

Synthese und elektrochemische Charakterisierung mono- und dinuklearer Salen-Komplexe des Cobalt(II)

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Georg Zitzer
aus Taschkent / Usbekistan

Tübingen
2022

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation

26.07.2022

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Apl. Prof. Dr. Bernd Speiser

2. Berichterstatter:

Apl. Prof. Dr. Hermann Mayer

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Alle Stellen, die sinn- oder wortgemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten entnommen sind, wurden als solche durch Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert.

Tübingen, 26.07.2022

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized cursive letters that appear to read 'G. Zitzer'.

Georg Zitzer

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Speiser für die Bereitstellung des herausfordernden und interessanten Themas, lehrreichen Diskussionen und persönliche Betreuung.

Dem gesamten Arbeitskreis und meinen Praktikanten danke ich für die großartige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. A. Schank, P. Kraatz und L. Schlüter danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die Aufnahme der ESR- und NMR-Spektren bedanke ich mich bei Dr. Markus Kramer, Dr. Norbert Grzegorzek und Dominik Brzecki. Für die Bestimmung der Kristallstruktur danke ich Dr. Kilian Krebs. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Petra Schülzle.

Anschließend danke ich meiner Familie für die permanente Unterstützung ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungen und Akronyme

Abs.	absolutiert
br	breit
CA	Chronoamperometrie
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (NMR-Methode)
DIPEA	Diisopropylethylamin
DPV	Differentielle Pulsvoltammetrie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
EtOAc	Essigsäureethylester
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferricinium-Kation
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (NMR-Methode)
HMTF	Hexamethylenphosphorsäuretriamid
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (High Resolution Mass Spectrometry)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (NMR-Methode)
m	Multiplett
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrometrie
mtl	Mittel
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
RT	Raumtemperatur
q	Quartet
s	Singulett
st	stark
sw	schwach
t	Triplett
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TTMSS	Tris(trimethylsilyl)silane
UV/Vis	Ultraviolettes / sichtbares Licht (Methode der optischen Spektroskopie)

Symbole

A	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode
c^0	Substratkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
E	Potential
E^0	Formalpotential
E_λ	Umkehrpotential
E_p^{Ox}	Oxidationspeakpotential
E_p^{Red}	Reduktionspeakpotential
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
\bar{E}	Mittelwertpotential
E_{WP}	Potential am Wendepunkt
F	Faraday-Konstante
e^-	Elektron
I	Strom
I_λ	Strom am Umkehrpotential
I_p^{Norm}	konzentrationsnormierter Strom
I_p^{Ox}	oxidativer Peakstrom
$I_p^{\text{Ox}}/I_p^{\text{Red}}$	Peakstromverhältnis
I_p^{Red}	reduktiver Peakstrom
I_{ss}	stationärer Strom (steady-state current)
I_{WP}	Strom am Wendepunkt
k_B	Boltzmann-Konstante
k_s	Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
r	Radius der Mikroelektrode
R	ideale Gaskonstante; Widerstand der Zelle
T	Temperatur
t	Zeit
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
α	Transferkoeffizient
δ	chemische Verschiebung
$\bar{\nu}$	Wellenzahl

