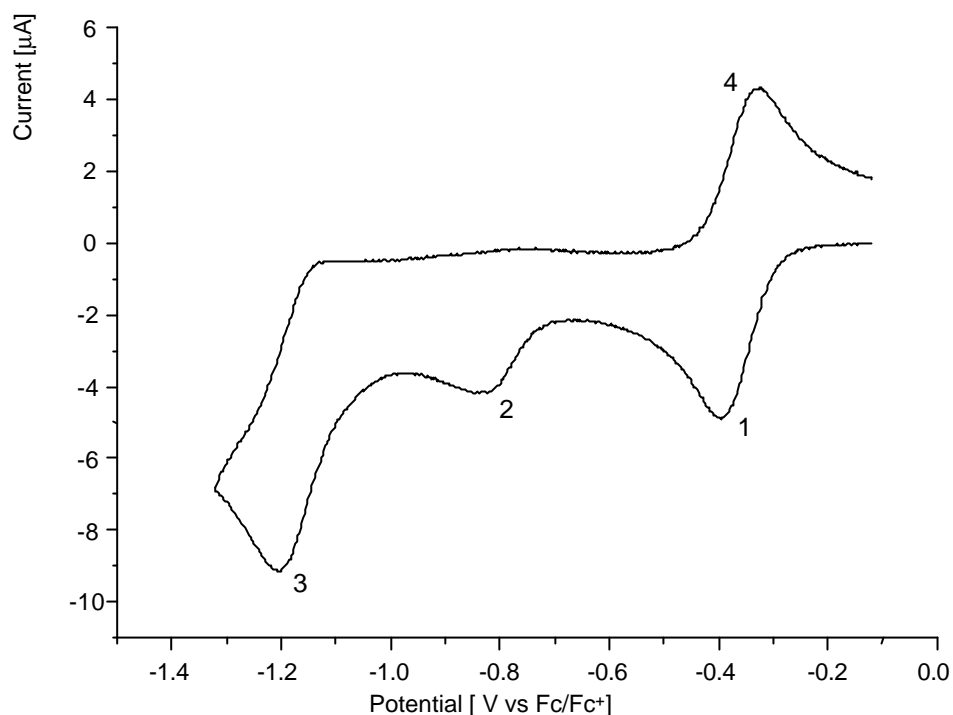
Erweitert man den Potentialmeßbereich auf den nächsten Reduktionsschritt, erhält man das Cyclovoltammogramm in Abb. 177. Das zweite Reduktionssignal weist keinen Rückoxidationspeak auf. Deshalb muß man von einer irreversiblen Reduktion ausgehen.



**Abbildung 177.** Cyclovoltammogramm von *m*-Box-Diazapyr (**23**) und Chloranil (**54**)  
 Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**23**),  $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (**54**)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Scannt man den Potentialbereich bis einschließlich des dritten Reduktionsschrittes, so erhält man das Cyclovoltammogramm in Abb. 178. Auch hier ist die dritte Reduktion irreversibel. Ihre Irreversibilität ist unabhängig von der Scangeschwindigkeit, daß heißt, es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die reduzierten Spezies (**23**) und (**54**) chemische Folgereaktionen eingehen. Ein Niederschlag von miteinander wechselwirkenden Spezies sollte man auch in Betracht ziehen. Diese Elektrodenbelegung löst sich während der Rückoxidation auf. Die Spektroelektrochemie dieser Mischung kann hier weiteren Aufschluß geben.



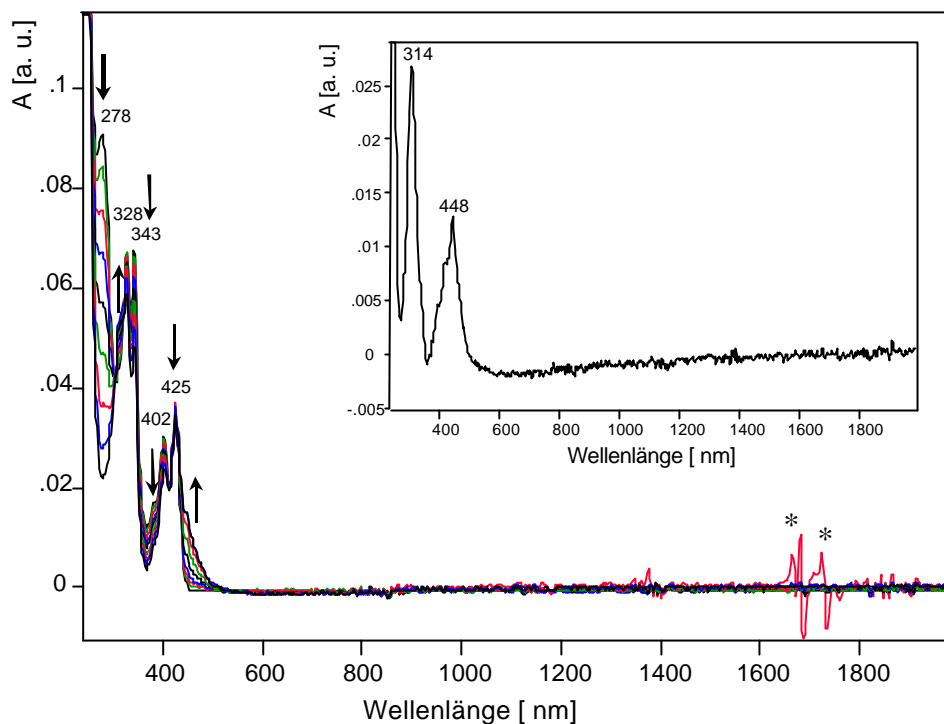


**Abbildung 178.** *Cyclovoltammogramm von m-Box-Diazapyr (23) und Chloranil (54)*  
 Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (23),  $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (54)  
 (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen zeigen, daß die Mischung über den gesamten cyclovoltammetrischen Zyklus reversibel reduzierbar ist.

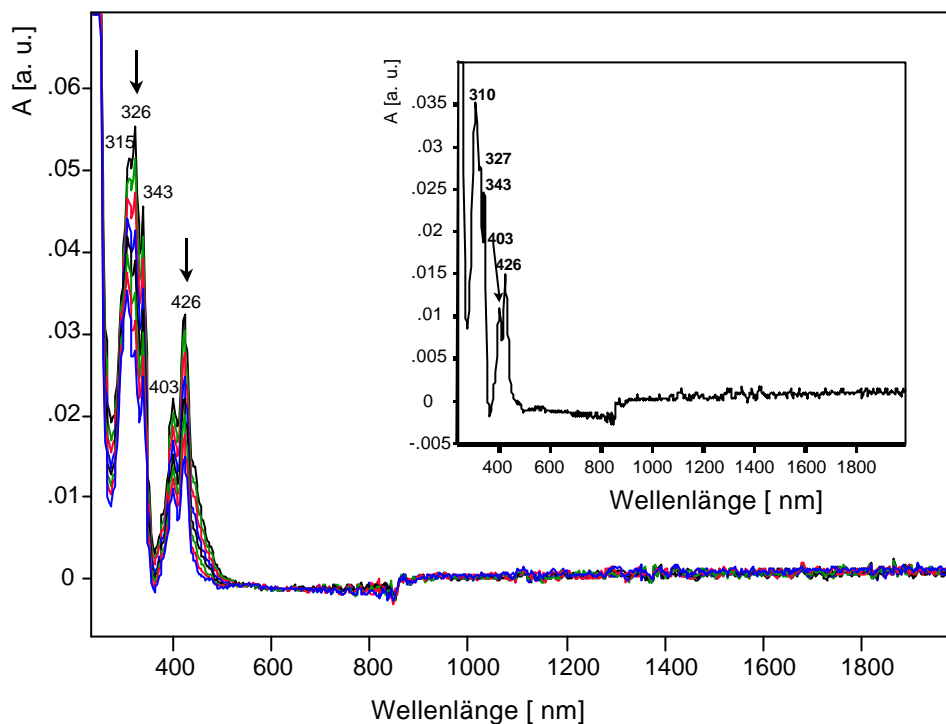
### 3.3.10.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Abb. 179 enthält die Spektren im Potentialbereich des ersten Peaks (Abb. 178). Zunächst läuft die Reduktion von neutralem (54) zum Radikalanion ab. Dies läßt sich aus der Abnahme der Intensität der Bande bei 278 nm folgern, die zum neutralen (54) gehört. Die Banden des radikalanionischen (54) selbst lassen sich nur indirekt erkennen, da sie von den Banden des tetrakationischen (23) überdeckt sind. Durch Differenzspektroskopie lassen sich jedoch die Banden des radikalanionischen (54) identifizieren (Inset Abb. 179). Die Signale (\*) zwischen 1600 nm und 2000 nm sind Artefakte, die der Detektor des Spektrophotometers verursacht.



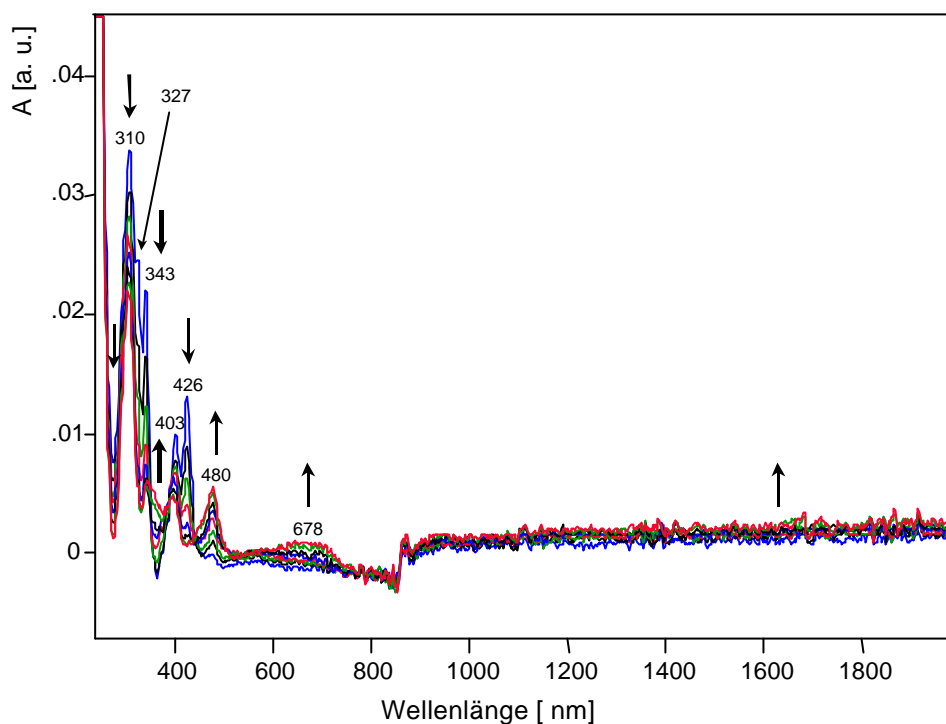
**Abbildung 179.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *m*-Box-Diazapyr (**23**) ( $c = 0.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

Abb. 180 zeigt die Spektren, die im Potentialbereich des Peak 2 (Abb. 178) erhalten werden. Die Intensitäten der Banden mit dem Hauptpeak bei 326 nm und 426 nm nehmen ab. Übrig bleibt das Spektrum, das im Inset der Abb. 180 zu sehen ist. Die langwellige Bande besitzt die typische Feinstruktur des Tetrakations (**23**). Deshalb muß die Abnahme der Intensitäten der beiden Banden auf die Reduktion von radikal-anionischem (**54**) zum Dianion zurückgeführt werden. Bestätigung dieser Interpretation erhält man durch Differenzspektroskopie, die die einzelne Bande des Dianions (**54**) bei 310 nm (Inset Abb. 180) zeigt.



**Abbildung 180.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *m*-Box-Diazapyr (**23**) ( $c = 0.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

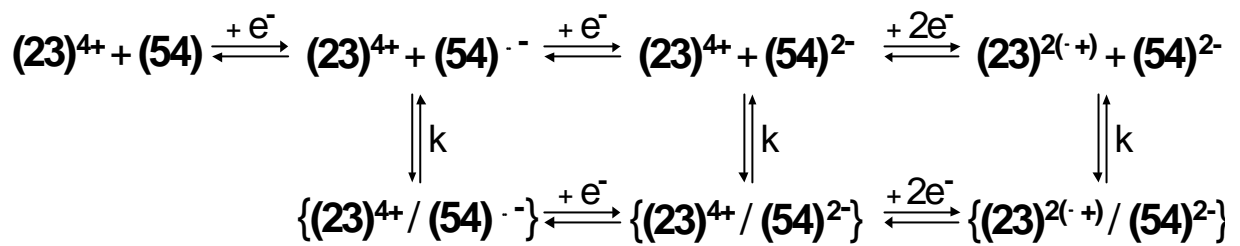
Die spektroelektrochemischen Messungen im Bereich des Reduktionspeaks 3 (Abb. 178) sind in Abb. 181 aufgeführt. Es handelt sich um die Reduktion des tetrakationischen (**23**) zum Bisradikalkation, denn die Banden des tetrakationischen (**23**) bei 343 nm und 426 nm verschwinden und die Banden des Bisradikalkations (**23**) bei 480 nm und 678 nm tauchen auf. Vergleicht man jedoch die Intensitäten dieser beiden für das Bisradikalkation (**23**) typischen Banden mit denen des Spektrums des einzeln untersuchten (**23**), so ist die Intensität trotz der höheren Konzentration in der Mischung zu niedrig. Bei genauer Analyse der Abb. 181 zeigt sich besonders oberhalb von 860 nm deutlich ein Anheben der Basislinie. Dieser Effekt tritt in Zusammenhang mit Elektrodenbelegung auf.



**Abbildung 181.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen *m*-Box-Diazapyr (**23**) ( $c = 0.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit Chloranil (**54**) ( $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .

### 3.3.10.3 Diskussion

Aus den spektroelektrochemischen Messungen lässt sich ableiten, daß die Reduktion von radikal-anionischem (**54**) zum Dianion bereits vor der Reduktion von Tetrakation (**23**) zum Bisradikalkation erfolgt. Dies widerspricht dem Reduktionsschema in Abb. 175. Die Verschiebungen der Reduktionspotentiale ist ein Indiz für eine Wechselwirkung zwischen dem radikal-anionischen (**54**) und dem Tetrakation (**23**). Deshalb wird das zweite Reduktionspotential von (**54**) zu einem positiveren und das erste von (**23**) zu einem negativeren Wert verschoben.



**Abbildung 182.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischung (23) und (54). Der Schräg-strich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkungen zwischen (23) und (54) andeuten.

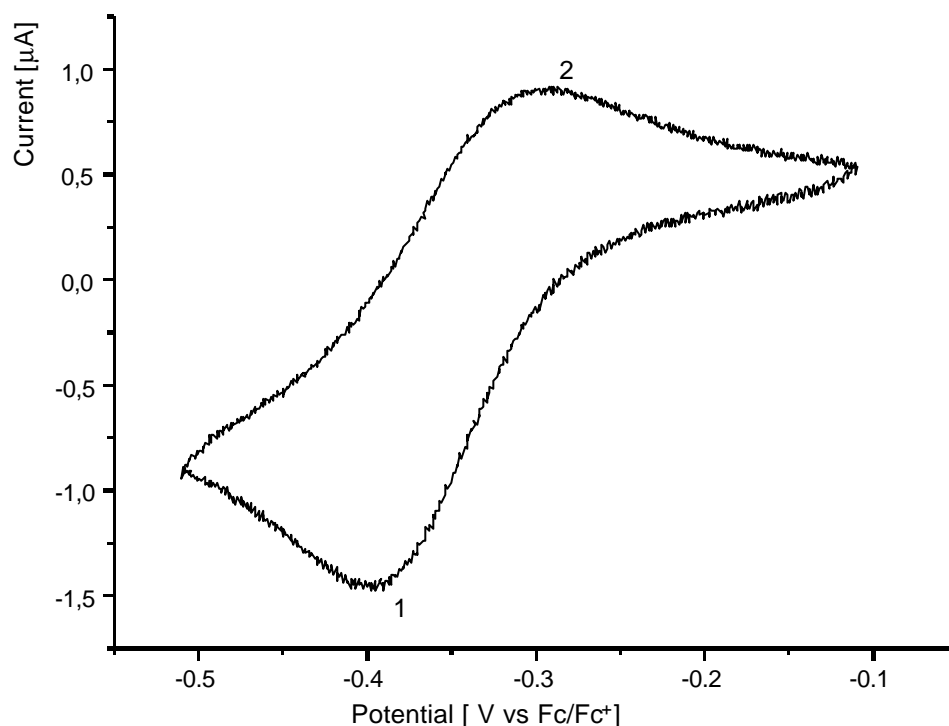
Aber aufgrund der irreversiblen Reduktionen lassen sich keine Reduktionspotentiale bestimmen und durch Vergleich mit den Potentialen der Einzelverbindungen die Größenordnung der Wechselwirkung abschätzen.

### 3.3.11 p-Box-Diazapyr (**22**) / Chloranil (**54**)

Die Konzentrationen der folgenden Mischungskomponenten betragen  $0.48 \cdot 10^{-3}$  mol/l (5.73 mg/10 ml) p-Box-Diazapyr (**22**) und  $0.54 \cdot 10^{-3}$  mol/l (1.33 mg/10 ml) Chloranil (**54**) im Verhältnis (**22**) : (**54**) = 1 : 1.13, gelöst in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

#### 3.3.11.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Abb. 183 zeigt das Cyclovoltammogramm der Mischung p-Box-Diazapyr (**22**) und Chloranil (**54**) im Potentialbereich des ersten Reduktionsschrittes, den man aufgrund der Reduktionspotentiale der einzeln untersuchten Verbindungen (Tab. 30) im untersuchten Bereich erwarten kann. Es handelt sich um eine reversible Reduktion, wobei es sich ähnlich wie bei den vorherigen Mischungen um die Reduktion von (**54**) zum Radikalanion zu handeln.



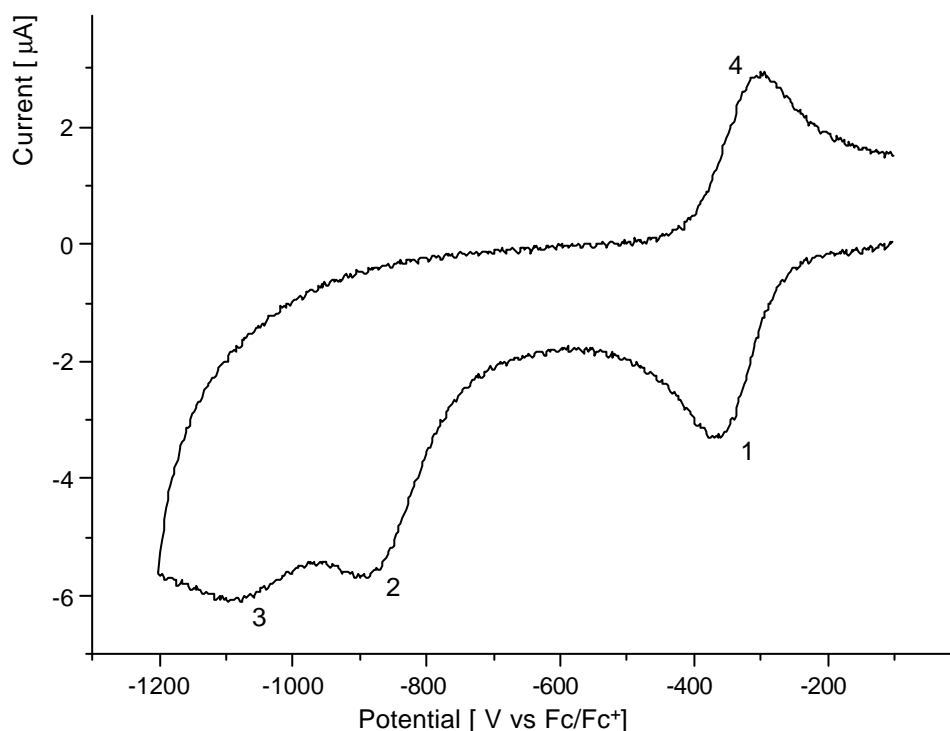
**Abbildung 183.** Cyclovoltammogramm von p-Box-Diazapyr (**22**) und Chloranil (**54**)  
Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.48 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**22**),  $c = 0.54 \cdot 10^{-3}$  mol/l (**54**)  
(0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

	$E_{1/2}^I$
<b>(22) / (54)</b>	-0.33

	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$
<b>(54)</b>	-0.35	-1.17
<b>(22)</b>	-0.83*	-

**Tabelle 30.** Reduktionspotentiale (V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) der Mischung **(22)** / **(54)**. Darunter zum Vergleich die Reduktionspotentiale der Einzelverbindungen. (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid). \*  $E_{1/2}^{III}$

Dehnt man im Folgenden den Potentialmeßbereich sukzessiv um die Reduktionspotentialbereiche der einzeln untersuchten Verbindungen aus, erhält man ein ähnliches Bild wie bei den vorherigen Mischungen. Deshalb wird nur das Cyclovoltammogramm über den Potentialbereich einschließlich dem zweiten Reduktionspotential des **(54)** (Abb. 184) angezeigt.



**Abbildung 184.** Cyclovoltammogramm von *p*-Box-Diazapyr **(22)** und Chloranil **(54)**. Scanrate 10 mV/s;  $c = 0.48 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(22)**,  $c = 0.54 \cdot 10^{-3}$  mol/l **(54)** (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Man erkennt die Signale des ersten Reduktionsschrittes (Peak 1 und 4). Den beiden folgenden Reduktionspeaks fehlen die entsprechenden Rückoxidationspeaks, so daß die Reduktionsschritte 2 und 3 irreversibel sind.

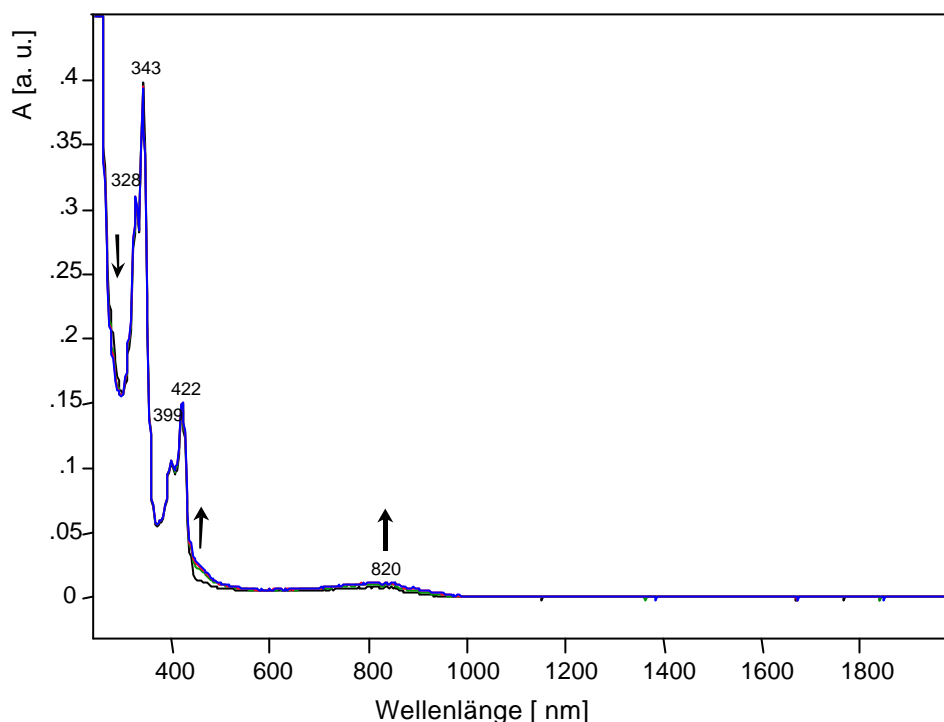
Die spektroelektrochemischen Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Mischung über den gesamten cyclovoltammetrischen Zyklus reversibel reduzierbar ist.

### 3.3.11.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Abb. 185 stellt die Spektren dar, die im Potentialbereich der ersten Reduktion (Abb. 184) erhalten werden. Unterhalb von 500 nm liegen im wesentlichen die für das Tetrakation **(22)** typischen Banden mit dem jeweiligen Hauptpeak bei 343 nm und 422 nm. Die spektralen Änderungen im kurzwelligen Bereich (< 310 nm) dieser Spektren sind so gering, daß die Art der reduzierten Spezies nicht identifizierbar ist. Aber ein Vergleich mit den übrigen spektroelektrochemischen Meßergebnissen der Mischung und denen der Einzelverbindungen ergibt, daß es sich um die Reduktion des **(54)** zum Radikalanion handeln muß. Die Banden des radikal-anionischen **(54)** sind von denen des tetrakationischen **(22)** bei 343 nm und 422 nm überdeckt. Indirekt kann man aus der Abnahme der Intensität der Flanke der Absorptionskante des Lösemittels bei etwa 300 nm und der Entstehung der kleinen Schulter bei etwa 450 nm auf die Reduktion von **(54)** schließen. Denn unter der Absorptionskante liegt die Absorptionsbande des neutralen **(54)**, die Schulter bei etwa 450 nm rührt von der im Vergleich zur Absorptionsbande des tetrakationischen **(22)** breiteren langwelligen Bande des Radikalanions **(54)** her.

Außerdem taucht bei 820 nm in der Spektrenschar eine strukturlose Bande geringer Intensität auf, die nicht zu den Spektren der Einzelverbindungen gehört. Es könnte sich um eine Charge-Transfer-Bande eines Komplexes aus radikal-anionischem **(54)** und tetrakationischem **(22)** handeln.

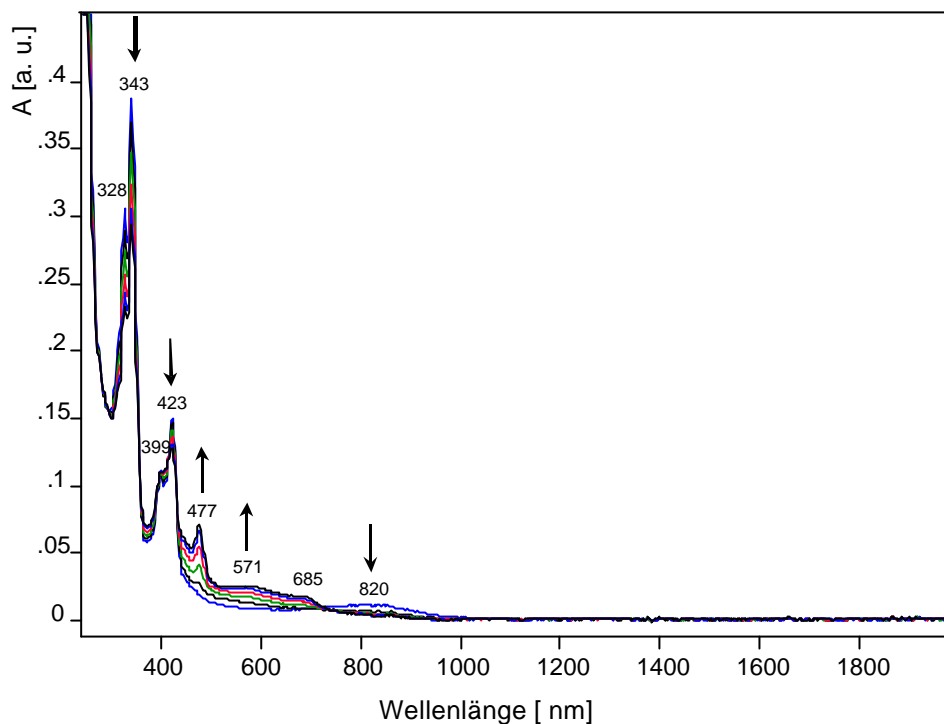




**Abbildung 185.** Spektroelektrochemische Reduktion von neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *p*-Box-Diazapyr (**22**) ( $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

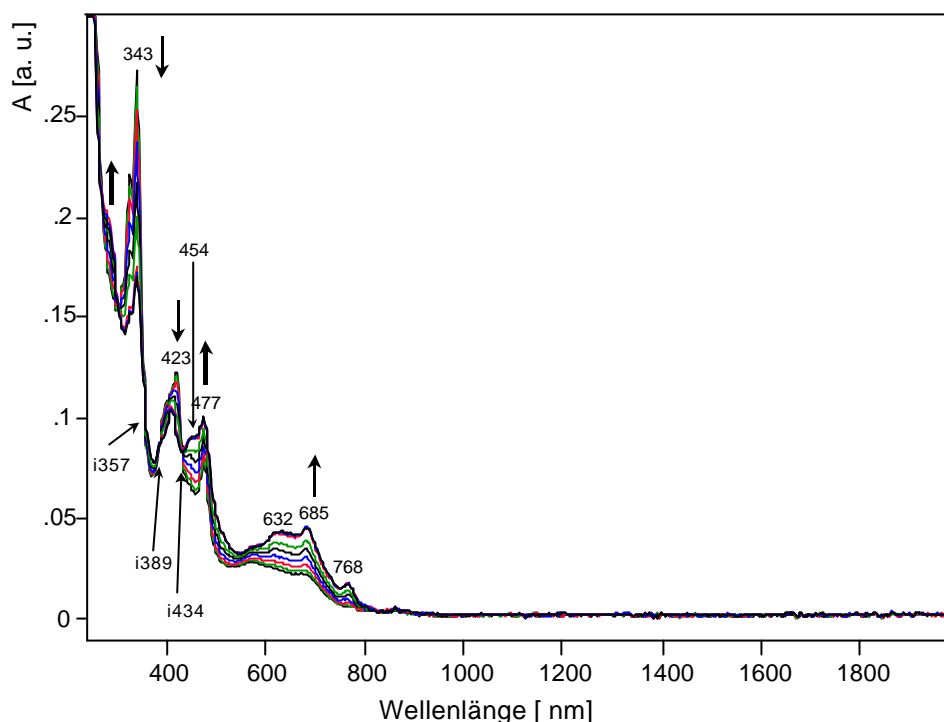
Die spektroelektrochemischen Messungen im Bereich des Reduktionspeaks 2 (Abb. 184) enthält Abb. 186. Die Intensitäten der Banden des tetrakationischen (**22**) bei 343 nm und 423 nm nehmen ab, verschwinden aber nicht. Das bedeutet, daß es sich nicht um die Reduktion von tetrakationischem (**22**) zum Bisradikalkation handelt. Es kann sich deshalb nur um die Reduktion von radikal-anionischem (**54**) zum Dianion handeln. Gleichzeitig verschwindet die Charge-Transfer-Bande bei 820 nm.

Im Laufe der Reduktion entstehen zusätzliche Banden, die weder zum Spektrum des Tetrakations (**22**) noch zum Dianion (**54**) gehören. Es handelt sich um die schmale Bande bei 477 nm und einer breiten, flachen Bande mit  $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$  und einer Schulter bei 685 nm. Bei der breiten, flachen Bande könnte es sich wiederum um eine Charge-Transfer-Bande handeln.



**Abbildung 186.** Spektroelektrochemische Reduktion von radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *p*-Box-Diazapyr (**22**) ( $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

Die Spektren, die im Potentialbereich des Peak 3 (Abb. 184) aufgenommen wurden, lassen sich in Abb. 187 auf die Reduktion von tetrakationischem (**22**) zum Bisradikalkation zurückführen. Die Banden bei 343 nm und 423 nm verschwinden und es erscheinen die für das Bisradikalkation (**22**) typische Bande bei 454 nm und die breite Bande zwischen 550 nm und 800 nm mit den drei Peaks bei 632 nm, 685 nm und 768 nm.



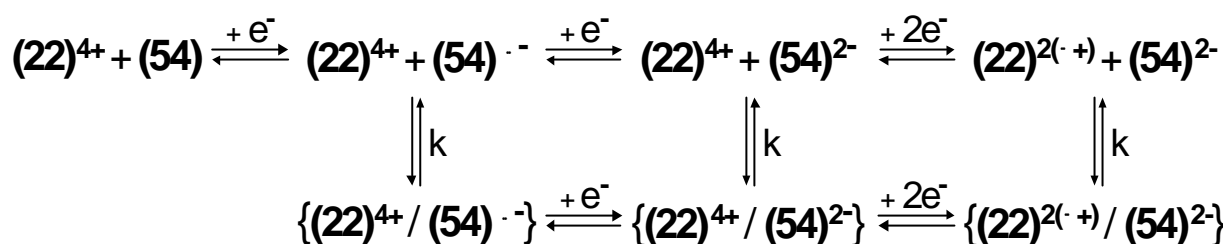
**Abbildung 187.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen (**22**) ( $c = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit Chloranil (**54**) ( $c = 0.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

### 3.3.11.3 Diskussion

Aus den spektroelektrochemischen Messungen folgt, daß sowohl das radikal-anionische als auch das dianionische (**54**) mit dem Tetrakation (**22**) in Wechselwirkung tritt. In dieser Mischung wird im Gegensatz zur theoretischen Abfolge, die der Mischung (**23**) / (**54**) Abb. 175 gleicht, zuerst (**54**) nacheinander zum Radikalanion und Dianion reduziert, bevor die Reduktion von tetrakationischem (**22**) zum Bisradikalkation einsetzt. Analog den vorherigen Mischungen lassen die Cyclovoltammogramme keine Reduktionspotentialbestimmungen zu, so daß auch keine Abschätzung der Größenordnungen der Wechselwirkungen möglich ist.

Anders als bei den vorherigen Mischungen kann man zusätzliche Banden in den Spektren erkennen. Bei den Banden kann es sich um Charge-Transfer-Banden handeln. Es könnte also ein Charge-Transfer-Komplex zwischen dem radikal-anionischen (**54**), dem dianionischen (**54**) und dem tetrakationischen (**22**) bestehen. Dagegen scheint

zwischen dem dianionischen **(54)** und dem bisradikalkationischen **(22)** keine Charge-Transfer-Wechselwirkung zu existieren, da keine typischen Charge-Transfer-Banden im Laufe der Reduktion von bisradikalkationischem **(22)** auftreten. Man kann aber eine schmale Bande bei 477 nm erkennen, die auf Wechselwirkungen zwischen dem dianionischen **(54)** und dem bisradikalkationischen **(22)** hindeutet. Das folgende Reduktionsschema (Abb. 188) gibt den beschriebenen, möglichen Reduktionsverlauf wieder.



**Abbildung 188.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischung **(22)** und **(54)**. Der Schrägstrich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkungen zwischen **(22)** und **(54)** andeuten.

### 3.3.12 2,7-Diazapyrendium enthaltende, halboffene Wirtverbindungen (28), (29), (30), (31), (32) bzw. (33) und der Gastverbindung (54)

Tab. 31 gibt die Konzentrationen der halboffenen Wirtverbindungen in Mischung mit der Gastverbindung Chloranil (54) an. Die in Klammern angeführten Einwaagen werden in 10 ml 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid gelöst.

Mischung	Konzentration (Wirt)	Konzentration (Gast)	Verhältnis
(28) / (54)	0.49·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.59 mg/10 ml)	0.61·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.51 mg/10 ml)	1:1.24
(29) / (54)	0.47·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.30 mg/10 ml)	0.52·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.27 mg/10 ml)	1:1.11
(30) / (54)	0.50·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.60 mg/10 ml)	0.76·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.88 mg/10 ml)	1:1.52
(31) / (54)	0.36·10 <sup>-3</sup> mol/l (4.59 mg/10 ml)	0.61·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.50 mg/10 ml)	1:1.69
(32) / (54)	0.42·10 <sup>-3</sup> mol/l (5.39 mg/10 ml)	0.58·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.43 mg/10 ml)	1:1.38
(33) / (54)	0.37·10 <sup>-3</sup> mol/l (4.70 mg/10 ml)	0.47·10 <sup>-3</sup> mol/l (1.16 mg/10 ml)	1:1.27

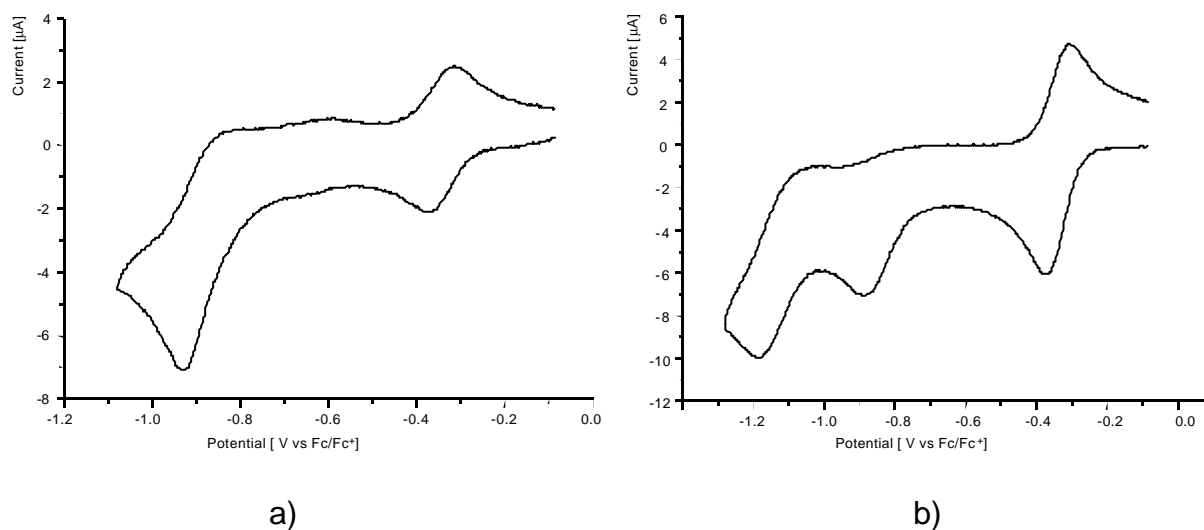
**Tabelle 31.** Einwaagen für Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen *p*-Pinz-Diazapyr-Me (28), *m*-Pinz-Diazapyr-Me (29), *o*-Pinz-Diazapyr-Me (30), *p*-Pinz-Diazapyr-Benz (31), *m*-Pinz-Diazapyr-Benz (32), *o*-Pinz-Diazapyr-Benz (33) und der Gastverbindung Chloranil (54).

#### 3.3.12.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

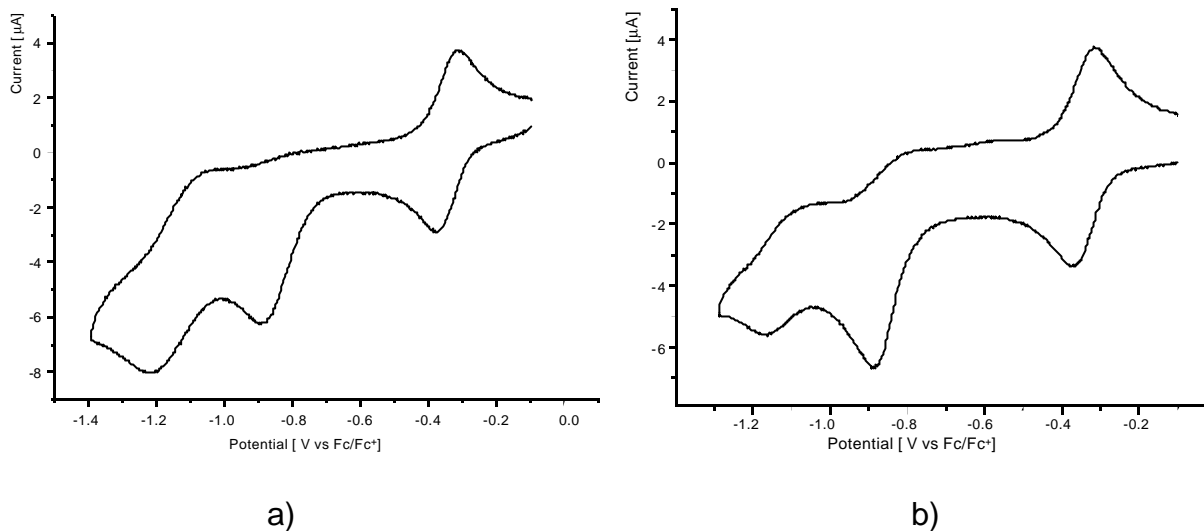
Die Cyclovoltammogramme über den gesamten Potentialbereich der Mischungen aus (28), (29), (30), (31), (32), (33) und (54) sind in den Abb. 189 a) und b), 190 a) und b) und 191 a) und b) dargestellt.

Oberflächlich betrachtet scheint die Struktur der Wirtverbindungen kaum Einfluß auf die Kurvenform der Cyclovoltammogramme zu haben. Man kann in allen Fällen zuerst eine reversible Reduktion mit einem Reduktionspotential von  $E_{1/2}^1 = -0.35 \text{ V vs Fc/Fc}^+$  erkennen. Zu den übrigen Reduktionspeaks fehlen die korrespondierenden Rückoxidationspeaks. Diese Reduktionsschritte verlaufen irreversibel und lassen deshalb keine Bestimmung der Halbstufenpotentiale zu. Bei genauerer Betrachtung fallen jedoch Unterschiede auf. Das Cyclovoltammogramm der Mischung (28) / (54) zeigt nur zwei Reduktionspeaks, da wahrscheinlich die Reduktionspotentiale der des

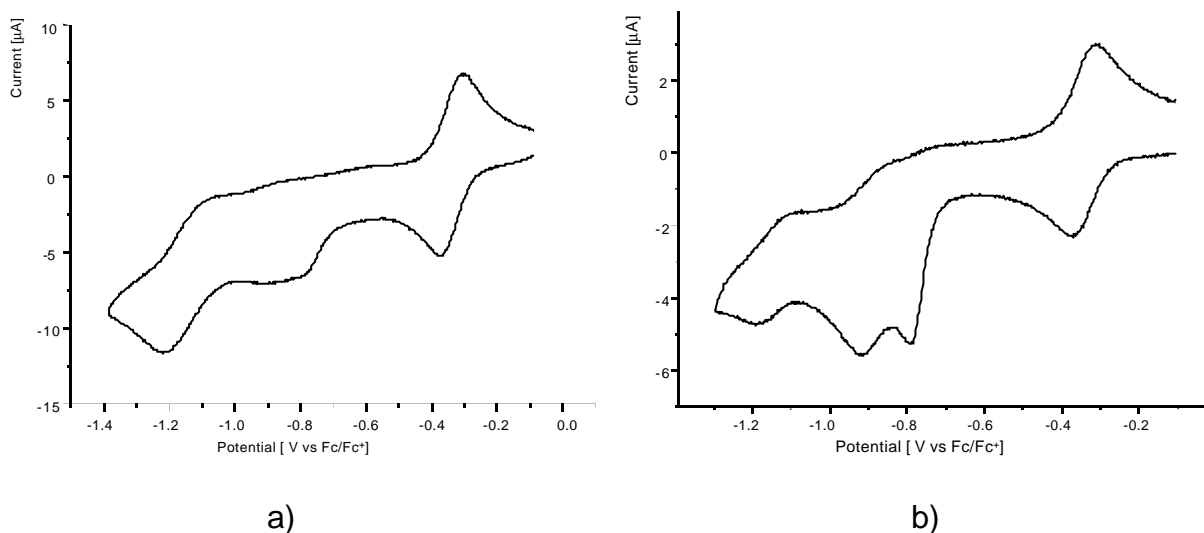
zweiten Reduktionsschrittes von **(54)** ( $E_{1/2}^{II} = -1.17 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ) und des ersten Reduktionsschrittes von **(28)** ( $E_{1/2}^I = -0.80 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ) zu einem einzigen Reduktionspeak bei etwa  $-1.00 \text{ V}$  (Abb. 189 a)) zusammenfallen. Der Peakstrom dieses Reduktionspeaks ist etwa doppelt so groß wie der des ersten, was auf die Reduktion von zwei Spezies am gleichen Potential hinweist. Die Mischungen aus **(29)**, **(31)** und **(32)** mit **(54)** besitzen drei Reduktionspeaks, wie man es erwarten würde. Das Cyclovoltammogramm der Mischung **(30)**/**(54)** besitzt einen sehr breiten Reduktionspeak im mittleren Potentialbereich ( $-0.7 \text{ V}$  bis  $-1.0 \text{ V}$ ), der durch Überlagerung zweier Peaks entsteht. Die Mischung **(33)**/**(54)** zeigt dagegen zwei Peaks im mittleren Potentialbereich. In einer Überlagerung der Cyclovoltammogramme der Einzelverbindungen **(30)** bzw. **(33)** und **(54)** würden man jedoch nur drei Reduktionspeaks erwarten. Möglicherweise wechselwirkt reduziertes **(54)** mit einer der beiden 2,7-Diazapyrendiumuntereinheiten der Wirtverbindungen **(30)** bzw. **(33)**, so daß die beiden Untereinheiten bzgl. ihrer Reduktion sich nicht mehr gleichwertig verhalten. Deshalb könnte es zu einer Aufspaltung des ersten Reduktionspotentials der Wirtverbindungen **(30)** bzw. **(33)** in zwei einzelne Reduktionspotentiale kommen.



**Abbildung 189.** Cyclovoltammogramm der Mischung von  
a) *p*-Pinz-Diazapyr-Me **(28)** ( $c = 0.49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und Chloranil **(54)** ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
b) *p*-Pinz-Diazapyr-Benz **(31)** ( $c = 0.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und Chloranil **(54)** ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
Scanrate  $10 \text{ mV/s}$  ( $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ ).



**Abbildung 190.** Cyclovoltammogramm der Mischung von  
 a) *m*-Pinz-Diazapyr-Me (**29**) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und Chloranil (**54**) ( $c = 0.52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) *m*-Pinz-Diazapyr-Benz (**32**) ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und Chloranil (**54**) ( $c = 0.58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 Scanrate 10 mV/s (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

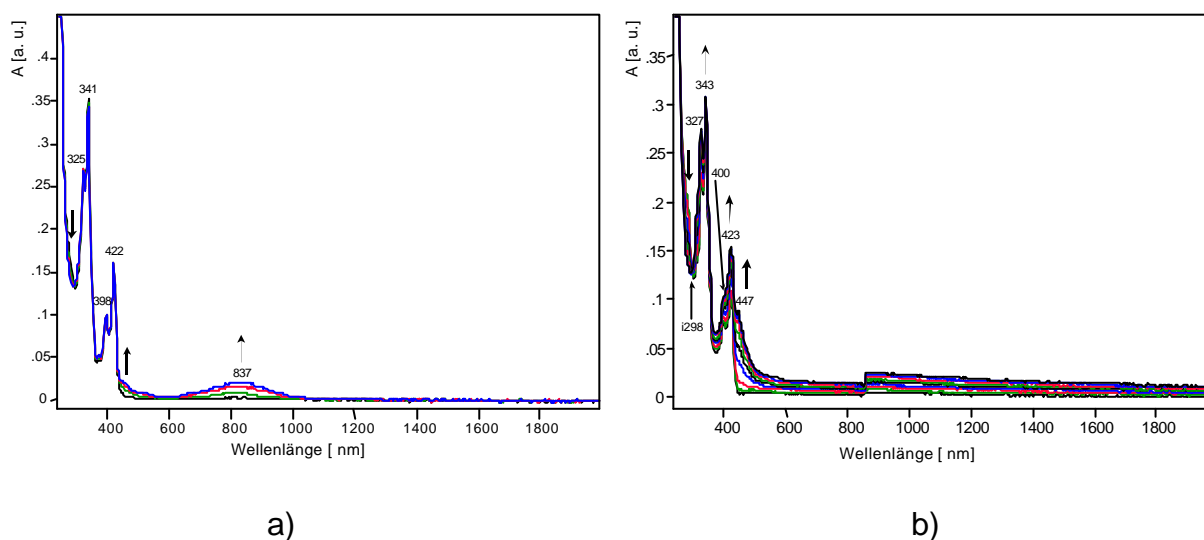


**Abbildung 191.** Cyclovoltammogramm der Mischung von  
 a) *o*-Pinz-Diazapyr-Me (**30**) ( $c = 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und Chloranil (**54**) ( $c = 0.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) *o*-Pinz-Diazapyr-Benz (**33**) ( $c = 0.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und Chloranil (**54**) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 Scanrate 10 mV/s (0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid).

Spektroelektrochemische Untersuchungen zeigen, daß die Mischungen jedoch über den gesamten cyclovoltametrischen Zyklus reversibel reduzierbar sind.