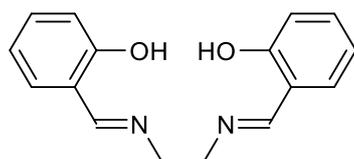
Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	4
3 Analytische Methoden	6
3.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie (CV)	6
3.2 Cyclovoltammetrie an einer Ultramikroelektrode (CV-UME)	8
3.3 Differential-Pulsvoltammetrie (DPV)	9
3.4 Chronoamperometrie (CA)	10
4 Ergebnisse und Diskussion	11
4.1 Synthese und Charakterisierung der Komplexe	11
4.2 Darstellung der Verbindung 5	12
4.3 Darstellung der Verbindung 6	16
4.4 Darstellung der Verbindung 7	20
4.5 Darstellung der Verbindung 1	23
4.6 Darstellung der Verbindungen 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 und 2.6	24
4.7 Darstellung der Verbindungen 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 und 3.6	28
4.8 Darstellung der Verbindungen 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 und 4.6	37
5 Elektrochemische Untersuchungen	41
5.1 Allgemeines	41
5.2 Elektrochemische Charakterisierung von Ferrocen	44
5.2.1 Analyse der Cyclovoltammogramme	44
5.2.2 Bestimmung von A	47
5.2.3 Bestimmung von r	49
5.3 Elektrochemische Charakterisierung der Komplexe	50
5.3.1 Übersichts-Voltammogramme	50
5.3.2 Elektrolyt I	52
5.3.2.1 Elektrochemische Charakterisierung von 6	52
5.3.2.2 Elektrochemische Charakterisierung von 7	55
5.3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6	58
5.3.2.4 Bestimmung von D und n	61
5.3.2.5 Bestimmung von $I \cdot t^{1/2}$	62
5.3.2.6 Bestimmung von I_{ss}	64
5.3.2.7 Beispielrechnung zur Bestimmung von D und n	65
5.3.2.8 Simulation der Cyclovoltammogramme	66
5.3.3 Elektrolyt II	69
5.3.3.1 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6	69

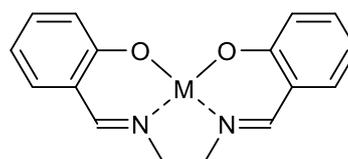
5.3.4 Elektrolyt III.....	75
5.3.4.1 Elektrochemische Charakterisierung von 6	75
5.3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung von 7	79
5.3.4.3 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6	83
5.3.5 Elektrolyt IV	89
5.3.5.1 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6	89
6 Zusammenfassung	94
7 Experimenteller Teil.....	96
7.1 Arbeitstechniken und Chemikalien	96
7.2 Analytische Methoden.....	97
7.2.1 Spektroskopische und spektrometrische Methoden	97
7.2.2 Elektrochemische Methoden	98
7.3 Synthesen.....	99
7.3.1 Darstellung der Verbindung 5	99
7.3.2 Darstellung der Verbindung 6	100
7.3.3 Darstellung der Verbindung 7	100
7.3.4 Darstellung der Verbindung 1	101
7.3.5 Darstellung der Verbindungen 2.2 – 2.6	102
7.3.6 Darstellung der Verbindungen 3.2 – 3.6	104
7.3.7 Darstellung der Verbindungen 4.2 – 4.6	108
8 Literaturverzeichnis	110
9 Anhang.....	114

1 Einleitung

Bereits 1864 erzeugte Hugo Schiff durch die Kondensationsreaktion eines Aldehyds mit einem Amin Azomethine, die auch als Schiffsche Basen bekannt sind. [1] Zu einer Weiterentwicklung dieser Verbindungsgruppe gehören Salene (Kondensate aus Salicylaldehyd und Ethylendi-amin, somit Bisphenolate von Schiff-Basen). Diese vierzähligen, chelatisierenden Liganden sind in der Lage durch die Bindung über die Sauerstoff- und Stickstoffatome (N_2O_2 -Liganden) unterschiedliche Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen zu stabilisieren, weshalb sie häufig auch als „privilegierte Liganden“ bezeichnet werden. [2]



Salen



Salen Komplex

Auch wenn die ersten Salen-Komplexe bereits 1933 von T. Tsumaki charakterisiert wurden, befindet sich diese Verbindungsgruppe noch immer im Blickfeld der Forschung. [3] Einer der Gründe dafür ist die Fähigkeit bestimmter Salen-Komplexe, Sauerstoff reversibel binden und übertragen zu können, womit diese vermutlich zu den ersten synthetischen Verbindungen gehören, die Häm-Enzyme (Porphyrin-Komplexe des Eisen) imitieren können. [4] Im Gegensatz zu den komplexen Porphyrinen sind die Salen-Liganden jedoch leicht zugänglich und vielseitig modifizierbar. [5] Auch die Komplexbildungsreaktion führt häufig zu stabilen Verbindungen mit Bildungskonstanten von $\log K > 20$. [6] So ist es möglich, für bestimmte Anwendungen gezielt passende Katalysatoren herzustellen. Mitte der 80er Jahre entwickelte J. K. Kochi erste mit Salen-Komplexen des Chrom(V) und Mangan(III) katalysierte Synthesen zur achiralen Epoxidierung von Olefinen. [7], [8] Nur wenige Jahre später folgte die hoch enantio-selektive Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung von alkyl- und arylsubstituierten Olefinen mit einem optisch aktiven Salen-Komplex des Mangan(II). [9], [10]