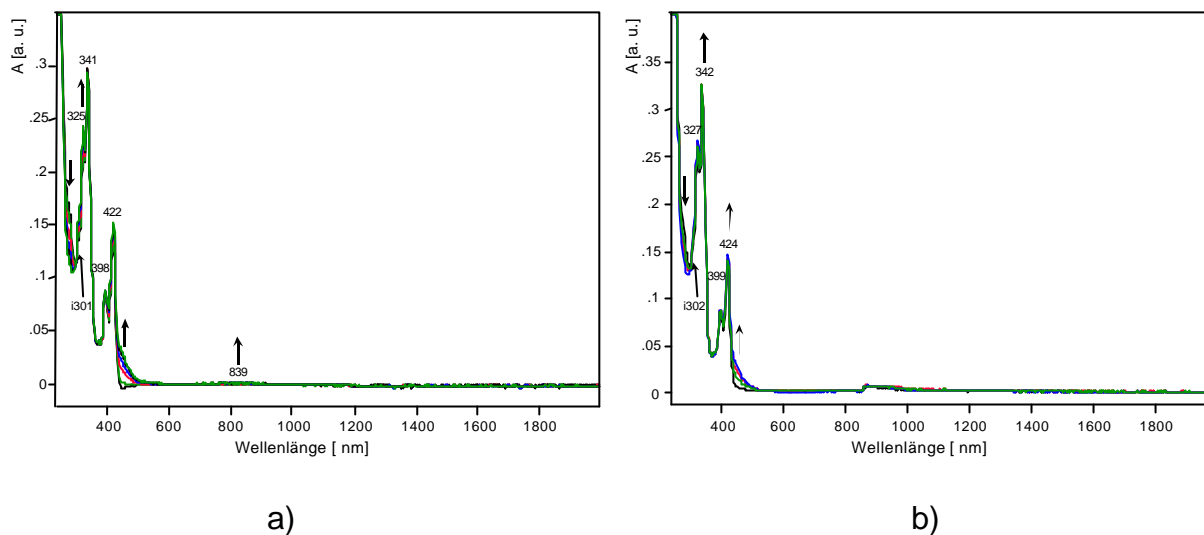
### 3.3.12.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die Abb. 192 a) und b), 193 a) und b) und 194 a) und b) zeigen die spektroelektrochemischen Meßergebnisse der Reduktionen im Potentialbereich des ersten Signals in den Cyclovoltammogrammen der jeweiligen Mischungen. Wie im Falle der cyclischen 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen wird auch in diesen Mischungen zuerst die neutrale Gastverbindung (**54**) zum Radikalanion reduziert. Das Differenzspektrum am Beispiel der Mischung aus (**30**) und (**54**) und dem Spektrum des (**30**) zeigt nur die für radikanionisches (**54**) typischen Banden bei 318 nm und 448 nm (Abb. 194). Beim Vergleich dieser drei Abbildungen fällt auf, daß die Spektren der Mischungen aus den methylierten Wirtverbindungen und (**54**) eine Charge-Transfer-Bande bei 840 nm aufweisen. Eine analoge Bande liefern die Mischungen der benzylierten Wirtverbindungen nicht. Das Spektrum der Mischung (**31**) / (**54**) zeigt eine angehobene Basislinie oberhalb etwa 450 nm. Diese ist wahrscheinlich ähnlich wie bei der Mischung aus der cyclischen Wirtverbindung (**23**) und (**54**) auf Niederschlagsbildung zurückzuführen.

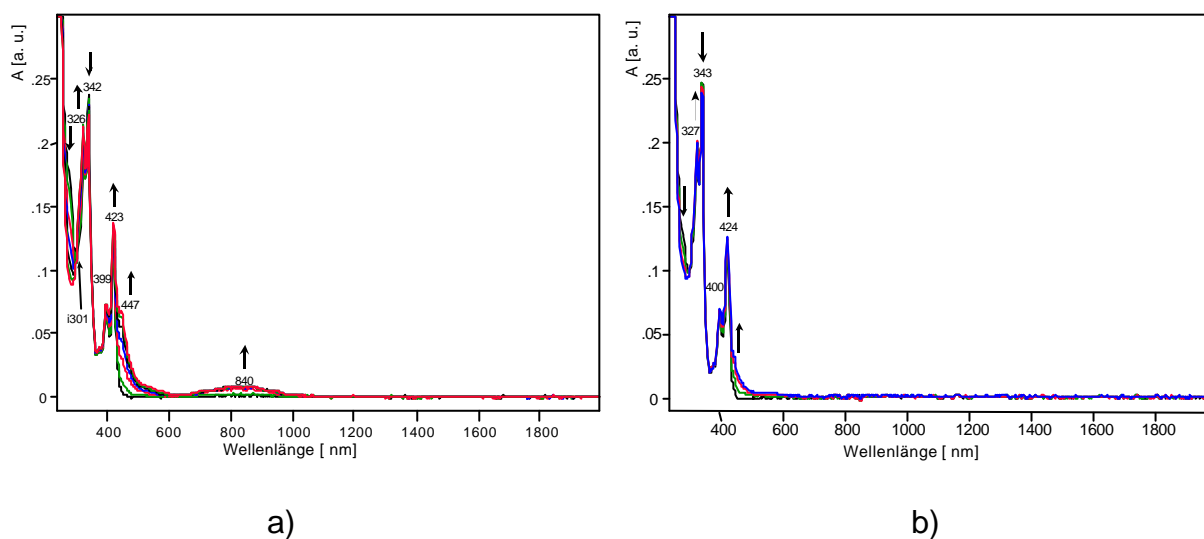


**Abbildung 192.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
a) neutralem zum radikanionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *p*-Pinz-Diazapyr-Me (**28**) ( $c = 0.49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
b) neutralem zum radikanionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *p*-Pinz-Diazapyr-Benz (**31**) ( $c = 0.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

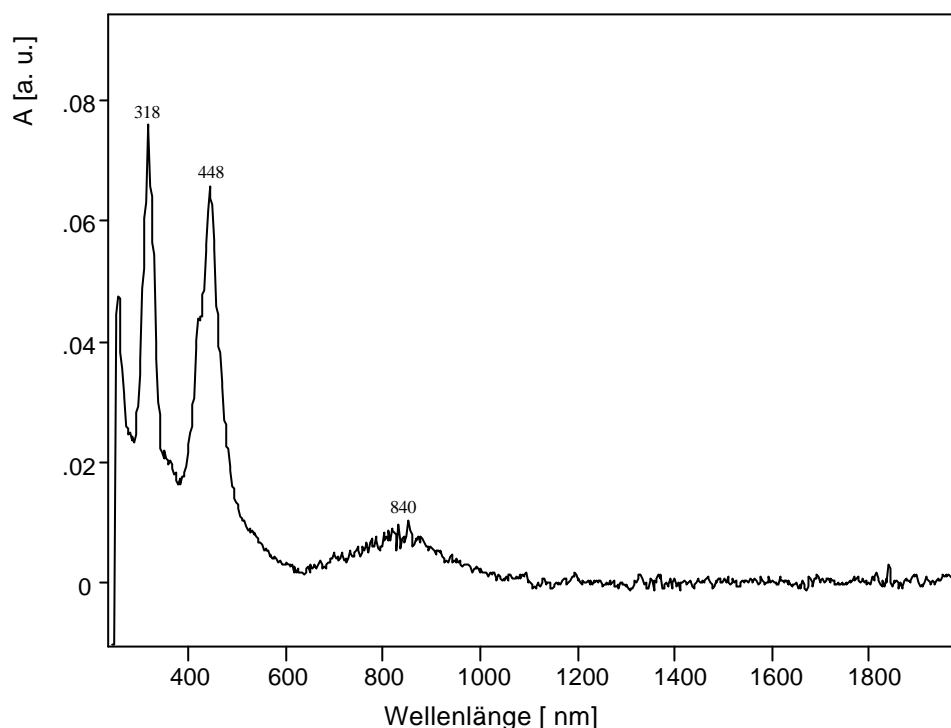




**Abbildung 193.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
 a) neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *m*-Pinz-Diazapyr-Me (**29**) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *m*-Pinz-Diazapyr-Benz (**32**) ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .



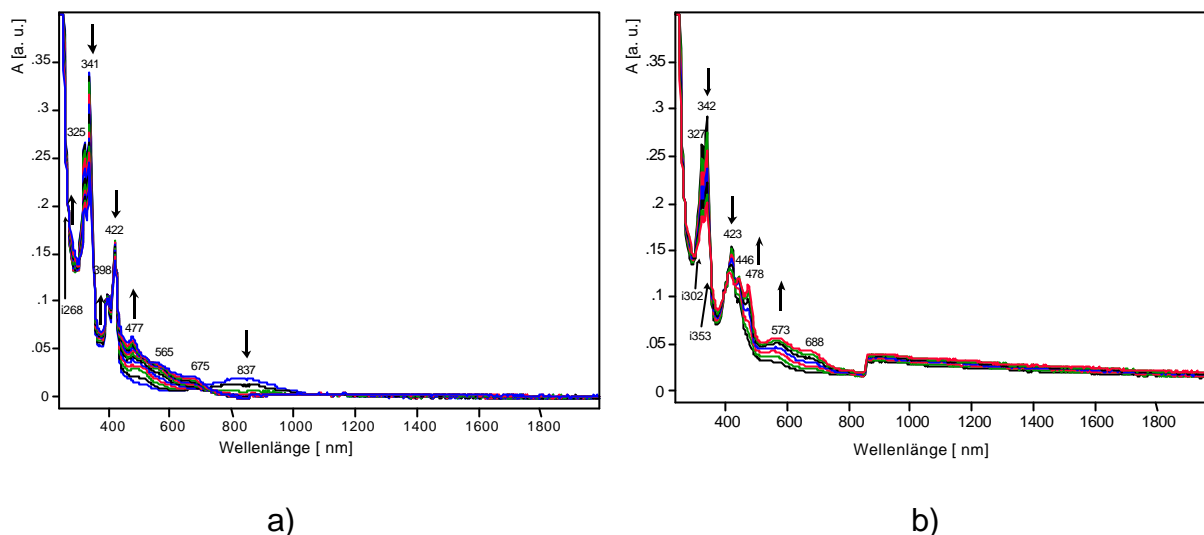
**Abbildung 194.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
 a) neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *o*-Pinz-Diazapyr-Me (**30**) ( $c = 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) neutralem zum radikal-anionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *o*-Pinz-Diazapyr-Benz (**33**) ( $c = 0.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 in  $0.1 \text{ m TBAPF}_6/\text{Dimethylsulfoxid}$ .



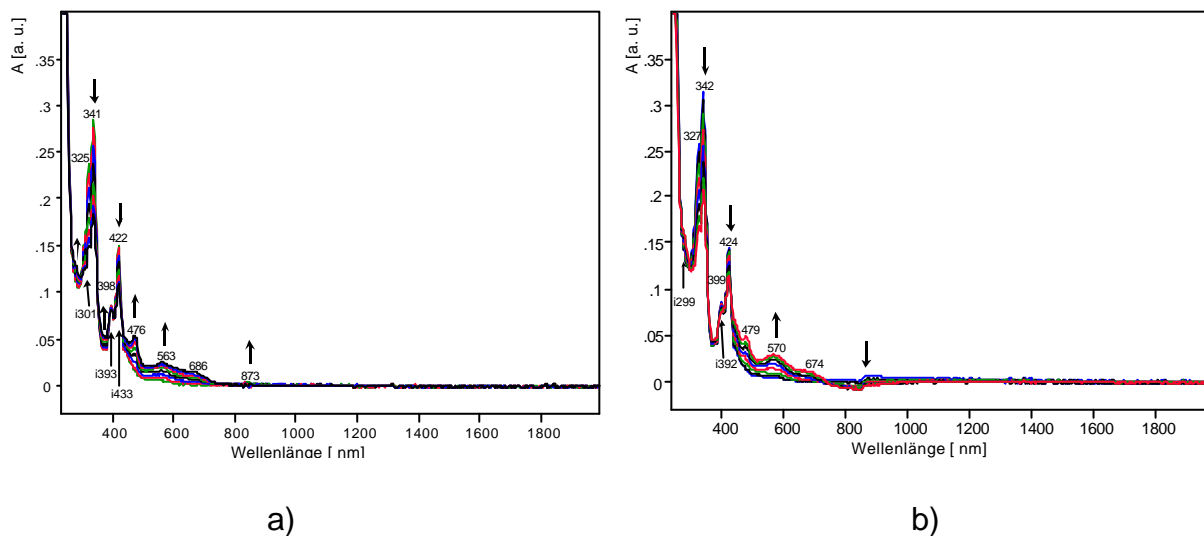
**Abbildung 195.** Differenzspektrum des *o*-Pinz-Diazapyr-Me (**30**) vom Spektrum der Mischung aus *o*-Pinz-Diazapyr-Me (**30**) ( $c = 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und radikal-anionischem Chloranil (**54**) ( $c = 0.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ).

Die spektroelektrochemischen Ergebnisse im erweiterten Potentialmeßbereiches des folgenden Reduktionssignals (Abb. 189 a) und b), 190 a) und b) und 191 a) und b)) sind in den Abbildungen 196 a) und b), 197 a) und b) und 198 a) und b) enthalten. Die Intensitäten der Banden der tetrakationischen Wirtverbindungen (**28**) bis (**33**) bei 343 nm und 423 nm nehmen ab, verschwinden aber nicht. Das bedeutet, daß es sich nicht um die Reduktionen von tetrakationischen Wirtverbindungen zu Bisradikalkationen handelt, sondern um die Reduktion von radikal-anionischem (**54**) zum Dianion. Gleichzeitig verschwindet die Charge-Transfer-Bande bei ca. 839 nm, die für das Spektrum der Mischungen aus tetrakationischen Wirtverbindungen und radikal-anionischen (**54**) typisch ist.

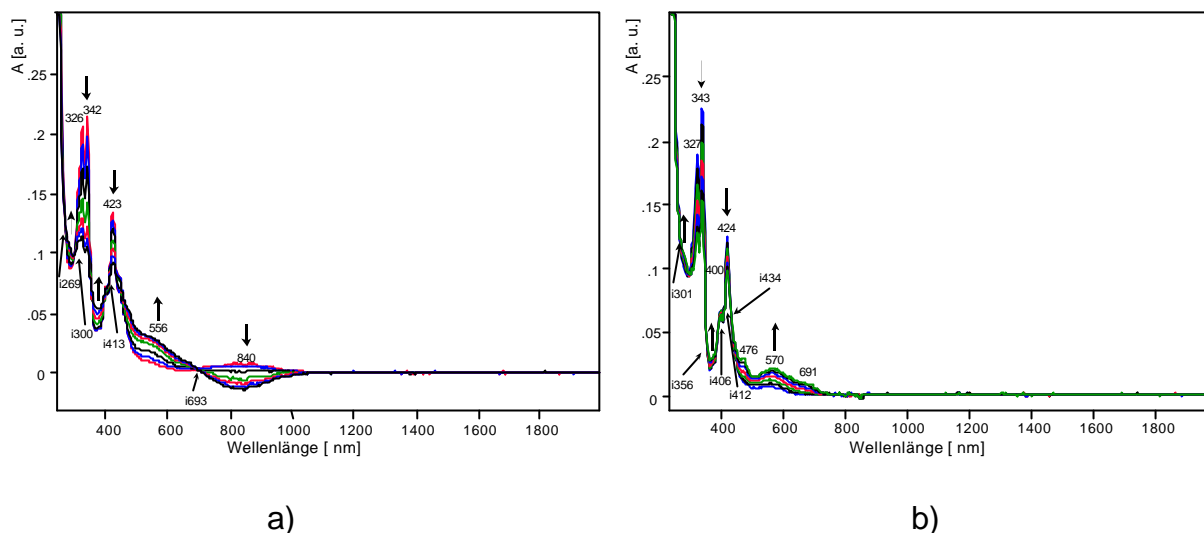
Stattdessen erscheinen im Laufe der Reduktion zusätzliche Banden, die weder zum Spektrum der Tetrakationen (**28**) bis (**33**) noch zum Dianion (**54**) gehören. Es handelt sich um die schmale Bande bei 477 nm und einer breiten, flachen Bande mit  $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$  und einer Schulter bei 685 nm. Bei der breiten, flachen Bande könnte es sich um eine Charge-Transfer-Bande handeln.



**Abbildung 196.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
 a) radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *p*-Pinz-Diazapyr-Me (**28**) ( $c = 0.49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *p*-Pinz-Diazapyr-Benz (**31**) ( $c = 0.36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.



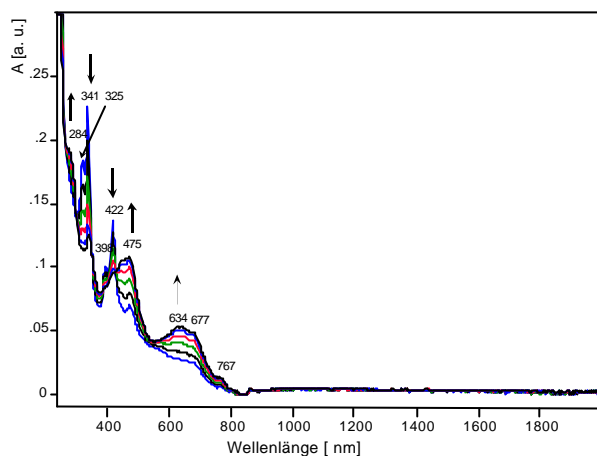
**Abbildung 197.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
 a) radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *m*-Pinz-Diazapyr-Me (**29**) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) radikal-anionischem zum dianionischen Chloranil (**54**) ( $c = 0.58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit *m*-Pinz-Diazapyr-Benz (**32**) ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.



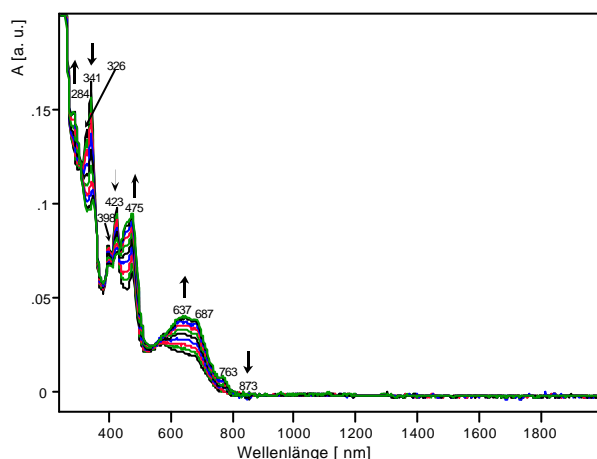
**Abbildung 198.** *Spektroelektrochemische Reduktion von*  
 a) *radikalanionischem zum dianionischen Chloranil (54) ( $c = 0.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit o-Pinz-Diazapyr-Me (30) ( $c = 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )*  
 b) *radikalanionischem zum dianionischen Chloranil (54) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit o-Pinz-Diazapyr-Benz (33) ( $c = 0.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.*

In Abb. 198 a) sowie 201 a) sinkt die Basislinie im Bereich von 700 nm bis 1000 nm unter das Niveau der übrigen Basislinie. Dieser Effekt kann mit einer Niederschlagsbildung auf der Elektrode in Zusammenhang gebracht werden. Für eine Niederschlagsbildung spricht auch die geringe Intensität der Banden, insbesondere in Abb. 201 a).

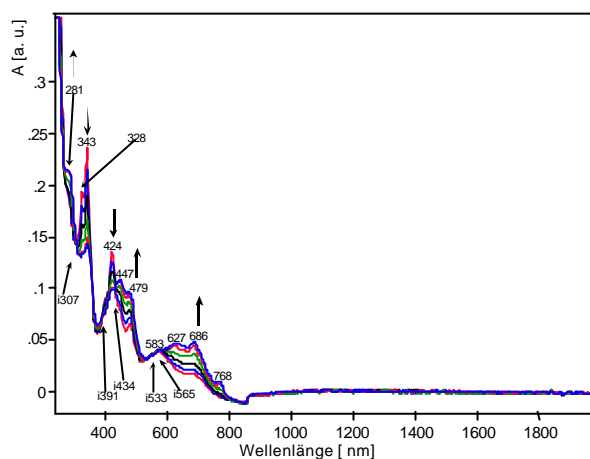
Der Reduktion zum Dianion (**54**) folgt die Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindungen zum Bisradikalkation (Abb. 199, 200 a) und b) und 201 a) und b)). Die Spektren des Bisradikalkations der jeweiligen Wirtverbindung in der Mischung unterscheiden sich nicht nur durch die zusätzliche Bande bei etwa 477 nm von denen der Einzelverbindungen.



**Abbildung 199.** Spektroelektrochemische Reduktion von tetrakationischem zum bisradikalkationischen *p*-Pinz-Diazapyr-Me (**28**) ( $c = 0.49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit dianionischem Chloranil (**54**) ( $c = 0.61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

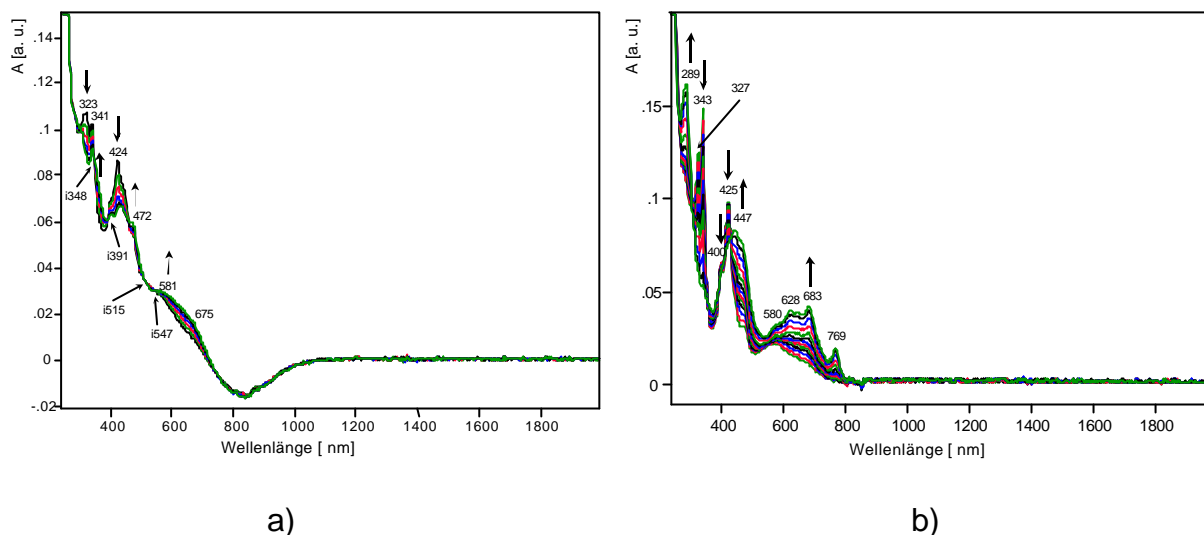


a)



b)

**Abbildung 200.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
a) tetrakationischem zum bisradikalkationischen *m*-Pinz-Diazapyr-Me (**29**) ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit dianionischem Chloranil (**54**) ( $c = 0.52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
b) tetrakationischem zum bisradikalkationischen *m*-Pinz-Diazapyr-Benz (**32**) ( $c = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit dianionischem Chloranil (**54**) ( $c = 0.58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.



**Abbildung 201.** Spektroelektrochemische Reduktion von  
 a) tetrakationischem zum bisradikalkationischen *o*-Pinz-Diazapyr-Me (**30**)  
 ( $c = 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit dianionischem Chloranil (**54**)  
 ( $c = 0.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 b) tetrakationischem zum bisradikalkationischen *o*-Pinz-Diazapyr-Benz (**33**)  
 ( $c = 0.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) in der Mischung mit dianionischem Chloranil (**54**)  
 ( $c = 0.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
 in 0.1 m TBAPF<sub>6</sub>/Dimethylsulfoxid.

Die Cyclovoltammogramme in Abb. 191 a) und b) lassen einen zusätzlichen Reduktionspeak erkennen, der möglicherweise aus der Ungleichwertigkeit der beiden Untereinheiten der Wirtverbindungen (**30**) bzw. (**33**) durch Wechselwirkung mit reduzierten (**54**) herrührt, wie im vorherigen Kapitel diskutiert wird. Die spektroelektrochemischen Messungen ergeben jedoch keinen Hinweis hierzu.

### 3.3.12.3 Diskussion

Aus den spektroelektrochemischen Messungen geht hervor, daß zwischen der zweiten Reduktionsstufe des (**54**) und allen tetrakationischen Wirtverbindungen (**28**) bis (**33**) Wechselwirkungen bestehen. In diesen Mischungen wird im Gegensatz zur theoretischen Abfolge (Abb. 175) zuerst (**54**) nacheinander zum Radikalanion und Dianion reduziert, bevor die Reduktion von tetrakationischen (**28**) bis (**33**) zum Bisradikalkation einsetzt. Analog den Mischungen in Kap. 3.3.6, 3.3.7 und 3.3.8 lassen

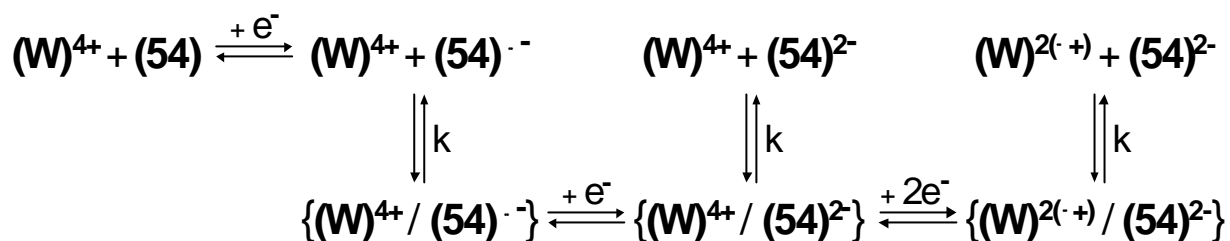
die Cyclovoltammogramme keine Reduktionspotentialbestimmungen zu, so daß folglich keine Abschätzung der Größenordnungen der Wechselwirkungen möglich ist.

Außer den Verschiebungen der Reduktionspotentiale lassen sich Wechselwirkungen auch an den zusätzlichen Banden der UV/VIS/NIR-Spektren, die im Laufe der Reduktionen auftreten, erkennen. So tritt insbesondere bei den Mischungen der methylierten, halboffenen Wirtverbindungen mit radikal-anionischen **(54)** eine Charge-Transfer-Bande bei etwa 839 nm auf. Benzylierte Wirtverbindungen besitzen diese Bande nicht.

Charge-Transfer-Banden treten auch während der Reduktion von radikal-anionischem **(54)** zum Dianion auf, allerdings bei kürzeren Wellenlängen. Gleichzeitig wird jedoch die Basislinie aufgrund von Adsorptionen auf der Elektrode angehoben, so daß eine genauere Analyse der Spektren sowie ein Vergleich mit den Spektren der entsprechenden, einzeln untersuchten Wirtverbindungen sehr schwierig ist. Zumindest deuten die Elektrodenbelegungen an, daß die reduzierten Spezies von Wirt und Gast miteinander wechselwirken, wobei sich ihre Löslichkeiten verändern.

Nach der Reduktion der Wirtverbindungen zum Bisradikalkation verschwinden alle Charge-Transfer-Banden bis auf die Bande bei ca. 475 nm, die nicht zu den Spektren der jeweiligen Einzelverbindungen gehört. Es existieren demnach Wechselwirkungen zwischen den bisradikalkationischen Wirtverbindungen und dem dianionischen **(54)**.

Die spektroelektrochemischen Ergebnisse der meisten Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen und **(54)** enthalten isosbestische Punkte. Diese Punkte zeigen einen einheitlichen Reaktionsverlauf an. Wahrscheinlich erfolgen die Weiterreduktionen aus einem Gleichgewicht von miteinander wechselwirkenden Spezies, wie es im folgenden Reduktionsschema formuliert ist.



**Abbildung 202.** Redox- und Reaktionsgleichgewichte der Mischungen  $W = (28), (29), (30), (31), (32)$  bzw.  $(33)$  und  $(54)$ . Der Schrägstrich und die geschweiften Klammern sollen Wechselwirkungen zwischen  $W$  und  $(54)$  andeuten.

### 3.3.13 Vergleich der Mischungen aus halboffenen Wirtverbindungen und $(54)$ mit denen der cyclischen Wirtverbindungen und $(54)$

Der erste Reduktionsschritt ist bei allen Mischungen von halboffenen bzw. cyclischen Wirtverbindungen mit  $(54)$  reversibel. Alle weiteren Reduktionsschritte sind irreversibel. Diese Irreversibilität kann von chemischen Folgereaktionen herrühren, für die es weder cyclovoltammetrische noch spektroelektrochemische Signale gibt. Ein weiterer Grund für die Irreversibilität kann Elektrodenbelegung sein, die mit fortschreitender Reduktion auftritt. Elektrodenbelegungen führen bei den UV/VIS/NIR-Spektren zu Anhebung bzw. Absenkung der Basislinie. Dies bedeutet, daß die miteinander wechselwirkenden Spezies verringerte Löslichkeiten bzgl. der Ausgangsverbindungen aufweisen.

Die Spektren der Mischungen aus den methylierten, halboffenen Wirtverbindungen und  $(54)$  haben große Ähnlichkeit mit denen der Mischung des cyclischen Wirtes  $(22)$  und  $(54)$ . Es treten jeweils im Laufe der Reduktion von  $(54)$  zum Radikalanion und zum Dianion Charge-Transfer-Banden auf. Im Zuge der Reduktion der Wirtverbindungen zum Bisradikalkation verschwinden diese Charge-Transfer-Banden bis auf die schmale Bande bei 477 nm.



### 3.3.14 Vergleich der Mischungen der 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen und (53) mit den Mischungen der 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen und (54)

Im Folgenden werden der besseren Übersicht wegen Mischungen aus 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen und (53) mit „Mischungen 1“ und Mischungen aus 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen und (54) mit „Mischungen 2“ abgekürzt.

Vergleicht man die Cyclovoltammogramme der Mischungen 1 und 2, so findet man durchweg einen größeren Detailreichtum der Cyclovoltammogramme der Mischungen 1. Sie lassen sich deshalb gründlicher analysieren und lassen auch im Vergleich untereinander weitergehende Aussagen zu. Die Cyclovoltammogramme der Mischungen 2 zeigen irreversible Reduktionen, deren Ursachen nur durch zusätzliche Untersuchungen herausgefunden werden können. Außerdem ist das elektrochemische Verhalten der verschiedenen Mischungen 2 im Vergleich untereinander ähnlich, so daß wesentlich weniger Schlußfolgerungen analog denen der Mischungen 1 gemacht werden können.

Umgekehrt zeigt der Vergleich der spektroelektrochemischen Ergebnisse der Mischungen 2 mit den Mischungen 1 einen größeren Detailreichtum der Mischungen 2. So werden im Laufe der Reduktionen zusätzliche Banden sichtbar, die Charge-Transfer-Banden sein können. Die Ursache dieser Banden sind Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastverbindungen. Bei den Mischungen aus 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen und (53) treten solche zusätzlichen Banden nicht auf. Veränderungen der Spektren im Laufe der Reduktion lassen sich nur bei genauer Analyse im Vergleich mit den spektroelektrochemischen Untersuchungen der Einzelverbindungen feststellen. Gleichzeitig besitzen die 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen eine Pimerisationsbande, die nicht wie bei den 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen mit anderen Banden oder Peaks überlagert ist und deshalb Hinweise auf eine Einlagerung der Gastverbindung gibt.

### 3.3.15 Ergebniszusammenfassung (Kapitel 3.3.2 bis 3.3.12)

Wie in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben, liegen in allen Ausgangsmischungen eine tetrakationische Wirtverbindung mit einem neutralen, chinoiden Gastmolekül in Lösung vor. Zwischen den Komponenten bestehen keine Wechselwirkungen.

Zuerst wird in allen Mischungen das neutrale, elektronenarme Gastmolekül **(53)** bzw. **(54)** zum Radikalanion reduziert. Das Radikalanion wechselwirkt mit der tetrakationischen Wirtverbindung, was Verschiebung der Reduktionspotentiale im Vergleich zu denen der Einzelverbindungen zur Folge hat. Die elektronenreichere, radikal-anionische Gastverbindung wirkt als Elektronendonator auf die elektronenarme, tetrakationische Wirtverbindung und stabilisiert diese. Das erste Reduktionspotential der Wirtverbindung wird zu negativeren Werten verschoben. Umgekehrt wirkt die elektronenarme, tetrakationische Wirtverbindung als Elektronenakzeptor auf die elektronenreichere, radikal-anionische Gastverbindung und stabilisiert sie, wie die Verschiebung des zweiten Reduktionspotentials der Gastverbindung zu positiveren Werten belegt. Das Ausmaß der Potentialverschiebungen läßt sich allerdings nur an den Mischungen mit 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen quantifizieren. In den Mischungen mit den Wirtverbindungen, die 2,7-Diazapyrendium als redoxaktive Komponente enthalten, wird die Wechselwirkung zwischen der radikal-anionischen Gast- und der tetrakationischen Wirtverbindung durch die Verschiebung der Reduktionspotentiale und darüber hinaus auch durch eine Charge-Transfer-Bande in den spektroelektrochemischen Untersuchungen sichtbar. Eine Ausnahme bilden die Mischungen mit den methylierten, halboffenen, 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen, die keine Charge-Transfer-Bande in den Spektren zeigen. Bei allen Mischungen mit 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen mit para- und meta-Spacern tritt in den spektroelektrochemischen Messungen ein isosbestischer Punkt bei 357 nm auf. In den Mischungen mit 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen ist dies jedoch nicht immer der Fall.

Im *zweiten* Reduktionsschritt wird in allen Mischungen das radikal-anionische Gastmolekül zum elektronenreichen Dianion reduziert. Das Dianion wechselwirkt

ebenfalls mit dem tetrakationischen Wirt. Aus den Ergebnissen der spektroelektrochemischen Untersuchungen der Mischungen mit Wirtverbindungen, die das 4,4'-Bipyridindium als redoxaktive Komponente enthalten, folgt, daß das Dianion der Gastverbindung stärker mit dem tetrakationischen Wirt wechselwirkt als die radikal-anionischen Gastverbindung. Außer durch die Verschiebung der Reduktionspotentiale wird die Wechselwirkung zwischen der dianionischen Gast- und der tetrakationischen Wirtverbindung in den Mischungen mit Wirtverbindungen, die 2,7-Diazapyrendium als redoxaktive Komponente enthalten, durch Charge-Transfer-Banden in den spektroelektrochemischen Untersuchungen sichtbar. Das Cyclovoltammogramm der Mischungen mit 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen zeigt in allen Fällen einen irreversiblen, zweiten Reduktionsschritt, während die Cyclovoltammogramme der Mischungen mit 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen ein reversibles, zweites Reduktionssignal besitzen. In den spektroelektrochemischen Messungen der Mischungen der halboffenen, 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen treten isosbestische Punkte auf, die auf einheitlichen Reduktionsverlauf hindeuten. Die Mischungen mit 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen zeigen in den spektroelektrochemischen Messungen keinen isosbestischen Punkt.

Im *dritten* Reduktionsschritt aller Mischungen erfolgt die Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindung zum Bisradikalkation. Die Wechselwirkung zwischen der dianionischen Gast- und der bisradikalkationischen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindung läßt sich bei den cyclischen mit Einlagerungskomplexen bzw. bei den halboffenen Wirtverbindungen mit Chelatkomplexen korrelieren:

- Erstens ist die Intensität der Pimerisationsbande im Vergleich zu den Einzelverbindungen verringert, wobei die der Wirtverbindungen mit para-Spacern geringer ist als die der Wirtverbindungen mit meta-Spacern.
- Zweitens zeigt der restliche Teil der Spektren der bisradikalkationischen Wirtverbindungen größere Ähnlichkeit mit denen der Modellverbindungen als mit denen der entsprechenden Einzelverbindungen.

Außer in den spektroelektrochemischen Meßergebnissen lassen sich auch Hinweise auf Wechselwirkungen in den Cyclovoltammogrammen erkennen. In den Cyclovolt-

ammogrammen der Mischungen treten infolge der Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindung zum Bisradikalkation Adsorptionspeaks und zusätzliche, breite Schultern auf, die die Reduktions- und Rückoxidationspeaks überlagern. Da die Einzelverbindungen in ihren Cyclovoltammogrammen weder Adsorptionspeaks noch zusätzliche, breite Schultern zeigen, werden diese Wechselwirkungsphänomene wahrscheinlich von Einlagerungs- bzw. Chelatkomplexen verursacht. Dabei ist der Strombetrag des Adsorptionspeaks in den Mischungen mit Wirtverbindungen, die mit para-Spacern verknüpft sind, größer als in Mischungen mit Wirtverbindungen, die mit meta-Spacern verknüpft sind. In Mischungen mit Wirtverbindungen, die mit ortho-Spacern verknüpft sind, tritt weder eine Abnahme der Intensität der Pimerisationsbande noch Adsorptionspeaks und zusätzliche breite Schultern auf. Bei Wirtverbindungen mit para-Spacern findet die Komplexbildung mit dem dianionischen Gast nahezu vollständig statt, während die Komplexbildung der Wirtverbindungen mit meta-Spacern nur teilweise erfolgt. Wirtverbindungen mit ortho-Spacern sind wegen ihrer Struktur nur zur Anlagerung der Gastverbindung fähig.

Die Mischungen mit 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen enthalten in ihren Spektren nur eine Überlagerung der Spektren der bisradikalkationischen Wirt- und der dianionischen Gastverbindung sowie eine zusätzliche Bande. Da die Pimerisationsbande der bisradikalkationischen Wirtverbindung von anderen wirt eigenen Banden überlagert ist, kann man keine Analyse in Hinblick auf einen Einlagerungs- bzw. Chelatkomplex zwischen dem dianionischen Gast und dem bisradikalkationischen Wirt machen. Die Cyclovoltammogramme der Mischungen mit 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen zeigen bis auf den ersten Reduktionsschritt nur irreversible Reduktionen. Die Irreversibilität ist zwar ein Hinweis auf Wechselwirkung zwischen den Komponenten, eine genauere Analyse der Cyclovoltammogramme ist aber deshalb nicht möglich. Als Ursache für die Irreversibilität kann ein langsamer Elektronentransferschritt zwischen der jeweiligen Komponente und der Elektrode, aber auch eine an die Reduktion angekoppelte chemische Reaktion in Frage kommen. Die angekoppelte chemische Reaktion muß allerdings reversibel sein, da die Reduktion über den gesamten Zyklus reversibel ist.

Bei allen Mischungen mit 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen, die mit para- und meta-Spacern verknüpft sind, tritt in den spektroelektrochemischen

Messungen ein isosbestischer Punkt auf; in den Mischungen mit 2,7-Diazapyrenidium enthaltenden Wirtverbindungen treten ebenfalls isosbestische Punkte in den spektroelektrochemischen Messungen auf, die auch hier keine allgemein gültige Aussage zulassen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Das Konzept dieser Arbeit umfaßt die Umsetzung von tetrakationischen Wirt- und neutralen, potentiellen Gastverbindungen, die in-situ durch elektrochemische Reduktion in elektronenreiche Spezies überführt werden und Folgereaktionen zu supramolekularen Komplexen eingehen können. Die elektrochemische Reaktionsführung in einer Zelle erlaubt es, die Komplexbildung gleichsam ein- bzw. auszuschalten. Es wird die Fragestellung nach den Wechselwirkungen zwischen den Wirt- und Gastverbindungen untersucht, um Einblicke in die physikalischen und chemischen Parameter und Mechanismen zu gewinnen, die zu supramolekularen Komplexen führen. Als analytische Methoden für die redoxabhängigen Wechselwirkungen der supramolekularen Komplexe kommt neben der Cyclovoltammetrie vor allem die Spektroelektrochemie zur Anwendung.

- 1) Die Untersuchungen gehen von Cyclophan p-Box-Bipyr (**14**) aus, dessen Potential als Wirtverbindung für neutrale, elektronenreiche Gastverbindungen in der Literatur [36] beschrieben ist. p-Box-Bipyr (**14**) besteht aus zwei redoxaktiven 4,4'-Bipyridindiiumeinheiten, die durch zwei para-Phenylen-Spacer zu einem Cyclophan verknüpft sind. Der so geschaffene Hohlraum ist wie eine *Box* zur Einlagerung von Gastverbindungen fähig. Durch Verwendung von meta- und ortho-Spacern wird der Hohlraum verkleinert. Verknüpfung der 4,4'-Bipyridindiiumeinheiten durch nur einen Spacer und Einführung von Methyl- oder Benzylendgruppen führt zu halboffenen Wirtverbindungen, sog. *Pinzetten*. Nach den gleichen Prinzipien wurden Wirtverbindungen auf der Basis von 2,7-Diazapyrendiiumeinheiten hergestellt. Die Synthese dieser Wirtverbindungen lehnen sich an Literaturvorschriften an. Allerdings mußten die Synthesevorschriften bzgl. Reinheit und Ausbeute der Produkte optimiert werden.

- 2) Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Charakterisierung der einzelnen Wirtverbindungen sind in Kapitel 3.1 aufgeführt.
- Besonders hervorzuheben ist, daß im Zuge der Charakterisierung auch neue, in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Eigenschaften der o-Box-Bipyr (**13**) und o-Box-Diazapyr (**24**) gefunden wurden. Beide Verbindungen können auch in einem radikaltrikationischen Zustand existieren, der bei beiden spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Das Radikaltrikation des o-Box-Diazapyr (**24**) kann zusätzlich auch cyclovoltammetrisch detektiert werden.
  - Es ist hervorzuheben, daß die Pimerisationsbande bei allen bisradikal-kationischen Wirtverbindungen Aufschluß über die intramolekulare Wechselwirkung der radikalkationischen Untereinheiten gibt. Die Intensität und Lage des Absorptionsmaximums der Pimerisationsbande sind abhängig vom Abstand der beiden radikalkationischen Untereinheiten und deshalb für jede bisradikal-kationische Wirtverbindung spezifisch.
- 3) Ergebnisse der 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen in Mischung mit N,N'-Dicyanobenzochinondiimin (**53**):
- Alle tetrakationischen Wirtverbindungen und der neutrale Gast (**53**) wechselwirken in der Ausgangsmischung nicht miteinander.
  - Spektroelektrochemische Messungen ergeben, daß die Reduktionspotentiale, insbesondere das zweite Reduktionspotential des (**53**) und das erste der Wirtverbindungen, verschoben sind. Die Reduktionspotentiale aller Wirtverbindungen werden zu einem negativeren, das der Gastverbindung (**53**) zu einem positiveren Wert verschoben.
  - Zu jeder Mischung kann aufgrund der Reduktionspotentiale der einzeln untersuchten Wirt- und Gastverbindung ein Schema der Reduktions- und Reaktionsgleichgewichte aufgestellt werden. 3) b) führt zur Neuformulierung dieser Gleichgewichte der jeweiligen Mischungen. Als zusätzliches Kriterium werden isosbestische Punkte aus den spektroelektrochemischen Messungen der jeweiligen Redoxgleichgewichte herangezogen.

- d) Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Messungen kann auf folgende Wechselwirkungen geschlossen werden:
- I. Die radikal-anionische und dianionische Gastverbindungen (**53**) werden durch die tetrakationische Wirtverbindung stabilisiert.
  - II. Die Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindung mit para- und meta-Spacern zum Bisradikalkation in Anwesenheit der dianionischen Gastverbindung (**53**) führt zu Veränderungen der Cyclovoltammogramme und der spektroelektrochemischen Ergebnisse im Vergleich zu denen der Einzelverbindungen. Eine detaillierte Analyse des Spektrums der bisradikalkationischen Wirtverbindungen läßt die Annahme zu, daß die cyclischen, bisradikalkationischen Wirtverbindungen mit der dianionischen Gastverbindung (**53**) einen Einlagerungskomplex eingehen. Während die in der Literatur beschriebenen Komplexe aus bisradikalkationischen Wirt- und neutralen, aber elektronenreichen Gastverbindungen instabil sind und zerfallen, sind die Wechselwirkungen zwischen dianionischen Gast- und bisradikalkationischen Wirtverbindungen stark genug, einen Chelatkomplex mit den halboffenen Wirtverbindungen zu bilden. Als Sonde dient hierfür die Intensität und Lage der Pimerisationsbande.
  - III. Die Wirtverbindungen mit o-Spacern sind nur zur Anlagerung von (**53**) fähig, da die Hohlräume der cyclischen (*Box*) bzw. der halboffenen (*Pinzetten*) Wirte zu klein für (**53**) sind. Deshalb zeigt die Pimerisationsbande als Sonde keine Veränderungen der Intensität und Lage an.
- e) Die Veränderungen der Cyclovoltammogramme der Mischungen sind auf Elektrodenbelegungen zurückzuführen. Die Reduktionssignale werden durch Adsorptionspeaks, das Rückoxidationssignal des dianionischen (**53**) zum Radikal-anion mit einer breiten Schulter überlagert. Diese Veränderungen treten immer erst infolge der Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindung zum Bisradikalkation in Gegenwart des dianionischen (**53**) auf. Es erscheint plausibel, daß die Elektrodenbelegungen durch die Bildung eines Einlagerungs- bzw. Chelatkomplexes hervorgerufen werden. Die Reduktion der Mischungen ist über den gesamten Reduktionszyklus reversibel. Die Cyclovoltammogramme der Mischungen der Wirtverbindungen mit o-Spacern und (**53**) weisen keine



Veränderungen auf und ihre Reduktionspotentiale sind elektrochemisch reversibel.

- f) Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnissen lassen sich folgende Abhängigkeiten der Wechselwirkungen bzw. der Komplexstabilitäten von der Struktur bzw. Art des Spacers ableiten:
- I. Cyclische, bisradikalkationische Wirtverbindungen mit para-Spacern gehen mit dianionischem **(53)** stabilere Einlagerungskomplexe ein als Wirtverbindungen mit meta-Spacern.
  - II. Halboffene, bisradikalkationische Wirtverbindungen mit para-Spacern gehen mit dianionischem **(53)** stabilere Chelatkomplexe ein als Wirtverbindungen mit meta-Spacern.
  - III. Außerdem sind für die Bildung von Chelatkomplexen halboffene, methylierte Wirtverbindungen besser geeignet als die benzylierten Verbindungen.
4. Ergebnisse der 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen in Mischung mit Chloranil **(54)**:
- a) Alle tetrakationischen Wirtverbindungen und der neutrale Gast **(54)** wechselwirken in der Ausgangsmischung nicht miteinander.
  - b) Aus spektroelektrochemischen Messungen läßt sich ableiten, daß sich die Reduktionspotentiale, insbesondere das zweite Reduktionspotential des **(54)** und das erste der Wirtverbindungen, verschoben haben. Die Reduktionspotentiale aller Wirtverbindungen werden zu einem negativeren, das der Gastverbindung **(54)** zu einem positiveren Wert verschoben. Die Cyclovoltammogramme lassen jedoch keine quantitative Bestimmung der Verschiebungen der Reduktionspotentiale zu.
  - c) Zu jeder Mischung kann aufgrund der Reduktionspotentiale der einzeln untersuchten Wirt- und Gastverbindung ein Schema der Reduktions- und Reaktionsgleichgewichte aufgestellt werden. 4) b) führt zur Neuformulierung dieser Gleichgewichte der jeweiligen Mischungen. Als zusätzliches Entscheidungskriterium werden isosbestische Punkte aus den spektroelektrochemischen Messungen der jeweiligen Redoxgleichgewichte herangezogen.

- d) Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Messungen kann auf folgende Wechselwirkungen geschlossen werden:
- I. Die radikal- und dianionischen Gastverbindung **(54)** wird durch die tetrakationischen Wirtverbindungen stabilisiert, wodurch die Reduktionspotentiale verschoben werden. Außerdem können Charge-Transfer-Banden festgestellt werden. Allerdings zeigt die Mischung mit der tetrakationischen Wirtverbindung meta-Box-Diazapyr **(23)** weder mit dem radikal-anionischen noch dem dianionischen **(54)** eine Charge-Transfer-Bande. Die halboffenen, benzylierten Wirtverbindungen zeigen ebenfalls keine Charge-Transfer-Bande mit dem Radikalanion **(54)**.
  - II. Die Reduktion der tetrakationischen Wirtverbindungen zum Bisradikalkation in Anwesenheit der dianionischen Gastverbindung **(54)** führt zu Veränderungen der Cyclovoltammogramme und der spektroelektrochemischen Ergebnissen im Vergleich zu denen der Einzelverbindungen. Da die Pimerisationsbande von anderen Banden überlagert ist, eignet sie sich nicht als Sonde wie bei den Mischungen aus 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen und Gastverbindung **(54)**.
- e) Alle Reduktionsschritte bis auf den ersten sind irreversibel. Die Irreversibilität könnte zurückgeführt werden auf:
- I. der Reduktion angekoppelte chemische Reaktionen,
  - II. Elektrodenbelegungen oder
  - III. einfach nur elektrochemische Irreversibilität.
- Diese Veränderungen treten infolge der Reduktion der neutralen Gastverbindung **(54)** zum Radikalanion in Gegenwart der tetrakationischen Wirtverbindung auf. Die Reduktion der Mischungen ist jedoch über den gesamten Reduktionszyklus reversibel.
- f) Aus den cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Ergebnissen läßt sich ableiten, daß halboffene, methylierte Wirtverbindungen für Wechselwirkungen mit radikal- bzw. dianionischen **(54)** besser geeignet sind als benzylierte Wirtverbindungen.