Die Anwendungsmöglichkeiten sind jedoch nicht auf die Sauerstoffübertragung begrenzt. Verfahren wie die cis- und enantio- oder auch diastereoselektive Cyclopropylierung [11], [12], [13], Kreuzkupplung [14], elektroduktive Alkylierung von Olefinen [15], Ringöffnung an Epoxiden [16], Aziridinierung [17], Cyanosilylierung an Carbonylen [18] sowie oxidative Isomerisierung [19] können an dieser Stelle genannt werden.

Die gute Modifizierbarkeit der Salen-Komplexe ermöglicht es zudem, Komplexe an [20], [21] oder auch in einer Trägermatrix zu binden [22], [23] und somit Reaktionen in Interphasen durchzuführen zu können, um die Vorteile homogener und heterogener Katalyse zu verbinden. Auch di- [23], [24], [25], tri- [26], dendri- [27], [28] und polymere Komplexe [29], [30], [31], [32]

sowie Nanopartikel auf Metall-Salen-Basis [33], [34], [35], [36] weisen faszinierende elektro- und photochemische sowie katalytische Eigenschaften auf [37]. So zeigen zum Beispiel di- und oligomere Salen-Komplexe des Cobalt(III) bei der Epoxidringöffnung eine drastisch verbesserte Reaktivität und höhere Enantioselektivität gegenüber dem analogen monomeren Komplex. Hierfür verantwortlich ist vermutlich ein kooperativer Effekt. Es wird angenommen, dass in diesem Fall das erste Metallzentrum als Lewis-Säure wirkt und das Epoxid aktiviert, während das zweite Metallzentrum als Gegenion für das Nukleophil dient. [5], [38], [39], [40], [41]

Ein wichtiger Aspekt vieler zuvor genannter Anwendungen ist das elektrochemische Verhalten der Komplexe, weshalb die Elektrochemie der Cobalt-Salen-Komplexe ausführlich untersucht wird, zum Beispiel im Fall der Sauerstoffübertragung (Oxygenierung), bei dem über die Elektronendichte am Metallzentrum eine Korrelation zwischen dem Formalpotential E^0 und der Bindungskonstante des Sauerstoffs beobachtet werden konnte. [42] Der Einfluss des Lösungsmittels auf E^0 und die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_s eines nicht substituierten Cobalt(II)-Salen-Komplexes wurde 1983 von Kapturkiewicz und Behr mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (eine Kontraktion aus Cyclo-volt-ampero-metrie; CV) diskutiert. [43] [44] Während eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen E^0 und der Donorzahl („donor number“, DN) nach Gutmann beobachtet wurde, konnte kein Zusammenhang zwischen k_s und DN hergestellt werden. Die ermittelten k_s -Werte sprechen jedoch für einen relativ schnellen quasireversiblen Prozess. Der elektronische und sterische Einfluss der Substituenten auf das E^0 wurde von A. Rieker et al. an einer Reihe vierfach substituierter Cobalt(II)-Salen Komplexe in DMF untersucht. [45] Dabei zeigen die in der ortho- und para-Stellung der Aromaten mit *tert*-Butyl-Gruppen substituierten Komplexe ein höheres E^0 als unsubstituierte oder nur in para-Stellung substituierte Verbindungen auf. Was zunächst ungewöhnlich erscheint, kann durch den sterischen Einfluss der räumlich anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen erklärt werden. Diese erschweren die Koordination des Lösungsmittels an den axialen Positionen und/oder führen zu einer Verzerrung der quadratisch planaren Struktur der Komplexe. Ebenfalls mittels CV untersuchte E. Eichhorn 1997 den Ligandenaustausch zwischen dem Lösungsmittel und einer an dem Cobalt(II)-Salen gebundenen Pyridineinheit sowie den darauffolgenden Elektronentransfer. [46] So konnte ein komplexes Leiterschema für die Thermodynamik des Gleichgewichts der Substitution der axialen Liganden und für die Redoxreaktionen aufgestellt werden. [46], [47]