## 4.2 Ausblick

Genauere Informationen der supramolekularen Strukturen der Einlagerungs- bzw. Chelatkomplexe der Mischungen aus bisradikalkationischen 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen und dianionischem **(53)** können durch Kristallstrukturanalysen gewonnen werden. Elektrodenbelegungen, die sich bei Mischungen der 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen mit **(53)** im Cyclovoltammogramm als Adsorptionspeak ausdrücken, könnten zur Elektrokristallisation genutzt werden. Möglicherweise könnte bei den Mischungen aus 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen mit **(54)** ähnlich verfahren werden, da für die Abweichungen der Cyclovoltammogramme im Vergleich zu denen der Einzelverbindungen auch Elektrodenbelegungen infrage kommen.

Die Untersuchungen der Mischungen mit den 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen zeigen, daß eine von den übrigen Banden des Spektrums der bisradikalkationischen Spezies separierte Pimerisationsbande nützlich ist, um als Sonde für die Struktur eines supramolekularen Komplexes zu fungieren. Andererseits zeigen die Untersuchungen der Mischungen mit den 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen, daß ihr planares, elektronenarmes  $\pi$ -System besser mit dem elektronenreichen  $\pi$ -System einer Gastverbindung durch Charge-Transfer-Wechselwirkung interagieren kann. Eine Kombination der beiden Eigenschaften könnte durch das 4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-diazapyren realisiert werden. 4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-diazapyren besitzt die gleiche Elektronenstruktur wie 4,4'-Bipyridin, aber das  $\pi$ -System ist durch die beiden Ethylenbrücken weitgehend eingeebnet und die Rotation um die zentrale Einfachbindung unterdrückt.

Der sterischen Einfluß der Ethylenbrücken auf Wechselwirkungen mit potentiellen Gastverbindungen könnte mit 5,6-Dihydro-3,8-phenanthrolin als redoxaktive Einheit von Wirtverbindungen untersucht werden. Außerdem ist die Drehbarkeit der zentralen Einfachbindung bei 5,6-Dihydro-3,8-phenanthrolin weniger eingeschränkt als bei 4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-diazapyren. 5,6-Dihydro-3,8-phenanthrolin kann als Zwischenglied von 4,4'-Bipyridin und 4,5,9,10-Tetrahydro-2,7-diazapyren angesehen werden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Instrumentelle Analytik

Die beschriebenen Produkte werden nach folgenden Verfahren charakterisiert:

#### Hochauflösende $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Gerät: Bruker Avance 250

Die internen Standardwerte der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren liegen für Chloroform bei  $\delta = 7.27$  ppm bzw. bei  $\delta = 77.23$  ppm, für Methanol bei  $\delta = 4.87$  ppm, für Trifluoressigsäure bei  $\delta = 11.50$  ppm, für Dimethylsulfoxid bei  $\delta = 2.50$  ppm bzw. bei  $\delta = 39.51$  ppm, für Aceton bei  $\delta = 2.05$  ppm bzw. bei  $\delta = 206.68$  ppm und für Deuteriumoxid bei  $\delta = 4.80$  ppm.

#### Massenspektrometrie

Electron Impact

Gerät: VG Trio 2000

Field Desorption

Gerät: VG Zab 2-SE-FPD

#### Infrarotspektroskopie

Gerät: NICOLET FT-IR 320

KBr-Preßling.

#### UV/VIS- und UV/VIS/NIR-Spektroskopie

Gerät: PERKIN-ELMER Lambda 15 und PERKIN-ELMER Lambda 9.

#### Elementaranalysen

C, H, N, S

Gerät: FOSS HERAEUS Vario EL

Der Fehler beträgt  $\pm 0.2\%$  für alle Elemente.

Elementaranalysen werden im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Gerät: BÜCHI Melting Point B-545

Die ermittelten Schmelzpunkte werden in offenen Kapillaren bestimmt. Sie sind nicht korrigiert.

### **Cyclovoltammetrie**

Gerät: Potentiostat von EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH Model 273

Zellen, Referenz- und Gegenelektroden (Ag/AgCl und Glassy Carbon): METROHM, Arbeitselektroden (Pt) [40].

Als interner Standard dient das Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium.

### **Spektroelektrochemie**

Die benutzte Zelle ist in der Literatur [41] beschrieben.

Der Referenzstrahl des UV/VIS/NIR-Spektrometers wird mit einem neutralen Abschwächungsfilter derart gedämpft, daß Referenz- und Probenstrahl etwa die gleiche

## **5.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen**

### **Chemikalien und Lösemittel**

Die verwendeten Chemikalien und Lösemittel der Firmen ALDRICH, FLUKA, RIEDEL-DE-HAEN und STREM werden durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

### **Schutzgas**

Als Inertgas wird Argon der Firmen LINDE oder AIR PRODUCTS eingesetzt. Aus dem Gas werden zuvor Sauerstoffspuren mit Hilfe eines auf 80 °C erwärmten BTS-Katalysators der Firma FLUKA entfernt. Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren werden

in hintereinander geschalteten Trockentürmen mit festem Kaliumhydroxid und Blaugel entfernt.

### **Chromatographie**

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie werden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien 'Kieselgel 60 F<sub>254</sub>' der Firma MERCK eingesetzt. Die Detektion der Substanzen erfolgt durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm. Säulenchromatographische Trennungen werden mit Kieselgel der mm (Geduran Si 60) der Firma MERCK als stationäre Phase

Zur Reinigung und Trocknung der Lösemittel für elektro- und spektroelektrochemischen Untersuchungen wird Aluminiumoxid ICN Alumina N – Super I der Firma ICN BIOMEDICALS GmbH verwendet. Es wird im Hochvakuum bei 300 °C aktiviert.

### **Reinigung der Leitsalze und Lösemittel für elektro- und spektroelektrochemische Experimente**

Alle Reinigungsprozeduren werden unter Argon in Glasapparaturen durchgeführt, die frei von Schliffett mit Hilfe von Teflonhülsen und Teflonhähnen aufgebaut sind. Diese Glasapparaturen werden ausschließlich für Destillationen dieser Lösemittel verwendet.

#### 1. Acetonitril

1.5 l Acetonitril (p. a.) werden zuerst über 20 g Phosphor(V)oxid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. 50 ml Vorlauf werden verworfen. Das Destillat wird anschließend über eine auf -20 °C gekühlte Säule mit Aluminiumoxid gegeben. Es besteht sonst Gefahr der Zersetzung des Lösemittels durch die stark exotherme Reaktion des aktivierten Aluminiumoxids mit Wasser. 100 ml Vorlauf werden zur erneuten Aufarbeitung zurückgestellt. Die Hauptfraktion kann für sofortige Messungen verwendet werden, sie ist jedoch wegen der Anwesenheit von kolloidalem Aluminiumoxid nicht langzeitstabil. Zur Entfernung des Aluminiumoxids wird im letzten Schritt das Acetonitril mit 3 g Calciumhydrid versetzt und ein Vorlauf von 30 ml bei hoher Rückflußrate abdestilliert. Der Vorlauf wird verworfen, und die Hauptfraktion bei

niedriger Rückflußrate abdestilliert und gesammelt. Die gesammelte Hauptfraktion wird unter Lichtausschluß und Argon aufbewahrt.

## 2. Dichlormethan

1.5 l Dichlormethan (Chromasolv) werden zuerst über 20 g Phosphor(V)oxid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert, dann über 20 g Kaliumcarbonat ebenfalls 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Es wird jeweils ein Vorlauf von ca. 50 ml genommen und verworfen. Anschließend wird bei -20 °C über aktiviertem Aluminiumoxid chromatographiert (siehe 1. Acetonitril). Die gesammelte Hauptfraktion wird unter Lichtausschluß und Argon aufbewahrt.

## 3. Tetrahydrofuran

Verwendet wird ein 1000 ml Dreihalskolben, der mit einem Ballon und einem Stopfen ausgerüstet ist. Ferner ist der Kolben mit einer mit Raschigringen gefüllten Kolonne bestückt, auf der sich ein spezieller Kolonnenkopf, ein Dimrothkühler und abschließend ein Ballon befinden. Der Kolonnenkopf dient als integrierte Vorlage oder als Umlaufkopf. Zu 0.75 l Tetrahydrofuran (p. a.) im Dreihalskolben werden ca. 1 g Kalium und ca. 3 g Benzophenon zugefügt. Das Gemisch wird nun unter Rückfluß und Stdn. erhitzt. Anschließend wird die benötigte Menge abdestilliert und vom speziellen Kolonnenkopf in einen argongefluteten Schlenkkolben gefüllt.

## 4. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid

Dimethylformamid (puriss. p. a.) und Dimethylsulfoxid (getrocknet p. a.) werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 5. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat

100 g Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat der Firma FLUKA (puriss. elektrochemical grade) wird viermal aus 300 ml Ethanol und 100 ml dest. Wasser umkristallisiert und 48 Stdn. bei 100 °C im Vakuum ( $<10^{-4}$  mbar) getrocknet.

## 5.3 Beschreibung der Synthesen

### 5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Modell- bzw. der Wirtverbindungen

#### 5.3.1.1 Synthese der dibenzylierten bzw. dimethylierten Modell- und der entsprechenden offenen Wirtverbindungen

Die speziellen Vorschriften in Kap. 5.3.3.1 bis 5.3.3.8 und 5.3.5.1 bis 5.3.5.8 enthalten die exakten Mengenangaben.

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter wird Benzylbromid in Acetonitril vorgelegt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nun wird im Falle der Modellverbindungen eine Lösung aus 4,4'-Bipyridin oder 2,7-Diazapyren bzw. eine Lösung der dikationischen Vorstufen der Wirtverbindungen im Falle der offenen Wirtverbindungen in Acetonitril langsam zugetropft. Nach 3 Std. Rühren unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und zur vollständigen Fällung der salzartigen Produkte in 300 ml *tert*-Butylmethylether gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert und in etwa 300 ml dest. Wasser, wenn nötig unter Erwärmen, gelöst. Die wäßrige Lösung wird mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt bis es farblos bleibt, um die restlichen Edukte vollständig abzutrennen. Wenn das Extrakt dennoch Ausgangsstoffe enthält, muß mit Hilfe eines Flüssig-Flüssig-Extraktors für spezifisch schwerere Extraktionsmittel die wäßrige Lösung mit Chloroform über Nacht extrahiert werden, damit die anschließende Chromatographie von Erfolg ist. Die wäßrige Lösung wird eingeeengt. Mit dem festen Rückstand wird eine gesättigte Lösung in Aceton/Methanol/1.5 m wäßrigem NH<sub>4</sub>Cl im Volumenverhältnis von 5/1/4 hergestellt und über Kieselgel mit diesem Lösemittelgemisch chromatographiert. Methanol und Aceton werden aus der das Produkt enthaltenden Fraktion am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 40 °C Badtemperatur entfernt. Die klare Lösung wird mit einer wäßrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt (Anionenaustausch). Der entstandene Niederschlag wird mit Nitromethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vollständig eingeeengt. Diese Prozedur gilt auch für die Methylierung mit Methyljodid.



Die offenen Wirtverbindungen sind nicht chromatographierbar, da sie auf der Säule haften. Nach der Extraktion mit Chloroform kann direkt der Anionenaustausch vorgenommen werden.

### **5.3.1.2 Synthese der dikationischen Vorstufen der Wirtverbindungen**

Die speziellen Vorschriften in Kap. 5.3.4.1 bis 5.3.4.7 enthalten die eingesetzten Mengen.

In dem experimentellen Aufbau, wie in Kap. 5.3.1.1 beschrieben, wird 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis(brommethyl)benzol in trockenem Acetonitril vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 6 Stdn wird 4,4'-Bipyridin oder 2,7-Diazapyren, gelöst in trockenem Acetonitril, zugetropft. Anschließend werden weitere 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog den Modellverbindungen in Kap. 5.3.1.1.

### **5.3.1.3 Synthese der Wirtverbindungen**

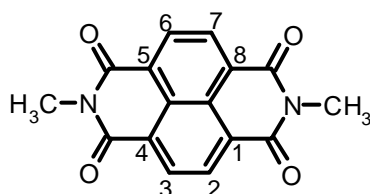
Die speziellen Vorschriften in Kap. 5.3.6.1 bis 5.3.6.6 enthalten die eingesetzten Mengen.

Eine Lösung von 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis(brommethyl)benzol und der dikationischen Vorstufe der Wirtverbindung aus Kap. 5.3.1.2 in trockenem Acetonitril wird in einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstab und Stopfen 2 Wochen lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig *tert*-Butylmethylether gewaschen, um Acetonitril zu entfernen. Der Feststoff wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, um die restlichen Edukte vollständig abzutrennen. Wenn der Extrakt dennoch Ausgangsstoffe enthält, muß mit Hilfe eines Flüssig-Flüssig-Extraktors für spezifisch schwerere Extraktionsmittel die wäßrige Lösung mit Chloroform über Nacht extrahiert werden. Die wäßrige Lösung wird auf ca. 150 ml eingengt und mit einer wäßrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung versetzt. Nach Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, in Aceton zur Vervollständigung des Anionenaustausches unter gelindem Erwärmen gelöst, filtriert und in 300 ml

wäßrige Ammoniumhexafluorophosphatlösung gegossen. Der Niederschlag ist ein Gemisch des gewünschten Produktes und seiner höheren Homologen. Er wird abfiltriert und getrocknet. Zur Isolierung des Produktes wird eine gesättigte Lösung des Feststoffgemisches in trockenem Acetonitril hergestellt und mit soviel Chloroform versetzt, daß die Lösung gerade eintrübt. Das Produkt fällt mit hoher Reinheit als amorpher oder kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Der Niederschlag ist im Falle der 4,4'-Bipyridindium enthaltenden Wirtverbindungen farblos, im Falle der 2,7-Diazapyrendium enthaltenden Wirtverbindungen gelb.

### 5.3.2 Synthese des 2,7-Diazapyrens

#### 5.3.2.1 N,N'-Dimethyl-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid (44)



In Anlehnung an die Literatur [46, 56] wird die Synthese wie folgt durchgeführt.

Ein 1000 ml Dreihalskolben wird mit einem KPG-Rührer und einem Rückflußkühler ausgestattet und mit 800 ml 40%iger wäßriger Methylaminlösung beschickt. Zu der Lösung werden langsam 25 g (93 mmol) 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid gegeben. Die Suspension wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Der rosafarbene Feststoff wird mit Aceton heiß extrahiert und filtriert. Nach Trocknen im Vakuum wird der Feststoff in kleinen Portionen in 500 ml frisch destilliertes, 150 °C heißes *N*-Methylpyrrolidon innerhalb von 45 min. eingetragen. Danach wird die Lösung 5 min. zum Sieden erhitzt, dann auf etwa 80 °C abgekühlt und filtriert. Der Niederschlag wird mit kaltem *N*-Methylpyrrolidon gewaschen bis dieses farblos abläuft. Zuletzt wird mit *tert*-Butylmethylether gewaschen.

**Aussehen:** rosafarbener Feststoff

**Schmelzpunkt:** 349 - 350 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D]Trifluoressigsäure):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.26 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>), 4.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3078 (w), 3061 (w) [aromat., aliph. (C-H)-Valenz]; 1702 (m), 1657 (s) [diimid (C=O)-Valenz]; 1582 (w), 1456 (w), 1412 (w), 1371 (w), 1347 (m), 1286 (s), 1241 (w), 1154 (w), 1046 (m), 893 (w), 807 (w), 767 (m), 725 (w), 571 (w), 519 (w), 441 (w)

**EI-Massenspektrum:**

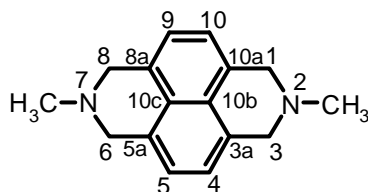
$m/z$  (ue<sup>-1</sup>) = 293 (100 %, M<sup>+</sup>), 265 (19 %, M-N, CH<sub>3</sub>), 249 (20 %, M-N, 2CH<sub>3</sub>), 235 (18 %, M-2N, 2CH<sub>3</sub>), 208 (10 %, M-2N, 2CH<sub>3</sub>, CO), 180 (18 %, M-2N, 2CH<sub>3</sub>, 2CO), 152 (16 %, M-N, 2CH<sub>3</sub>, 3CO), 124 (16 %, M-N, 2CH<sub>3</sub>, 4CO)

Die **Ausbeute** beträgt 24.1 g (88 % d. Th. bezogen auf 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäureanhydrid).

**CAS-Nr.:**

1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäureanhydrid [81-30-1], Methylamin [74-89-5]

### 5.3.2.2 1,3,6,8-Tetrahydro-2,7-dimethyl-2,7-diazapyren (45)



In einer Extraktionsapparatur nach Soxleth werden in einem 1000 ml Dreihalskolben 500 ml Dioxan und 20 g (526.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt. In die Extraktionshülse werden 20 g (68.1 mmol) N,N'-Dimethyl-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid gefüllt. Es wird 1 Tag unter Rückfluß erhitzt bis das Dioxan farblos aus dem Soxleth-Extraktor abläuft. Die Suspension im Kolben färbt sich ockerfarben. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie langsam in einen Erlenmeyerkolben mit Magnetrührstab und 80 g Eis in 300 ml Dioxan gegossen und im Eis/Salz-Bad gekühlt. Der gebildete Aluminiumoxidniederschlag wird abfiltriert und zuerst mit Dioxan, dann mehrmals mit THF extrahiert bis das Filtrat farblos abläuft. Das gesammelte Filtrat wird eingeeengt, anschließend mit 500 ml Chloroform 30 min. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und zur Trockene eingeeengt.

**Aussehen:** hellgelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** 233 - 236 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D]Chloroform):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 7.12 (s, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>), 3.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D]Chloroform):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 131.8 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10b</sub>), 127.5 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>), 121.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>), 58.69 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>), 45.60 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2932 (m) [aromat. (C-H)-Valenz]; 2787 (w), 2768 (m) [aliph. (C-H)-Valenz]; 1594 (m), 1462 (w), 1450 (m), 1420 (w), 1374 (s), 1299 (w), 1278 (s), 1256 (w), 1238 (w), 1119 (s), 1036 (w), 923 (w), 891 (m), 830 (s), 795 (w), 752 (w), 518 (w)

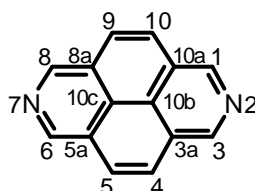
**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u}e_0^{-1}$ ] = 238 (100 %;  $M^+$ )

Die **Ausbeute** beträgt 8.78 g (54 % d. Th. bezogen auf N,N'-Dimethyl-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäurediimid).

**CAS-Nr.:**

Lithiumaluminiumhydrid [16853-85-3]

**5.3.2.3 2,7-Diazapyren (46)**

In Anlehnung an S. Hünig [46] kann die Synthese mit Selen in 90% Ausbeute durchgeführt werden. Zur Vermeidung der mit Selen einhergehenden Risiken wurde die Methode von P. J. Stang [46] mit Pd/C als Dehydrierungsmittel mit einer Ausbeute von 10% gewählt.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** 280 - 284 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D]Chloroform):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.37 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>), 8.02 (s, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D]Chloroform):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 145.4 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>), 129.2 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>), 128.4 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>), 126.4 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3011 (w), 2925 (m-w), 2855 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1652 (w) [(C=N)-Valenz]; 1614 (w), 1574 (m), 1460 (w), 1391 (m) [(C=C)-Valenz]; 1209 (w), 1144 (w), 1125 (w), 1032 (w), 892 (m-s), 822 (w), 792 (m), 718 (s), 675 (m), 507 (w)

**UV/VIS-Spektrum (Methanol):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 229 (4.62), 243 (4.25), 291 (3.67)sch, 302 (4.04), 315 (4.41), 330 (4.57), 346 (3.50), 365 (3.78), 381 (3.74)sch, 386 (4.04)

**FD-Massenspektrum:**

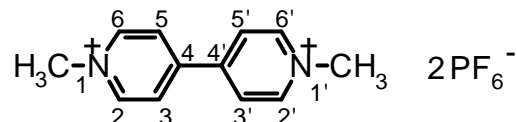
$m/z$  [ue<sub>0</sub><sup>-1</sup>] = 204 (100 %, M<sup>+</sup>)

**CAS-Nr.:**

Selen [7782-49-2], Palladium [7440-05-3]

### 5.3.3 Synthese der Modellverbindungen

#### 5.3.3.1 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) (3)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1. Es werden 0.39 g (2.5 mmol) 4,4'-Bipyridin und 7.10 g (50 mmol) Methyljodid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.44$

**Schmelzpunkt:** Zers. > 180 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_H$  [ppm]: 9.24 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>- Bipy), 8.72 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipy), 4.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

#### **<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_C$  [ppm]: 148.3 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipy), 146.7 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>; C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipy), 126.1 (C<sub>4</sub>, C<sub>4'</sub>-Bipy), 48.1 (CH<sub>3</sub>)

#### **IR-Spektrum:**

$\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3145 (w), 3079 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1649 [(C=N)-Valenz]; 1574 (w), 1512 (w), 1457 (w) [(C=C)-Valenz]; 1346 (w), 1274 (w), 1229 (w), 1193 (w); 848 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

#### **UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 250 (40709)

### Elementaranalyse:

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	30.26	2.97	5.88
gef.	29.60	2.54	6.07

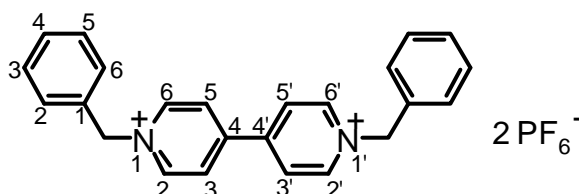
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (476.22 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.67 g (54 % d. Th. bezogen auf 4,4'-Bipyridin).

### CAS-Nr.:

4,4'-Bipyridin [553-26-4], Methyljodid [74-88-4], Ammoniumhexafluorophosphat [16941-11-0]

#### 5.3.3.2 1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) (50)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 0.39 g (2.5 mmol) 4,4'-Bipyridin und 8.55 g (50 mmol) Benzylbromid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**TLC:** R<sub>f</sub> = 0.65

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C



**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.47 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.70 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.59 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Phenyl), 7.46 (m, 6H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-Phenyl), 5.92 (CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 149.4 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 145.2 (C<sub>4</sub>, C<sub>4'</sub>-Bipyr), 129.7 (C<sub>1</sub>-1-Phenyl), 129.4 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1-Phenyl), 129.0 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-1-Phenyl), 127.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 63.66 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3134 (w), 3075 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1638 [(C=N)-Valenz]; 1561 (w), 1499 (w), 1451 (w) [(C=C)-Valenz]; 1361 (w), 1222 (w), 1159 (w); 840 (vs) [(P-F)-Valenz]; 748 (m), 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

λ [nm] (log ε [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 256 (39555)

**Elementaranalyse:**

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	45.87	3.54	4.46
gef.	45.89	3.25	4.36

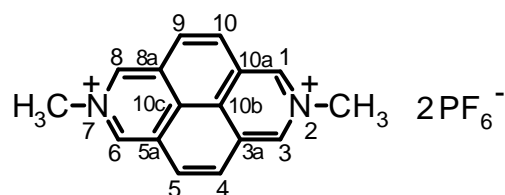
C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (628.42 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.44 g (92 % d. Th. bezogen auf 4,4'-Bipyridin).

**CAS-Nr.:**

Benzylbromid [100-39-0]

### 5.3.3.3 2,7-Dimethyl-2,7-diazapyrenium-Bis(hexafluorophosphat) (51)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 0.51 g (2.5 mmol) 2,7-Diazapyren und 7.10 g (50 mmol) Methyljodid eingesetzt.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.33$

**Schmelzpunkt:** Zers.  $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D}_6\text{]Dimethylsulfoxid):$**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.30 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>), 8.91 (s, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>), 4.89 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D}_6\text{]Dimethylsulfoxid):$**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 142.7 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 129.8 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>-2,7-Diazapyr), 128.5 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>-2,7-Diazapyr), 125.8 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 49.88 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3103 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1638 (vw), 1597 (w) [(C=N)-Valenz]; 1468 (w) [(C=C)-Valenz]; 1295 (w), 1241 (w), 1196 (w), 911 (w); 837 (vs) [(P-F)-Valenz]; 559 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 325 (29312), 339 (37791), 398 (11366), 421 (19562)

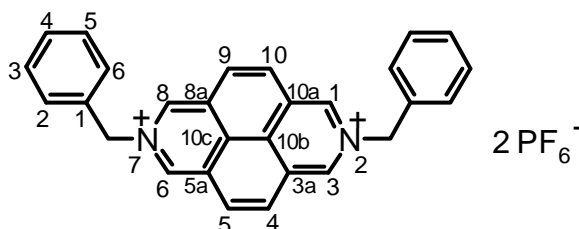
### Elementaranalyse:

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	36.65	2.70	5.34
gef.	37.60	2.77	5.33

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (524.26 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.10 g (85 % d. Th. bezogen auf 2,7-Diazapyren).

### 5.3.3.4 2,7-Dibenzyl-2,7-diazapyrendiium-Bis(hexafluorophosphat) (52)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 0.51 g (2.5 mmol) 2,7-Diazapyren und 8.55 g (50 mmol) Benzylbromid eingesetzt.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**TLC:** R<sub>f</sub> = 0.52

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 10.50 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 8.95 (s, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 7.54 (m, 10H, H-Phenyl), 6.39 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Phenyl)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 141.9 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 134.2 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>-2,7-Diazapyr), 129.2 (C-Phenyl), 127.7 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>-2,7-Diazapyr), 126.4 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 65.52 (CH<sub>2</sub>-Phenyl)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3097 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1622 (w), 1591 (w) [(C=N)-Valenz]; 1456 (w) [(C=C)-Valenz]; 1289 (vw), 1209 (vw), 1170 (w); 841 (vs) [(P-F)-Valenz]; 712 (w), 559 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

λ [nm] (log ε [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 327 (43215), 342 (55234), 399 (20546), 423 (27382)

**Elementaranalyse:**

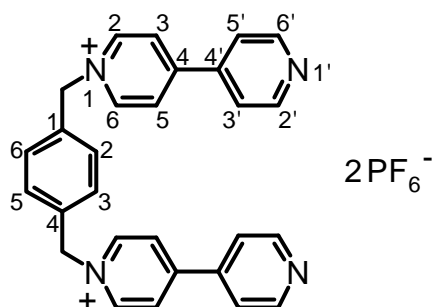
C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	49.71	3.28	4.14
gef.	49.65	3.33	4.21

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (676.46 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.22 g (72 % d. Th. bezogen auf 2,7-Diazapyren).

### 5.3.4 Synthese der dikationischen Vorstufen der Wirtverbindungen

#### 5.3.4.1 1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) (35)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 0.26 g (1 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)benzol gelöst in 5 ml Acetonitril und 0.39 g (2.5 mmol) 4,4'-Bipyridin gelöst in 10 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**TLC:** R<sub>f</sub> = 0.33

**Schmelzpunkt:** Zers. > 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.33 (d, 4H, J = 6.90 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.86 (d, 4H, J = 4.38 Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.66 (d, 4H, J = 6.90 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 7.98 (d, 4H, J = 4.38 Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.80 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-Xyl), 6.16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Xyl)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 155.6 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 152.1 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 146.4 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 142.2 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 136.1 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-Xyl), 131.3 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-Xyl), 127.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 122.8 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 64.60 (CH<sub>2</sub>-Xyl)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3646 (w); 3132 (w), 3051 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1643 (m) [(C=N)-Valenz]; 1600 (w), 1549 (w), 1465 (w), 1410 (w) [(C=C)-Valenz]; 1219 (w), 1171 (w); 838 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	47.60	3.43	7.93
gef.	45.02	3.28	7.31

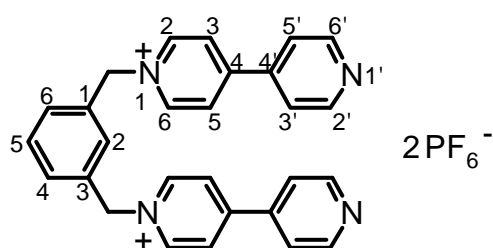
$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$  (706.50 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.64 g (86 % d. Th. bezogen auf 1,4-Bis (brommethyl)benzol).

### CAS-Nr.:

1,4-Bis (brommethyl)benzol [623-24-5]

#### 5.3.4.2 1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) (36)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 0.26 g (1 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol gelöst in 5 ml Acetonitril und 0.39 g (2.5 mmol) 4,4'-Bipyridin gelöst in 10 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.33$

**Schmelzpunkt:** Zers. > 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.30 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.88 (d, 4H, *J* = 6.28 Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.66 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.02 (d, 4H, *J* = 6.28 Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.70 (s, 1H, H<sub>2</sub>-Xyl), 7.58 (m, 3H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-Xyl), 5.90 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Xyl)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 153.0 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 151.0 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 145.5 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 140.7 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 135.1 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>-Xyl), 130.1 (C<sub>2</sub>-Xyl), 129.6 (C<sub>5</sub>-Xyl), 129.0 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-Xyl), 125.8 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 121.9 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 62.57 (CH<sub>2</sub>-Xyl)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3642 (w); 3130 (w), 3069 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1643 (m) [(C=N)-Valenz]; 1600 (w), 1549 (w), 1493 (w), 1458 (w), 1411 (w) [(C=C)-Valenz]; 1220 (w), 1191 (W9), 1165 (w); 858 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

**Elementaranalyse:**

C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	47.60	3.43	7.93
gef.	45.37	3.50	7.54

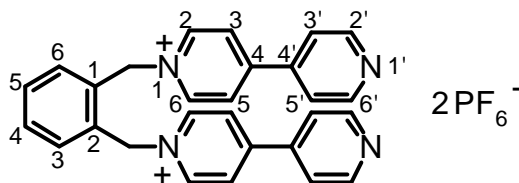
C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (706.50 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.64 g (86 % d. Th. bezogen auf 1,3-Bis(brommethyl)benzol).

**CAS-Nr.:**

1,3-Bis(brommethyl)benzol [626-15-3]

### 5.3.4.3 1,1''-[1,2-Phenylenebis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) (37)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 0.26 g (1 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol gelöst in 5 ml Acetonitril und 0.39 g (2.5 mmol) 4,4'-Bipyridin gelöst in 10 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.33$

**Schmelzpunkt:** Zers. > 190 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_H$  [ppm]: 9.21 (d, 4H,  $J = 6.60$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.95 (d, 4H,  $J = 5.65$  Hz, H<sub>2</sub>', H<sub>6</sub>'-Bipyr), 8.69 (d, 4H,  $J = 6.60$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.13 (d, 4H,  $J = 5.65$  Hz, H<sub>3</sub>', H<sub>5</sub>'-Bipyr), 7.55 (d, 4H,  $J = 6.25$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>-Xyl), 7.31 (d, 4H,  $J = 6.95$  Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-Xyl), 6.12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Xyl)

#### **<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_C$  [ppm]: 152.7 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 149.9 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 145.8 (C<sub>2</sub>', C<sub>6</sub>'-Bipyr), 142.0 (C<sub>4</sub>'-Bipyr), 132.6 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-Xyl), 130.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-Xyl), 129.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-Xyl), 126.0 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 122.5 (C<sub>3</sub>', C<sub>5</sub>'-Bipyr), 59.99 (CH<sub>2</sub>-Xyl)

#### **IR-Spektrum:**

$\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3670 (w); 3132 (w), 3076 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1642 (m), 1609 (w) [(C=N)-Valenz]; 1502 (w), 1462 (w), 1413 (w) [(C=C)-Valenz]; 1218 (w); 848 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)



### Elementaranalyse:

$C_{28}H_{24}N_4P_2F_{12}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	47.60	3.43	7.93
gef.	41.44	2.93	6.73

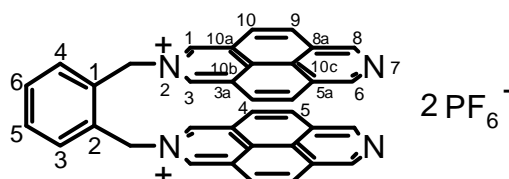
$C_{28}H_{24}N_4P_2F_{12}$  (706.50 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.49 g (67 % d. Th. bezogen auf 1,2-Bis(brommethyl)benzol).

### CAS-Nr.:

1,2-Bis(brommethyl)benzol [91-13-4]

#### 5.3.4.4 2,2'-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrenidium-Bis(hexafluorophosphat) (49)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.2 ausgeführt. Es werden 0.26 g (1 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol gelöst in 5 ml Acetonitril und 0.66 g (2.5 mmol) 2,7-Diazapyren gelöst in 10 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.40$

**Schmelzpunkt:** Zers. > 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.52 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 9.45 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.21 (d, 4H,  $J = 9.10$  Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.10 (d, 4H,  $J = 9.43$  Hz, H<sub>5</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>9'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.95 (m, 4H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-Xyl), 6.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 147.5 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 137.7 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-Xyl), 134.4 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10b'</sub>-2,7-Diazapyr), 132.4 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>8'</sub>, C<sub>9'</sub>-2,7-Diazapyr), 131.8 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-Xyl), 130.1 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-Xyl), 127.2 (C<sub>3a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>10a'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.4 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 125.3 (C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>-2,7-Diazapyr), 124.5 (C<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>10'</sub>), 122.1 (C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>-2,7-Diazapyr), 62.5 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3085 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1633 (w), 1583 (w) [(C=N)-Valenz]; 1467 (w), 1425 (w), 1389 (w) [(C=C)-Valenz]; 1279 (w), 1263 (w), 1217 (w), 1162 (w), 1147 (w); 841 (vs) [(P-F)-Valenz]; 715 (w), 559 (m)

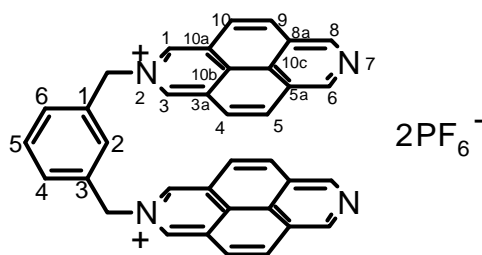
**Elementaranalyse:**

C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	53.87	3.02	6.98
gef.	50.34	3.32	6.37

C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (802.56 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.77 g (65 % d. Th. bezogen auf 1,2-Bis(brommethyl)benzol).

**5.3.4.5 2,2'-[1,3-Phenylenebis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) (47)**



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.2 ausgeführt. Es werden 0.26 g (1 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol gelöst in 5 ml Acetonitril und 0.66 g (2.5 mmol) 2,7-Diazapyren gelöst in 10 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.50$

**Schmelzpunkt:** Zers.  $> 180\text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D}_6\text{]Dimethylsulfoxid):}$**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.09 (s, 4H,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_2'$ ,  $\text{H}_3'$ -2,7-Diazapyr), 9.87 (s, 4H,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_6'$ ,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_8'$ -2,7-Diazapyr), 8.70 (d, 4H,  $J = 9.10\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_4'$ ,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{10}'$ -2,7-Diazapyr), 8.50 (d, 4H,  $J = 9.10\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_5'$ ,  $\text{H}_9$ ,  $\text{H}_9'$ -2,7-Diazapyr), 7.70 (s, 1H,  $\text{H}_2$ -1,3-Xyl), 7.78 (m, 3H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ -1,3-Xyl) 6.32 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D}_6\text{]Dimethylsulfoxid):}$**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 148.0 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_1'$ ,  $\text{C}_3'$ -2,7-Diazapyr), 139.3 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ -Xyl), 135.8 ( $\text{C}_{10\text{b}}$ ,  $\text{C}_{10\text{b}'}$ -2,7-Diazapyr), 130.8 ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_8'$ ,  $\text{C}_9'$ ), 130.3 ( $\text{C}_3$ -1,3-Xyl), 129.7 ( $\text{C}_{3\text{a}}$ ,  $\text{C}_{10\text{a}}$ ,  $\text{C}_{3\text{a}'}$ ,  $\text{C}_{10\text{a}'}$ -2,7-Diazapyr), 128.5 ( $\text{C}_5$ -1,3-Xyl), 128.4 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$ -1,3-Xyl), 127.8 ( $\text{C}_{10\text{c}}$ ,  $\text{C}_{10\text{c}'}$ -2,7-Diazapyr), 126.3 ( $\text{C}_{5\text{a}}$ ,  $\text{C}_{8\text{a}}$ ,  $\text{C}_{5\text{a}'}$ ,  $\text{C}_{8\text{a}'}$ -2,7-Diazapyr), 125.5 ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_4'$ ,  $\text{C}_{10}'$ -2,7-Diazapyr), 123.5 ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_5'$ ,  $\text{C}_9'$ -2,7-Diazapyr), 64.5 ( $\text{CH}_2$ -Xyl)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3643 (w); 3100 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1634 (w), 1583 (w), [(C=N)-Valenz]; 1464 (w), 1427 (w) [(C=C)-Valenz]; 1280 (w), 1217 (w), 1167 (w), 1146 (w); 840 (vs) [(P-F)-Valenz]; 713 (w), 557 (m)

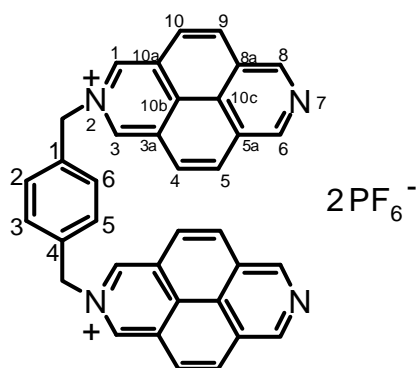
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	53.87	3.02	6.98
gef.	49.50	2.93	6.08

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$  (802.56 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.63 g (78 % d. Th. bezogen auf 1,3-Bis(brommethyl)benzol).

#### 5.3.4.6 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrenidium-Bis(hexafluorophosphat) (48)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.2 ausgeführt. Es werden 1.30 g (4.9 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)benzol gelöst in 50 ml Acetonitril und 2.05 g (10.0 mmol) 2,7-Diazapyren gelöst in 250 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**TLC:**  $R_f = 0.50$

**Schmelzpunkt:** Zers. > 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.77 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 9.72 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.64 (d, 4H, *J* = 9.10 Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.48 (d, 4H, *J* = 9.10 Hz, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>9'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.53 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Xyl), 5.75 (s, 4H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 148.1 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 139.4 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-Xyl), 136.2 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10b'</sub>-2,7-Diazapyr), 130.6 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 129.8 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Xyl), 128.4 (C<sub>3a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>10a'</sub>-2,7-Diazapyr), 127.6 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.1 (C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>-2,7-Diazapyr), 125.3 (C<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 123.3 (C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>-2,7-Diazapyr), 64.5 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3639 (w); 3102 (w), 3016 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1626 (w), 1582 (w), [(C=N)-Valenz]; 1466 (w), 1426 (w) [(C=C)-Valenz]; 1280 (w), 1220 (w), 1162 (w), 1147 (w); 838 (vs) [(P-F)-Valenz]; 714 (w), 558 (m)

**Elementaranalyse:**

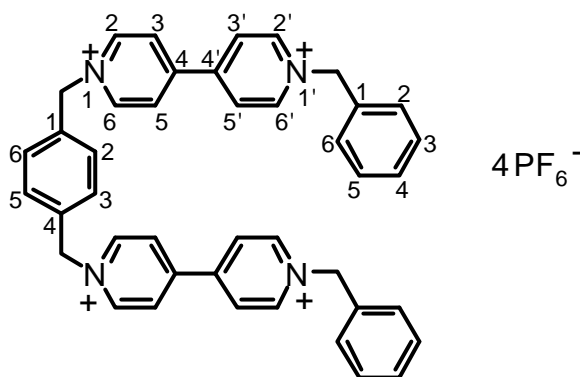
C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	53.87	3.02	6.98
gef.	42.84	4.05	5.94

C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (802.56 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 4.97 g (62 % d. Th. bezogen auf 1,4-Bis(brommethyl)benzol).

### 5.3.5 Synthese der halboffenen Wirtverbindungen

#### 5.3.5.1 1',1'''-Dibenzyl-1,1''-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorosphat) (25)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.77 g (2.5 mmol) 1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorosphat) und 8.55 g (50 mmol) Benzylbromid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers.> 180 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.50 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.47 (d, 4H,  $J = 7.23$  Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.73 (d, 4H,  $J = 4.08$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.71 (d, 4H,  $J = 4.10$  Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.68 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 7.47 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-1-Phenyl), 7.47 (m, 6H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1-Phenyl), 5.93 (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

#### **<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 149.4 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 149.2 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 145.7 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 145.6 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 135.2 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 134.1 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 129.7 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-1,4-Phenyl), 129.6 (C<sub>1</sub>-1-Phenyl), 129.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1-Phenyl), 128.9 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-1-Phenyl), 127.2 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 63.57 (CH<sub>2</sub>-1,4Phenyl), 62.95 (CH<sub>2</sub>-1-Phenyl)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3141 (w), 3079 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1641 (m) [(C=N)-Valenz], 1562 (w), 1503 (w), 1452 (w) [(C=C)-Valenz]; 1360 (w), 1225(w), 1158 (w); 854(vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 254 (105809)

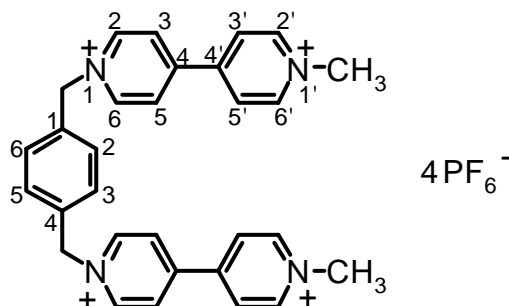
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	42.79	3.26	4.75
gef.	42.85	3.18	4.74

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1178.72 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.77 g (60 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.5.2 1',1'''-Dimethyl-1,1''-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (9)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.77 g (2.5 mmol) 1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 7.10 g (50 mmol) Methyljodid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers.> 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.47 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.27 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.77 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.70 (d, 4H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.69 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 5.93 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-1,4-Phenyl), 4.43 (s, 4H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 148.3 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 147.1 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 145.6 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 144.8 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 134.2 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 128.7 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 126.0 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-1,4-Phenyl), 125.1 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 61.89 (CH<sub>2</sub>), 47.07 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3142 (w), 3077 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1642 (m) [(C=N)-Valenz]; 1564 (w), 1507 (w), 1452 (w) [(C=C)-Valenz]; 1343 (w), 1273 (w), 1225 (w), 1190 (w); 854 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 257 (52604)

**Elementaranalyse:**

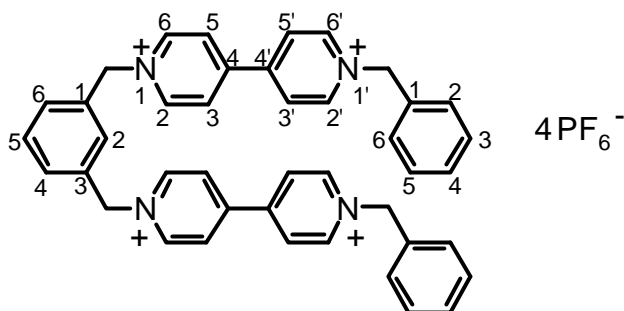
C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	35.10	2.95	5.46
gef.	34.43	2.72	5.44

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1026.52 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.14 g (43 % d. Th. bezogen auf 1,1"-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).



**5.3.5.3 1',1'''-Dibenzyl-1,1''-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (26)**



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.77 g (2.5 mmol) 1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 8.55 g (50 mmol) Benzylbromid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers.> 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.51 (d, 4H,  $J = 6.93$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.44 (d, 4H,  $J = 6.93$  Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.75 (d, 4H,  $J = 4.70$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.72 (d, 4H,  $J = 4.70$  Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.84 (s, 1H, H<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 7.60 (m, 2H, H<sub>4</sub>-1-Phenyl), 7.50 (m, 8H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1-Phenyl), 7.24 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 6.17 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 5.96 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-1-Phenyl)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 149.1 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 145.9 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 145.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>4'</sub>-Bipyr), 134.8 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 134.1 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 129.7 (C<sub>1</sub>-1,3-Phenyl), 129.6 (C<sub>1</sub>-1-Phenyl), 129.3 (C<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 128.9 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1-Phenyl), 127.2 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-1-Phenyl), 127.1 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 63.57 (CH<sub>2</sub>)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3138 (w), 3076 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1640 (m) [(C=N)-Valenz]; 1562 (w), 1502 (w), 1450 (m) [(C=C)-Valenz]; 1348 (w), 1222 (w), 1160 (w); 840 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 259 (64429)

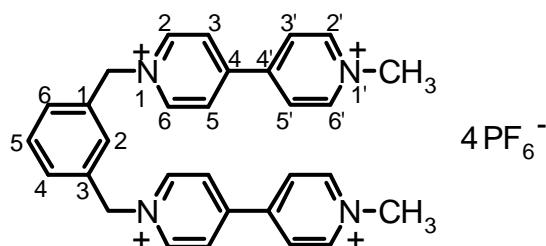
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	42.79	3.26	4.75
gef.	40.53	3.27	4.61

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1178.72 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.89 g (62 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.5.4 1,1'''-Dimethyl-1,1''-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (10)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.77 g (2.5 mmol) 1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 7.10 g (50 mmol) Methyljodid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers.> 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.45 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.28 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.79 (d, 4H, *J* = 6.93 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.72 (d, 4H, *J* = 6.93 Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.83 (s, 1H, H<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 7.57 (m, 3H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,3-Phenyl), 5.95 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 147.3 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 146.0 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 144.6 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 143.9 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 132.8 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>-1,3-Phenyl), 128.3 (C<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 127.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,3-Phenyl), 125.0 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 124.1 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 61.05 (CH<sub>2</sub>), 46.08 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3141 (w), 3079 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1642 (m) [(C=N)-Valenz]; 1564 (w), 1506 (w), 1454 (w) [(C=C)-Valenz]; 1224 (w), 1192 (w), 1161 (w); 841 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

λ [nm] (log ε [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 258 (57316)

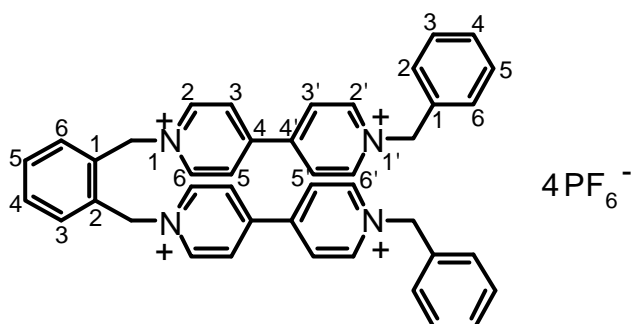
**Elementaranalyse:**

C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	35.10	2.95	5.46
gef.	35.25	3.05	5.45

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1026.52 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.82 g (33 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

**5.3.5.5 1',1'''-Dibenzyl-1,1''-[1,2-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (27)**



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.77 g (2.5 mmol) 1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 8.55 g (50 mmol) Benzylbromid eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers.> 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.53 (d, 4H,  $J = 6.93$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.21 (d, 4H,  $J = 6.93$  Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.79 (d, 4H,  $J = 7.23$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.43 (d, 4H,  $J = 7.23$  Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.35 (d, 2H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 7.60 (m, 2H, H<sub>4</sub>-1-Phenyl), 7.50 (m, 8H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1-Phenyl), 7.24 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 6.17 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 5.96 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-1-Phenyl)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 149.7 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 149.1 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 146.3 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 145.8 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 134.1 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 132.6 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 130.2 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 129.6 (C<sub>1</sub>-1-Phenyl), 129.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1-Phenyl), 128.9 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-1-Phenyl), 127.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 127.2 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 63.60 (CH<sub>2</sub>)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3136 (w), 3074 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1638 (m) [(C=N)-Valenz]; 1561 (w), 1502 (w), 1452 (w) [(C=C)-Valenz]; 1356 (w), 1221 (w), 1158 (w); 846 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 259 (53889)

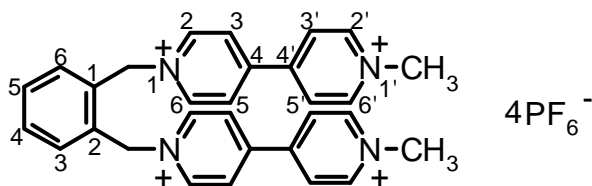
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	42.79	3.26	4.75
gef.	42.44	3.20	4.85

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1178.72 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.18 g (38 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.5.6 1',1'''-Dimethyl-1,1''-[1,2-phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridintetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (11)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.77 g (2.5 mmol) 1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 7.10 g (50 mmol) Methyljodid eingesetzt.