Bei den zuvor besprochenen elektrochemischen Untersuchungen wurde die Oxidation der Cobalt(II)-Komplexe als ein Ein-Elektronentransfer am Metallzentrum beschrieben. Auch bei der Ringöffnung von Epoxiden [48], [49] oder bei der CO₂-Epoxidpolymerisation [50] werden Cobalt(III)-Salene als katalytisch aktive Spezies diskutiert, die durch eine aerobe Oxidation

von Co(II)-Salenen in Anwesenheit einer Säure oder mit Oxidationsmitteln wie dem Ferrocinium-Kation hergestellt werden. Tatsächlich weisen Salen-Komplexe des Cobalt einige einzigartige Eigenschaften auf. Während die Oxidation der Salen-Komplexe der Übergangsmetalle mit höher liegenden Orbitalen wie Eisen(II) und Mangan(II) zur Bildung der Komplexe mit den nächsthöheren Oxidationsstufen des Metalls führt, bilden Komplexe edlerer Metalle mit tieferliegenden Orbitalen, wie Nickel(II) und Kupfer(II), in Folge der Oxidation am Liganden tendenziell Phenoxy-Radikalkationen mit niedrigvalenten Metallzentren. Je nach verwendetem Lösungsmittel, Gegenion und funktionellen Gruppen am Liganden kann die Oxidation der Cobalt(II)-Salene mit dem in der 1. Übergangsmetallreihe zwischen Eisen und Nickel liegendem Cobalt zu Co(III)-Bisphenolat-Salenen, Co(II)-Phenoxy-Radikalkationen oder einem Gleichgewicht der beiden Spezies führen. [51], [52], [53], [54]

2 Zielsetzung

Multinukleare Salen-Komplexe zeigen einige vielversprechende Eigenschaften, welche einen Einsatz in verschiedenen Anwendungsbereichen ermöglichen. Sie sind jedoch im Gegensatz zu den mononuklearen Komplexen elektrochemisch kaum untersucht. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit eine Reihe dinuklearer N,N' -Bis-((N,N',O,O' -(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-cobalt(II))-2,3-diiminopropanoyl)-1, m -alkylendiamin-Komplexe **4.2** – **4.6** (m entspricht der Anzahl der CH_2 -Einheiten der Alkylkette, Abb. 1) synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert werden. Dabei wird eine Optimierung der Synthese angestrebt. Durch die Funktionalisierung der Aromaten durch jeweils zwei *tert*-Butylgruppen an den *ortho*- und *para*-Positionen soll die Löslichkeit der Komplexe verbessert werden, da das unsubstituierte Co(II)-Salen in den meisten organischen Lösungsmitteln schlecht löslich ist. [55]