**Aussehen:** farboser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers.> 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.39 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.30 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub>-Bipyr), 8.84 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.76 (d, 4H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>-Bipyr), 7.53 (m, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 7.25 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 6.18 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 149.6 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 148.0 (C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 146.7 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 146.4 (C<sub>4'</sub>-Bipyr), 132.6 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 130.2 (C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 129.3 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 127.0 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 126.2 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 60.27 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3141 (w), 3079 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1642 (m) [(C=N)-Valenz]; 1568 (w), 1509 (w), 1456 (w) [(C=C)-Valenz]; 1358 (w), 1278 (w), 1223 (w), 1198 (w); 862 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

λ [nm] (log ε [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) = 259 (98704)

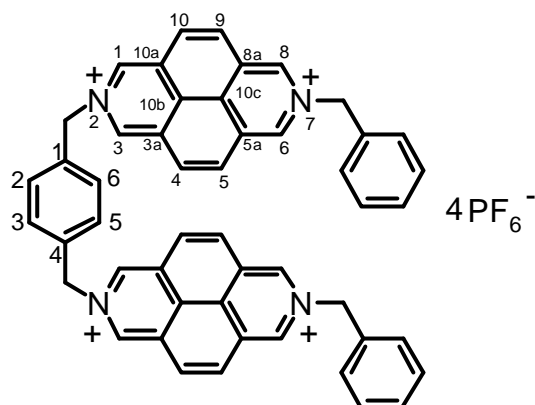
**Elementaranalyse:**

C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	35.10	2.95	5.46
gef.	35.17	2.96	5.49

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1026.52 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 1.24 g (46 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

### 5.3.5.7 7,7'-Dibenzyl-2,2'-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyren-tetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (31)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 4.80 g (28.1 mmol) Benzylbromid gelöst in 10 ml Acetonitril und 1.89 g (2.36 mmol) 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) gelöst in 60 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelbbrauner Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 190 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.51 (s, 8H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>3'</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.94 (s, 8H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.85 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Xyl), 7.71 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-1-Phenyl), 7.50 (m, 6H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1-Phenyl), 6.42 (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

#### **<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 142.0 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 139.0 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 135.5 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-1,4-Xyl), 134.2 (C<sub>1</sub>-Phenyl), 130.7 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10b'</sub>-2,7-Diazapyr), 130.3 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 130.1 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Xyl), 129.3 (C<sub>4</sub>-Phenyl), 129.3 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Phenyl), 129.2 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Phenyl), 128.3 (C<sub>3a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>10a'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.4 (C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>-2,7-Diazapyr), 123.1 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>, C<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 65.6 (CH<sub>2</sub>-Xyl), 65.0 (CH<sub>2</sub>-Phenyl)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3644 (w); 3101 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1625 (w), 1592 (w), [(C=N)-Valenz]; 1459 (w), 1428 (w) [(C=C)-Valenz]; 1171 (w), 1147 (w); 851 (vs) [(P-F)-Valenz]; 712 (w), 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 327 (61435), 343 (83185), 400 (21208), 422 (29315)

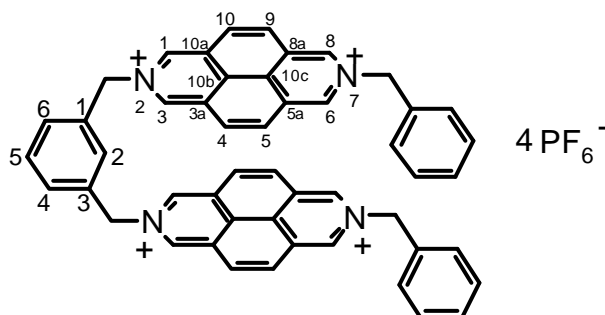
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	47.11	3.01	4.40
gef.	47.30	3.15	4.49

$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1274.78 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.24 g (8 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.5.8 7,7'-Dibenzyl 2,2'-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyren-tetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (32)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 10.1 g (59.3 mmol) Benzylbromid gelöst in 10 ml Acetonitril und 2.39 g (2.98 mmol) 2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) gelöst in 50 ml Acetonitril verwendet.



**Aussehen:** gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 10.55 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>-2,7-Diazapyr), 10.49 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>6</sub>', H<sub>8</sub>'-2,7-Diazapyr), 8.97 (d, 4H, J = 4.73 Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4</sub>', H<sub>5</sub>', H<sub>9</sub>', H<sub>10</sub>'-2,7-Diazapyr), 7.75 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,3-Xyl), 7.52 (m, 10H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1-Phenyl) 6.43 (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 142.0 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>1</sub>', C<sub>3</sub>', C<sub>6</sub>', C<sub>8</sub>'-2,7-Diazapyr), 135.0 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>-1,3-Xyl), 134.2 (C1-Phenyl), 130.3 (C2-1,3-Xyl), 130.1 (C4, C5, C6-1,3-Xyl), 129.7 (C3, C4, C5, C6-Phenyl), 129.3 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>, C<sub>10b</sub>', C<sub>10c</sub>'-2,7-Diazapyr), 129.2 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a</sub>', C<sub>5a</sub>', C<sub>8a</sub>', C<sub>10a</sub>'-2,7-Diazapyr), 126.4 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4</sub>', C<sub>5</sub>', C<sub>9</sub>', C<sub>10</sub>'-2,7-Diazapyr), 65.6 (CH<sub>2</sub>-Xyl), 65.1 (CH<sub>2</sub>-Phenyl)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3663 (w); 3096 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1624 (w), 1590 (w), [(C=N)-Valenz]; 1457 (w) [(C=C)-Valenz]; 1171 (w); 839 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

λ [nm] (log ε [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 327 (56796), 343 (75027), 399 (19227), 424 (30165)

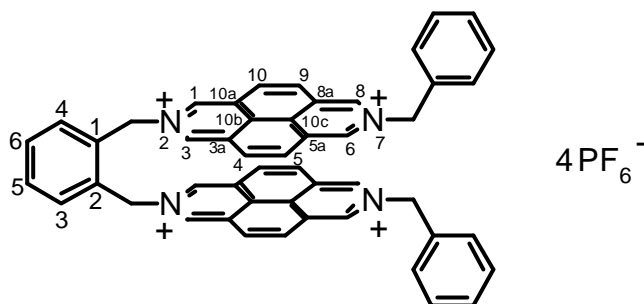
**Elementaranalyse:**

C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	47.11	3.01	4.40
gef.	47.32	3.30	4.49

C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1274.78 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.26 g (7 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).

**5.3.5.9 7,7'-Dibenzyl-2,2'-(1,2-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyren-tetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (33)**



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 1.63 g (9.5 mmol) Benzylbromid gelöst in 10 ml Acetonitril und 0.49 g (0.61 mmol) 2,2'-(1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendiium-Bis(hexafluorophosphat) gelöst in 60 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelbbrauner Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 190 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.56 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 10.53 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.99 (d, 8H,  $J = 5.03$  Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.73 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,2-Xyl), 7.51 (m, 10H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1-Phenyl) 6.43 (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 142.1 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>, C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 134.2 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-1,2-Xyl, C<sub>1</sub>-Phenyl), 130.7 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Xyl), 130.2 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>, C<sub>10b'</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 129.7 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Phenyl), 129.3 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-Phenyl), 129.2 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1,2-Xyl), 128.2 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>, C<sub>10a'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.6 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>, C<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 65.6 (CH<sub>2</sub>-Xyl, CH<sub>2</sub>-Phenyl)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3659 (w); 3094 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1624 (w), 1591 (w), [(C=N)-Valenz]; 1457 (w) [(C=C)-Valenz]; 1165 (w); 838 (vs) [(P-F)-Valenz]; 701 (w), 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 327 (58956), 343 (72393), 400 (24165), 424 (36135)

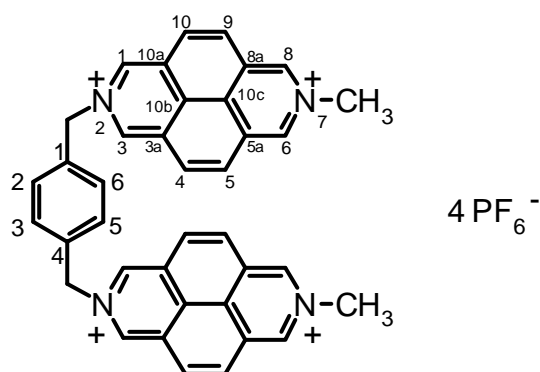
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	47.11	3.01	4.40
gef.	46.63	4.14	4.06

$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1274.78 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.43 g (56 % d. Th. bezogen auf 2,2'-(1,2-Phenylenbis(methylen))bis-2,7-diazapyrenidium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.5.10 7,7'-Dimethyl-2,2'-[1,4-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyren-tetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (28)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 7.37 g (51.9 mmol) Methyljodid gelöst in 10 ml Acetonitril und 2.02 g (2.5 mmol) 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrenidium-Bis(hexafluorophosphat) gelöst in 70 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.51 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 10.33 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.92 (s, 8H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.86 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Xyl), 6.43 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 142.9 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 141.9 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 135.5 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-1,4-Xyl), 130.1 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10b'</sub>-2,7-Diazapyr), 130.0 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Xyl), 129.4 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 128.6 (C<sub>3a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>10a'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.5 (C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>-2,7-Diazapyr), 125.8 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>, C<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 65.0 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3652 (w); 3099 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1628 (w), 1597 (w), [(C=N)-Valenz]; 1466 (w) [(C=C)-Valenz]; 1276 (w), 1169 (w); 843 (vs) [(P-F)-Valenz]; 701 (w), 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 326 (72871), 341 (93443), 398 (30949), 422 (44773)

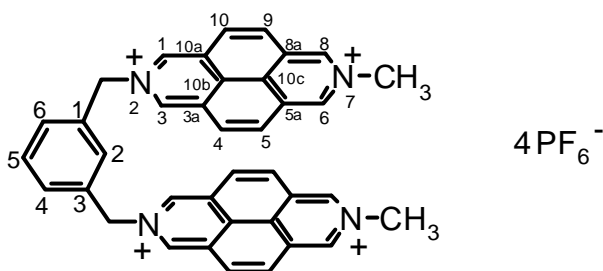
**Elementaranalyse:**

C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	40.65	2.70	5.00
gef.	41.55	3.93	5.07

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (1122.57 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.49 g (18 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).

### 5.3.5.11 7,7'-Dimethyl-2,2'-[1,3-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyren-tetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (29)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 11.02 g (77.6 mmol) Methyljodid gelöst in 10 ml Acetonitril und 1.77 g (2.21 mmol) 2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) gelöst in 40 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelbbrauner Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 190 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.47 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 10.36 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.93 (s, 8H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.74 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,3-Xyl), 6.44 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.93 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 142.9 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 142.0 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 135.1 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>-1,3-Xyl), 130.2 (C<sub>2</sub>-1,3-Xyl), 130.0 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,3-Xyl), 129.2 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10b'</sub>-2,7-Diazapyr), 128.5 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.5 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>)

C<sub>10a</sub>-2,7-Diazapyr), 125.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>, C<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 65.1 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CH<sub>3</sub>)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3663 (w); 3100 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1631 (w), 1596 (w), [(C=N)-Valenz]; 1463 (w) [(C=C)-Valenz]; 1306 (w), 1190 (w), 1170 (w); 838 (vs) [(P-F)-Valenz]; 702 (w), 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 326 (47337), 341 (62073), 399 (19225), 423 (29455)

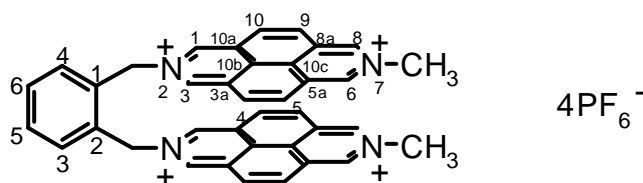
### Elementaranalyse:

C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	40.65	2.70	5.00
gef.	43.39	3.23	5.04

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (1122.57 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.35 g (14 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.5.12 7,7'-Dimethyl-2,2'-[1,2-phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyren-tetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (30)



Die Synthese wird nach der Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.1 ausgeführt. Es werden 10.8 g (75.9 mmol) Methyljodid gelöst in 10 ml Acetonitril und 1.82 g (2.27mmol) 2,2'-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) gelöst in 70 ml Acetonitril verwendet.

**Aussehen:** gelbbrauner Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 10.34 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>1'</sub>, H<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 10.32 (s, 4H, H<sub>6</sub>, H<sub>6'</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 8.90 (m, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>9'</sub>, H<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 7.59 (m, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,2-Xyl), 6.69 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 142.2 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>1'</sub>, C<sub>3'</sub>-2,7-Diazapyr), 142.1 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>6'</sub>, C<sub>8'</sub>-2,7-Diazapyr), 134.2 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-1,2-Xyl), 103.7 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Xyl), 130.1 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10b'</sub>-2,7-Diazapyr), 129.6 (C<sub>10c</sub>, C<sub>10c'</sub>-2,7-Diazapyr), 129.2 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1,2-Xyl), 129.2 (C<sub>3a</sub>, C<sub>10a</sub>, C<sub>3a'</sub>, C<sub>10a'</sub>-2,7-Diazapyr), 129.1 (C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>5a'</sub>, C<sub>8a'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.6 (C<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>4'</sub>, C<sub>10'</sub>-2,7-Diazapyr), 126.3 (C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>5'</sub>, C<sub>9'</sub>-2,7-Diazapyr), 65.5 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CH<sub>3</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3671 (w); 3096 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1595 (w), [(C=N)-Valenz]; 1464 (w) [(C=C)-Valenz]; 1312 (w), 1193 (w); 842 (vs) [(P-F)-Valenz]; 702 (w), 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

λ [nm] (log ε [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) = 326 (25527), 342 (33355), 399 (8945), 424 (15862)

**Elementaranalyse:**

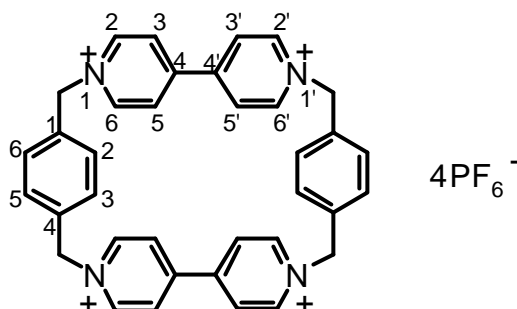
C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	40.65	2.70	5.00
gef.	39.42	3.05	4.98

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (1122.57 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.71 g (28 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorosphat)).

### 5.3.6 Synthese der geschlossenen Wirtverbindungen

#### 5.3.6.1 3,10,17,24-Tetraazoniaheptacyclo[24.2.2.2<sup>3.6</sup>.2<sup>7.10</sup>.2<sup>12.15</sup>.2<sup>17.20</sup>.2<sup>21.24</sup>]-tetraconta-1(28),3,5,7,9,12,14,17,19,21,23,26,29,31,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (14)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 1.00 g (1.4 mmol) 1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 0.37 g (1.4 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)benzol eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 190 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.46 (d, 8H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.66 (d, 8H,  $J = 6.90$  Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 7.72 (s, 8H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 5.81 (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 147.9 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>-Bipyr), 145.0 (C<sub>4</sub>-Bipyr), 136.5 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-1,4-Phenyl), 130.0 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>-Bipyr), 127.0 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 65.06 (CH<sub>2</sub>)



### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3133 (w), 3080 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1637 (m) [(C=N)-Valenz]; 1558 (w), 1506 (w); 1450 (m) [(C=C)-Valenz]; 1348 (w), 1278 (w), 1227 (w), 1154 (m), 864 (s); 839 (vs) [(P-F)-Valenz]; 780 (m), 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 256 (67900)

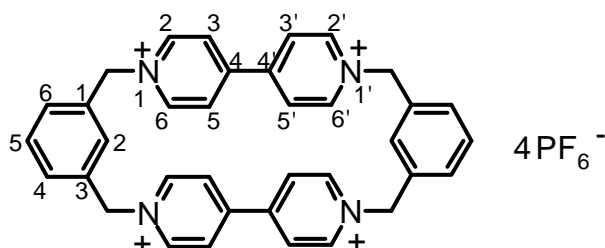
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	39.28	2.94	5.09
gef.	36.68	2.67	5.21

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1100.60 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.54 g (35 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.6.2 3,10,18,25-Tetraazoniaheptacyclo[25.2.2.2<sup>3.6</sup>.2<sup>7.10</sup>.2<sup>12.16</sup>.2<sup>18.21</sup>.2<sup>22.25</sup>]-tetraconta-1(30),3,5,7,9,12,14,16(36),18,20,22,24,27(31),28,32,34,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (12)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 1.00 g (1.4 mmol) 1,1''-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat) und 0.37 g (1.4 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 190 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.28 (d, 8H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.50 (d, 8H, *J* = 6.90 Hz, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 7.75 (d, 4H, *J* = 7.23 Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>-1,3-Phenyl), 7.64 (m, 2H, H<sub>5</sub>-1,3-Phenyl), 7.20 (s, 2H, H<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 5.95 (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 148.6 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 145.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>4'</sub>-Bipyr), 135.8 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>-1,3-Phenyl), 130.5 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 126.9 (C<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 126.5 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,3-Phenyl), 63.62 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3596 (w); 3146 (w), 3074 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1641 (m) [(C=N)-Valenz]; 1562 (w), 1508 (w); 1452 (m) [(C=C)-Valenz]; 1343 (w), 1228 (w), 1167 (w), 839 (vs) [(P-F)-Valenz]; 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

λ [nm] (log ε [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) = 250 (65381)

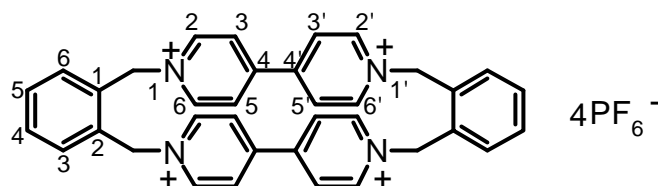
**Elementaranalyse:**

C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	39.28	2.94	5.09
gef.	38.75	2.76	5.04

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1100.60 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.55 g (36 % d. Th. bezogen auf 1,1"-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindiiium-Bis(hexafluorophosphat)).

**5.3.6.3 3,10,19,26-Tetraazoniaheptacyclo[26.2.2.2<sup>3.6</sup>.2<sup>7.10</sup>.2<sup>12.17</sup>.2<sup>19.22</sup>.2<sup>23.26</sup>]-tetraconta-1(32),3,5,7,9,12,14,16,19,21,23,25,28,30,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (13)**



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 1.00 g (1.4 mmol) 1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridin-dium-Bis(hexafluorophosphat) und 0.37 g (1.4 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol eingesetzt.

**Aussehen:** farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 9.50 (d, 2H,  $J = 5.03$  Hz, syn-H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 9.48 (d, 2H,  $J = 4.70$  Hz, anti-H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.69 (d, 2H,  $J = 5.65$  Hz, syn-H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.67 (d, 2H,  $J = 4.38$  Hz, anti-H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.56 (d, 2H,  $J = 5.03$  Hz, syn-H<sub>2'</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.54 (d, 2H,  $J = 4.70$  Hz, anti-H<sub>2'</sub>, H<sub>6</sub>-Bipyr), 8.31 (d, 2H,  $J = 5.65$  Hz, syn-H<sub>3'</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.29 (d, 2H,  $J = 4.38$  Hz, anti-H<sub>3'</sub>, H<sub>5</sub>-Bipyr), 8.15 (m, 4H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 7.95 (m, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 6.69 (d, 4H, syn-CH<sub>2</sub>), 6.37 (d, 4H, anti-CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 137.4 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>2'</sub>, C<sub>6'</sub>-Bipyr), 137.3 (C<sub>4</sub>, C<sub>4'</sub>-Bipyr), 133.8 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 132.1 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>3'</sub>, C<sub>5'</sub>-Bipyr), 128.2 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 63.47 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3138 (w), 3078 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1637 (w) [(C=N)-Valenz]; 1558 (w), 1502 (w), 1448 (w) [(C=C)-Valenz]; 1370 (vw), 1221 (vw), 1152 (w); 864 (s), 849 (vs) [(P-F)-Valenz]; 756 (w), 559 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):

$\lambda$  [nm] ( $\log \varepsilon$  [ $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) = 251 (93790)

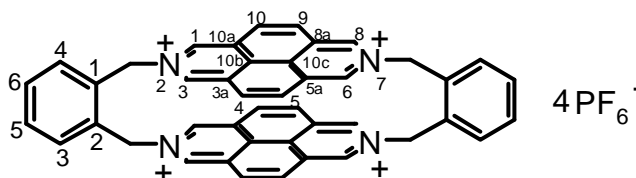
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	39.28	2.94	5.09
gef.	39.14	3.00	5.06

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1100.60 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.94 g (61 % d. Th. bezogen auf 1,1''-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridindium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.6.4 3,10,19,26-Tetraazonia-5,8,21,24,33,35,39,42-tetraethenoheptacyclo[26.2.2.2<sup>3,6</sup>.2<sup>7,10</sup>.2<sup>12,17</sup>.2<sup>19,22</sup>.2<sup>23,26</sup>]-tetraconta-1(32),3,5,7,9,12,14,16,19,21,23,25,28,30,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (24)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 3.02 g (3.76 mmol) 2,2'-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) und 1.00 g (3.79 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol eingesetzt.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.3 (s, 2H, syn-H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 10.2 (s, 2H, anti- H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 9.07 (s, 2H, syn-H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 9.04 (s, 2H, anti- H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 8.17 (m, 4H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 8.07 (m, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 6.79 (d, 4H, syn-CH<sub>2</sub>), 6.52 (d, 4H, syn-CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 141.5 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 136.0 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-1,2-Phenyl), 131.7 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-1,2-Phenyl), 130.0 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-1,2-Phenyl), 127.7 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>-2,7-Diazapyr), 126.9 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>-2,7-Diazapyr), 123.6 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 63.68 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3097 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1623 (w), 1591 (w), [(C=N)-Valenz]; 1463 (w), 1450 (w), 1428 (w) [(C=C)-Valenz]; 1277 (w), 1163 (w); 849 (vs) [(P-F)-Valenz]; 753 (w), 741 (w), (703) (w), 558 (m), 481 (w)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 328 (28895), 411 (16320), 428 (11039)

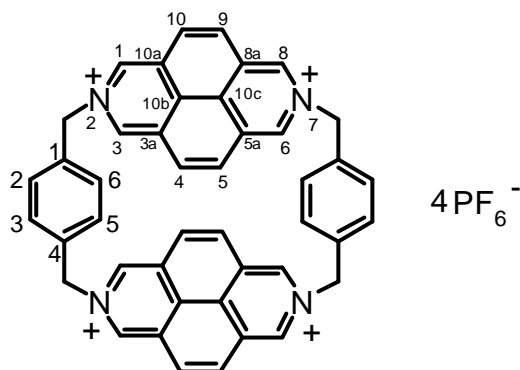
**Elementaranalyse:**

C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	44.16	2.70	4.68
gef.	35.88	2.98	5.36

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1196.62 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.45 g (10 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).