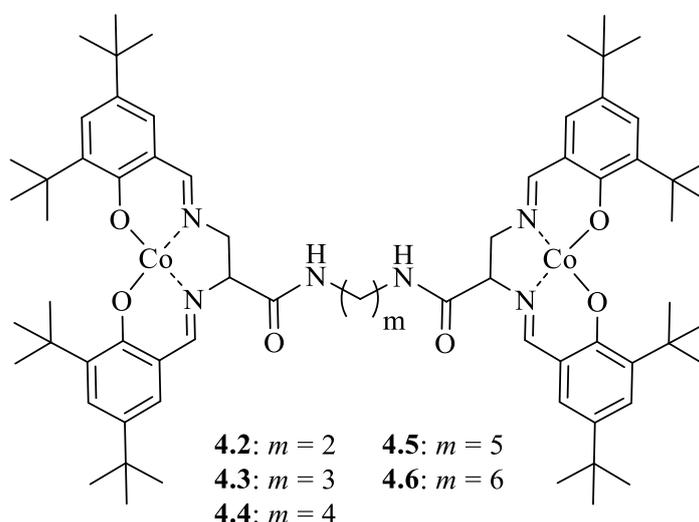


Abbildung 1: Struktur der dinuklearen Komplexe **4.2** – **4.6**.

Die elektrochemische Charakterisierung der Komplexe soll hauptsächlich durch CV erfolgen. Im Vordergrund steht die Bestimmung der heterogenen Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_s und des Formalpotentials E^0 sowie der Wechselwirkung, oder auch elektronische Kopplung [56], zwischen den beiden redoxaktiven Zentren, welche sich durch die Aufspaltung der E^0 -Werte (ΔE^0) äußern sollte. Diese Wechselwirkung kann generell auf zwei Arten erfolgen, elektronisch über Bindungen (through-bond) oder elektrostatisch über das elektrische Feld (through-space). Bei der Wechselwirkung durch die Bindung wird zwischen dem mesomeren Effekt, welcher eine Konjugation der Bindungen erfordert, und dem induktiven Effekt, welcher nur über wenige Bindungen erfolgt, unterschieden. Die verknüpfende Brücke ist so gewählt, dass keine Konjugation zwischen den redoxaktiven Zentren vorliegt. Die Zahl der Bindungen zwischen den Zentren ist so groß, dass auch induktive Effekte ausgeschlossen werden können. Die Wechselwirkung sollte somit ausschließlich elektrostatisch durch den Raum erfolgen. Durch die Variation der Zahl der CH_2 -Einheiten der

Alkylbrücke von zwei bis sechs soll die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung und durch die Variation des Elektrolyten der Einfluss der Abschirmung der Ladung untersucht werden.

Da die Interpretation der Cyclovoltammogramme sehr komplex sein kann, sollen zudem zwei mononukleare Komplexe **6** und **7** hergestellt und mit den gleichen Methoden untersucht werden. Die Verbindung **6** wurde bereits von E. Eichhorn in DMF / 0,1 NBu₄PF₆ elektrochemisch charakterisiert. [45]

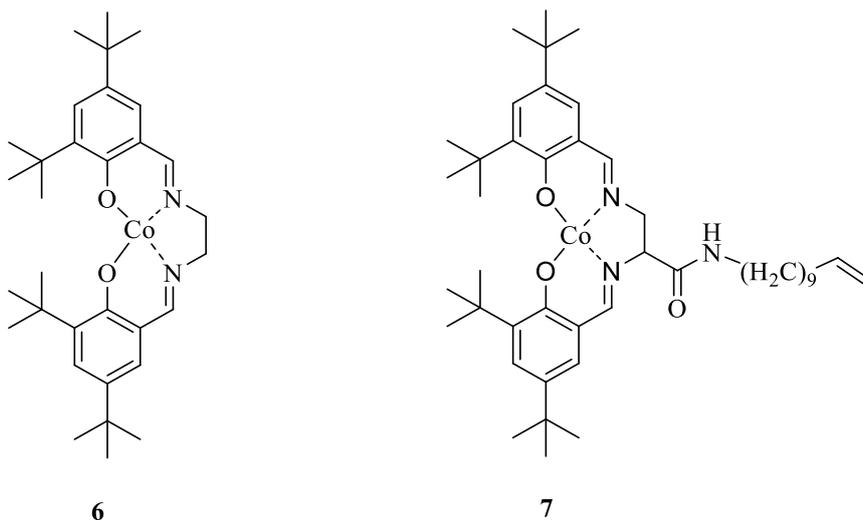


Abbildung 2: Struktur der mononuklearen Komplexe **6** und **7**.