**5.3.6.5 3,10,17,24-Tetraazonia-5,8,19,22,30,33,38,41-tetraethenoheptacyclo[24.2.2.2<sup>3.5</sup>.2<sup>7.9</sup>.2<sup>12.14</sup>.2<sup>17.19</sup>.2<sup>21.23</sup>]-tetracont-1(28),3,5,7,9,12,14,17,19,21,23,26,29,31,33,35,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (22)**



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 2.96 g (3.69 mmol) 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) und 1.00 g (3.79 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)benzol eingesetzt.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 10.5 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 8.89 (s, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 7.79 (s, 4H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 6.38 (s, 4H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 142.1 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 139.2 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>-1,4-Phenyl), 130.8 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>-2,7-Diazapyr), 130.1 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>-2,7-Diazapyr), 129.7 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 129.2 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-1,4-Phenyl), 64.89 (CH<sub>2</sub>)

### IR-Spektrum:

$\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3643 (w); 3103 (w), 3039 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1627 (w), 1593 (w), [(C=N)-Valenz]; 1463 (w), 1427 (w) [(C=C)-Valenz]; 1282 (w), 1175 (w), 1146 (w); 839 (vs) [(P-F)-Valenz]; 713 (w), 558 (m)

### UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 327 (55551), 343 (74299), 400 (19707), 422 (27115)

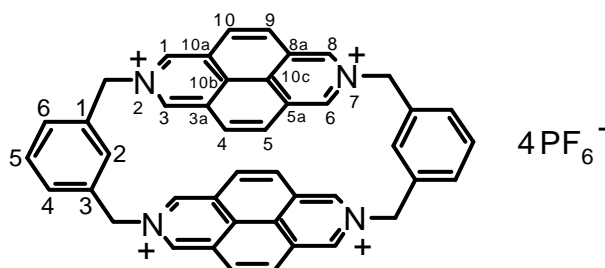
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	44.16	2.70	4.68
gef.	45.39	3.14	5.22

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{24}$  (1196.62 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.11 g (2 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).

#### 5.3.6.6 3,10,18,25-Tetraazonia-5,8,20,23,32,35,39,42-tetraethenoheptacyclo[25.2.2.2<sup>3,6</sup>.2<sup>7,10</sup>.2<sup>12,16</sup>.2<sup>18,21</sup>.2<sup>22,25</sup>]-tetraconta-1(30),3,5,7,9,12,14,16(36),18,20,22,24,27(31),28,32,34,37,39-octadecaentetraium-Tetrakis(hexafluorophosphat) (23)



Die Synthese wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift Kap. 5.3.1.3 ausgeführt. Es werden 2.23 g (2.04 mmol) 2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat) und 0.76 g (2.88 mmol) 1,3-Bis(brommethyl)benzol eingesetzt.

**Aussehen:** gelber Feststoff

**Schmelzpunkt:** Zers. > 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>H</sub> [ppm]: 9.89 (s, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 8.63 (s, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 7.97 (d, 2H, J = 7.53 Hz, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>-1,3-Phenyl), 7.86 (s, 1H, H<sub>5</sub>-1,3-Phenyl), 7.07 (s, 1H, H<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 6.38 (s, 4H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

δ<sub>C</sub> [ppm]: 141.4 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>-2,7-Diazapyr), 135.9 (C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>-1,3-Phenyl), 132.1 (C<sub>10b</sub>, C<sub>10c</sub>-2,7-Diazapyr), 130.6 (C<sub>3a</sub>, C<sub>5a</sub>, C<sub>8a</sub>, C<sub>10a</sub>-2,7-Diazapyr), 130.1 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-2,7-Diazapyr), 129.9 (C<sub>2</sub>-1,3-Phenyl), 128.5 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>-1,3-Phenyl), 125.4 (C<sub>5</sub>-1,3-Phenyl), 65.22 (CH<sub>2</sub>)

**IR-Spektrum:**

ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>] = 3101 (w), 3082 (w), 3025 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 1625 (w), 1592 (w), [(C=N)-Valenz]; 1461 (w) [(C=C)-Valenz]; 1312 (w), 1176 (w), 1154 (w); 842 (vs) [(P-F)-Valenz]; 739 (w), 704 (w), 558 (m)

**UV/VIS-Spektrum (Dimethylsulfoxid):**

λ [nm] (log ε [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 327 (30238), 343 (28223), 402 (13050), 425 (17638)

**Elementaranalyse:**

C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	44.16	2.70	4.68
gef.	43.90	3.77	4.82

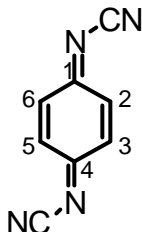
C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (1196.62 g/mol)

Die **Ausbeute** beträgt 0.28 g (11 % d. Th. bezogen auf 2,2'-[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis-2,7-diazapyrendium-Bis(hexafluorophosphat)).



## 5.3.7 Synthese der Gastverbindung

### 5.3.7.1 N,N'-Dicyano-1,4-benzochinondiimin (53)



Die Synthese gelingt nach der Methode von S. Hünig [66].

**Aussehen:** gelbbrauner Feststoff

**Schmelzpunkt:** 164 °C

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 7.54 (d, 2H,  $J = 10.06$  Hz, anti-H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 7.47 (s, 2H, syn-H<sub>5</sub> H<sub>6</sub>), 7.32 (s, 2H, syn-H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>), 7.23 (d, 2H,  $J = 10.06$  Hz, anti-H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>)

#### **<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):**

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 174.8 (anti-C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>), 174.6 (syn-C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>), 138.9 (syn-C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>), 138.0 (anti-C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), 130.2 (anti-C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>), 128.8 (syn-C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>), 113.1 (CN)

#### **IR-Spektrum:**

$\nu_{\text{max}}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3049 (w) [aromat. (C-H)-Valenz]; 2169 (m) [(C≡N)-Valenz]; 1553 (s), 1515 (m) [(C=N)-Valenz]; 1389 (w), 1339 (w) [(C=C)-Valenz]; 1117 (w), 1045 (w), 954 (w), 868 (m), 768 (w), 570 (w), 497(w)

#### **UV/VIS-Spektrum (Acetonitril):**

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 214 (52), 321 (515), 334 (487)

**FD-Massenspektrum:**

$m/z [ue_0^{-1}] = 156 (100 \%, M^+)$

**EI-Massenspektrum:**

$m/z [ue^{-1}] = 156 (100 \%, M^+)$ , 130 (5 %, M-CN), 104 (44 %, M-2CN), 90 (2 %, M-2CN, -N), 77 (54 %, M-2CN, -2N)

**Elementaranalyse:**

$C_8H_4N_4$	C [%]	H [%]	N [%]
ber.	61.53	2.59	35.89
gef.	59.40	3.20	34.78

$C_8H_4N_4$  (156.16 g/mol)

**CAS-Nr.:**

1,4-Benzochinon [106-51-4], Bis(trimethylsilyl)carbodiimid [1000-70-0], Titan-tetra-chlorid [7550-45-0]

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] L. A. Summers, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **35**, 281
- [2] a) L. A. Summers, *The Bipyridinium Herbicides*, Academic, London (1980)  
b) D. Fedtke, *Biochemistry and Physiology of Herbicide Action*, Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [3] *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Thieme (1989), 3219
- [4] a) J. A. Barltrop, A. C. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1984), 367  
b) S.-I. Imabayashi, N. Kitamura, S. Tazike, *J. Electroanal. Chem.* (1988), **243**, 143
- [5] a) P. M. S. Monk, R. D. Fairweather, M. D. Ingram, J. A. Duffy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1992), 2039  
b) siehe auch [19] und [17]
- [6] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* (1981), **10**, 49
- [7] T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* (1990), **55**, 4127
- [8] P. Neta, M.-C. Richoux, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (1985), **81**, 1427
- [9] E. Weitz, *Angew. Chem.* (1954), **66**, 658
- [10] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* (1980), **92**, 1
- [11] E. M. Kosower, J. Hajdu, *J. Am. Chem. Soc.* (1964), **93**, 2534
- [12] a) M. Itoh, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* (1968), **90**, 1843  
b) E. M. Kosower, A. Teuerstein, *J. Am. Chem. Soc.* (1976), **98**, 1586
- [13] E. Weitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1942), **79**, 1927
- [14] a) A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Baker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1977), 1787  
b) A. G. Evans, J. C. Evans, N. H. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1975), 1831  
c) A. G. Evans, N. K. Dodson, N. H. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1976), 859
- [15] K. Kimura, H. Yamada, H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.* (1971), **48**, 440

- [16] R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* (1965), **43**, 2927
- [17] K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* (1971), **75**, 1768
- [18] I. H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Manzerall, *J. Am. Chem. Soc.* (1972), **94**, 7996
- [19] N. Hirota, S. J. Weissmann, *J. Am. Chem. Soc.* (1964), **86**, 2534
- [20] S.-I. Imabayashi, N. Kitamura, S. Tazuke, *J. Electroanal. Chem.* (1988), **243**, 143
- [21] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1957), 260
- [22] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1957), 153
- [23] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* (1986), **42**, 1665
- [24] a) A. Nakahara, J. C. Wang, *J. Phys. Chem.* (1963), **67**, 496  
b) R. Haque, W. R. Coshov, L. F. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.* (1969), **91**, 3822
- [25] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* (1995), **95**, 2725
- [26] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* (1996), **108**, 1242
- [27] E. Córdova, R. A. Bissell, N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* (1993), **58**, 6550
- [28] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* (1988), **101**, 1605
- [29] a) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* (1994), **369**, 133  
b) E. Córdova, R. A. Bissell, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* (1995), **60**, 1033  
c) R. A. Bissell, E. Córdova, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *Molecular Engineering for Advanced Materials* (Hrsg.: J. Becher, K. Schaumber), Kluwer, Dordrecht, (1995), 29
- [30] a) P. R. Ashton, R. A. Bissell, R. Górski, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* (1992), 919  
b) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* (1992), 914  
c) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* (1992), 923

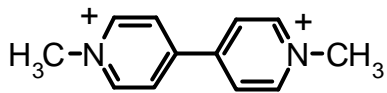
- d) R. A. Bissell, J. F. Stoddart, *Computational for the Nanoscale* (Hrsg.: P. E. Blöchl, A. J. Fisher, C. Joachim), Kluwer, Dordrecht (1993), 141
- e) Z. T. Li, P. C. Stein, N. Svenstrup, K. H. Lund, J. Becher, *Angew. Chem.* (1995), **107**, 2719
- f) Z. T. Li, J. Becher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996), 639
- [31] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* (1988), **100**, 92  
b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* (1990), **102**, 1347
- [32] A. J. Blachem, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* (1987), **70**, 1
- [33] a) J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* (1979), **8**, 85  
b) D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.* (1980), **17**, 279  
c) I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* (19086), **15**, 63  
d) F. N. Diederich, *Angew. Chem.* (1988), **100**, 372  
e) I. O. Sutherland, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* (1989), **7**, 213  
f) I. O. Sutherland, *Pure Appl. Chem.* (1989), **61**, 1547  
g) H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* (1991), **103**, 1419  
h) D. J. Cram, *Nature* (1992), **356**, 29
- [34] a) J. F. Stoddart, *Nature* (1988), **334**, 10  
b) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, (1991)
- [35] E. A. Smith, R. R. Lilienthal, R. J. Fonseca, D. K. Smith, *Anal. Chem.* (1994), **66**, 3013
- [36] P. L. Anelli, P. r. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**, 193
- [37] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* (1984), **96**, 823  
b) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, (1980)
- [38] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* (1997), **3**, 1992
- [39] M. R. Bryce, *Adv. Mater.* (1999), **11**, 11
- [40] J. Salbeck, *Dissertation*, Regensburg (1988)

- [41] J. Salbeck, *Anal. Chem.* (1993), **65**, 2169
- [42] P. L. Boulous, M. Gómez-Kaifer, L Echegoyen, *Angew. Chem.* (1998), **110**, 226
- [43] F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* (1969), **60**, 5329
- [44] F. Vögtle, *Tetrahedron* (1979), **26**, 5847
- [45] S. J. Langford, J. F. Stoddart, *Magnetism: A Supramolecular Function. Towards Controllable [2]Catenanes and [2]Rotaxanes* (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer (1996), 85
- [46] S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* (1973), 339
- [47] Th. Kauffmann, *Tetrahedron* (1972), **28**, 5138
- [48] D. B. Anabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolly, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* (1993), **105**, 1358
- [49] a) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* (1995), **117**, 1271
- b) S. Capobianchi, G. Doddi, G. Ercolani, J. W. Keyes, P. Mencarelli, *J. Org Chem.* (1997), **62**, 7015
- [50] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci.* (1966), **4**, 1337
- [51] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* (1998), **4**, 460
- [52] *Römpp Chemie Lexikon*, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme (1989), 5129
- [53] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., (1991), Thieme Verlag
- [54] H. Scheytza, *Dissertation*, Dresden (1998)
- [55] a) R. Haque, S. Lilley, *J. Agr. Food Chem.* (1972), **20**, 57
- b) T. W. Ebbesen, L. E. Manring, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* (1984), **106**, 7400
- [56] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* (1995), **117**, 6273
- [57] a) J. G. Carey, J. F. Cairns, J. E. Colchester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1969), 1280
- b) T. W. Ebbesen, G. Ferraudl, *J. Phys. Chem.* (1983), **87**, 3717

- [58] M. W. Andersen, B. Hildebrandt, G. Koster, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* (1989), **122**, 1777
- [59] J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* (1992), **340**, 169
- [60] a) S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* (1980), **92**, 1  
b) C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* (1981), **10**, 49
- [61] a) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* (1993), **105**, 1161  
b) W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* (1984), **32**, 95  
c) P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* (1992), **163**, 95
- [62] Ein isosbestischer Punkt weist auf einen linearen Zusammenhang der Konzentrationsänderung der in der Lösung nebeneinander vorliegenden, verschiedenen absorbierenden Spezies hin.  
Ein isosbestischer Punkt kann auch als ein Qualitätskriterium bewertet werden.  
*Römpp Chemie Lexikon*, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme (1989), 2077  
G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1957), 213
- [63] S. Shibata, *Angew. Chem.* (1976), **88**, 750
- [64] A. Deronzier, B. Galland, M. Vieira, *Nouv. J. Chim.* (1982), **6**, 97
- [65] a) A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chemie* (1997), **109**, 375  
b) J. Heinze, *Top. Curr. Chem.* (1990), **152**, 1
- [66] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* (1986), 142
- [67] a) *Römpp Chemie Lexikon*, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme (1989), 632  
b) *Römpp Chemie Lexikon*, ed.: J. Falbe, M. Regitz, Thieme (1989), 1126
- [68] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. in unserer Zeit* (1987), **21**, 50
- [69] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, (1980), Kapitel 12
- [70] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chemie* (2000), **112**, 3485

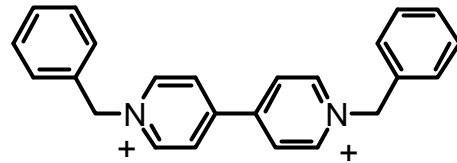
# Formeltafel

## Modellverbindungen



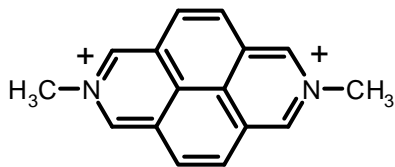
Methylviologen

(3)



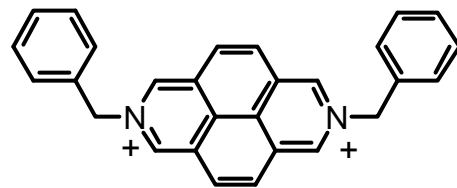
Benzylviologen

(50)



Methyldiazapyrenium

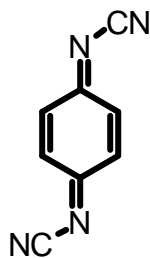
(51)



Benzyl Diazapyrenium

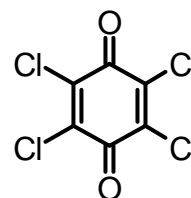
(52)

## Gastverbindungen



N,N'-Dicyanobenzochinondiimin

(53)

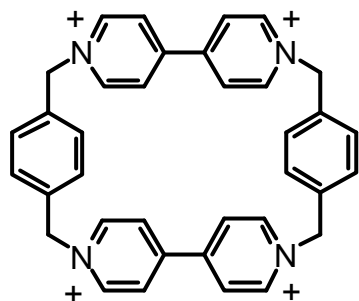


Chloranil

(54)

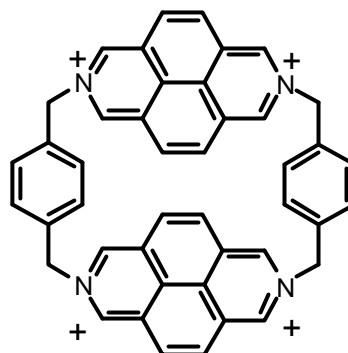


'Boxen'



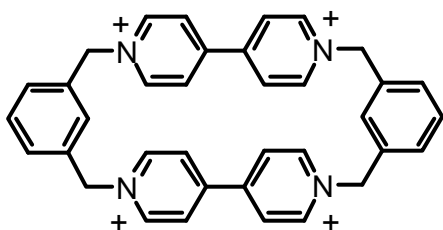
para-Box-Bipyr

(14)



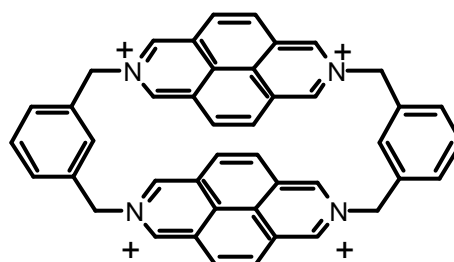
para-Box-Diazapyr

(22)



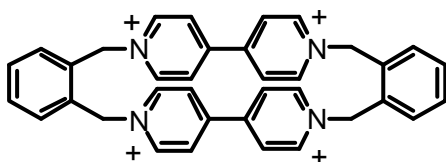
meta-Box-Bipyr

(12)



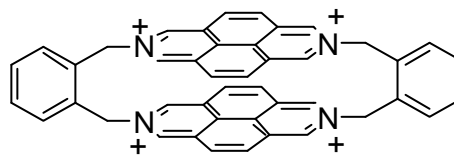
meta-Box-Diazapyr

(23)



ortho-Box-Bipyr

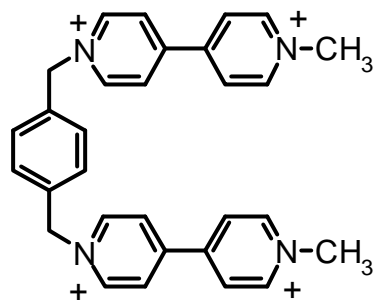
(13)



ortho-Box-Diazapyr

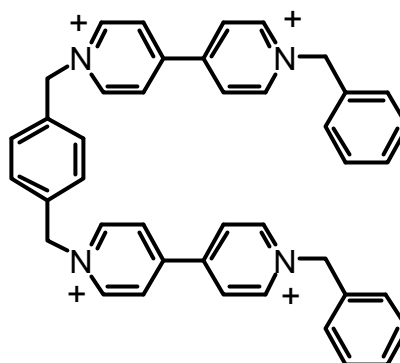
(24)

## 4,4'-Bipyridindium enthaltende Pinzetten



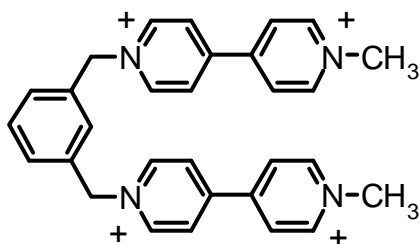
para-Pinz-Bipyr-Me

(9)



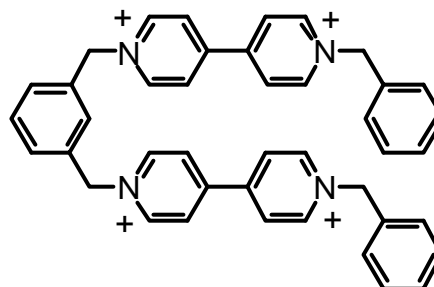
para-Pinz-Bipyr-Benz

(25)



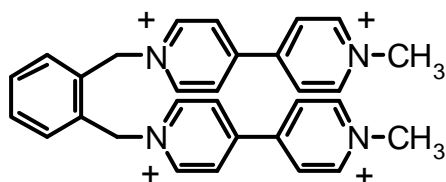
meta-Pinz-Bipyr-Me

(10)



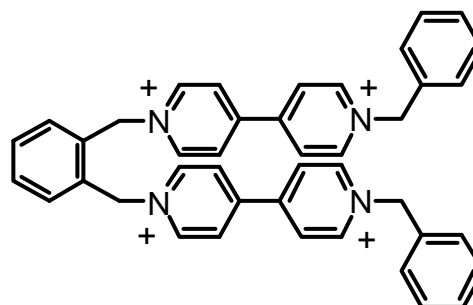
meta-Pinz-Bipyr-Benz

(26)



ortho-Pinz-Bipyr-Me

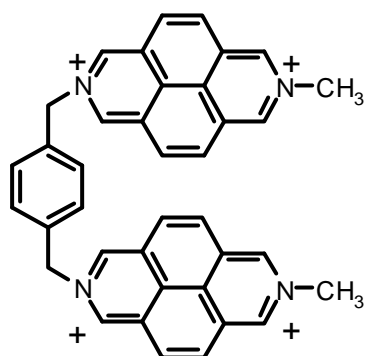
(11)



ortho-Pinz-Bipyr-Benz

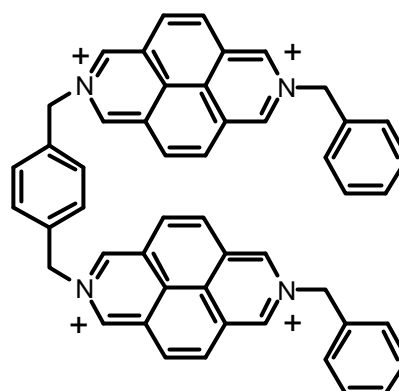
(27)

## 2,7-Diazapyrenidium enthaltende Pinzetten



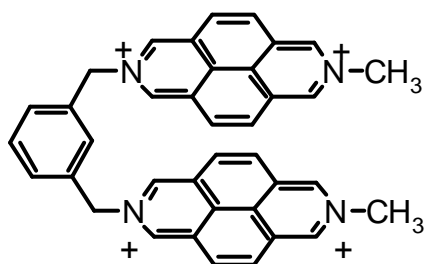
para-Pinz-Diazapyr-Me

(28)



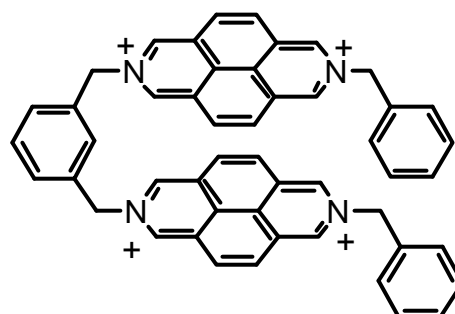
para-Pinz-Diazapyr-Benz

(31)



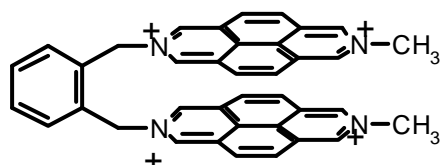
meta-Pinz-Diazapyr-Me

(29)



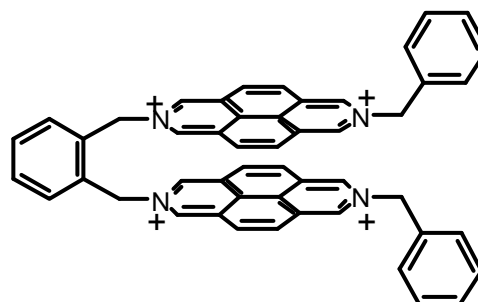
meta-Pinz-Diazapyr-Benz

(32)



ortho-Pinz-Diazapyr-Me

(30)



ortho-Pinz-Diazapyr-Benz

(33)

## Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mit ihrer Mithilfe und ihrem Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Dr. J. Salbeck am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz, an der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg und an der Universität Gesamthochschule Kassel, für ihr Interesse und ihre Diskussionsbereitschaft,

allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Dr. K. Müllen für ihr Interesse und ihre Diskussionsbereitschaft,

der massenspektrometrischen Abteilung am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, für die Aufnahme der Diagramme,

der Deutschen Forschungsgesellschaft, Projektkennzeichennr. SA 438/6-1 „Elektrochemisch schaltbare supramolekulare Aggregate“, sowie der Europäischen Gesellschaft, LEDisplay/Prtr CT 96-0279, für die finanzielle Unterstützung.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen ist.