3 Analytische Methoden

3.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie (CV)

Zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der Co(II)-Salen-Komplexe wird die CV herangezogen. Diese als „Polarographie an einer stationären Elektrode“ bezeichnete Methode ist aufgrund ihrer relativ zugänglichen Messtechnik und ihrer Vielseitigkeit zu einer der meist verwendeten elektroanalytischen Methoden geworden (12000 Ergebnisse auf SciFinder für 2020). [57], [58], [59], [60], [61] Im einfachsten Fall wird während der Messung in einer ruhenden Lösung an einer stationären Arbeitselektrode ein bestimmter Potentialbereich mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v (dE/dt), von dem Startpotential E_{Start} bis zum Umschaltpotential E_{λ} und zurück zu E_{Start} durchfahren. Der Potentialverlauf als Funktion der Zeit t entspricht somit einer Dreiecksspannungskurve. Der bei einem Experiment aufgenommene Strom I wird als Funktion der Spannung E aufgetragen (Abb. 3).

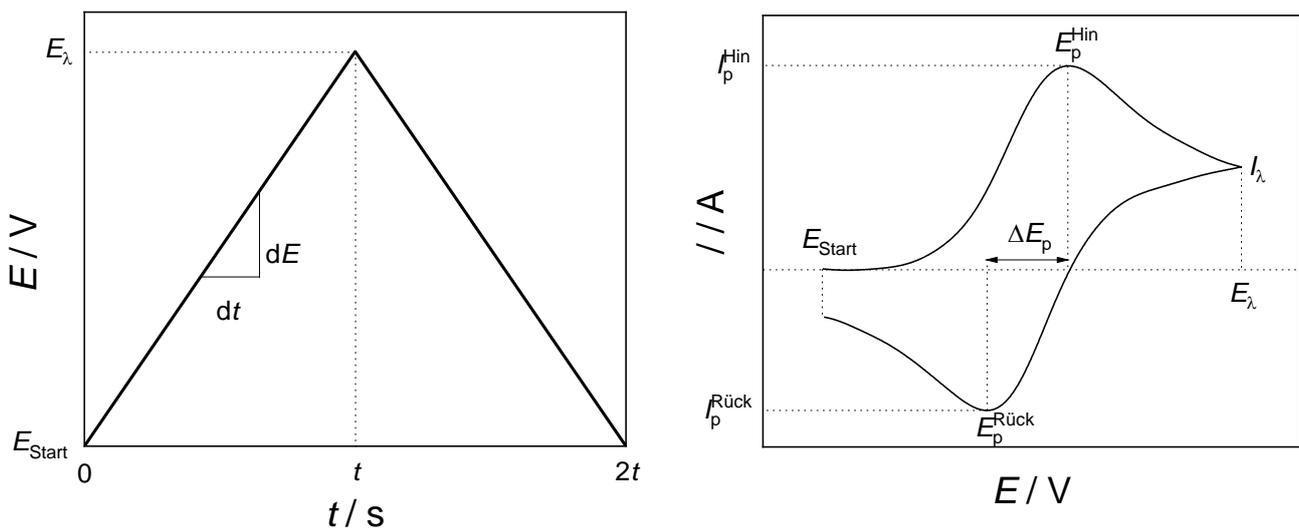


Abbildung 3: E/t (links) und I/E - (rechts) Kurvenverläufe eines CV- Experiments.

Der für die CV charakteristische I/E - Kurvenverlauf wird im idealen, sogenannten „reversiblen“ Fall, einerseits durch die Nernst-Gleichung und andererseits durch die Geschwindigkeit des Substrattransfers in der Lösung, bestimmt durch den Diffusionskoeffizienten D , definiert. Zu Beginn eines Experiments wird eine Spannung angelegt, bei der keine elektrochemischen Vorgänge stattfinden. Die Änderung des Potentials mit der Zeit führt zur Oxidation bzw. Reduktion des Substrats und somit zum Stromfluss. Der bei dem Experiment gemessene Strom setzt sich aus dem kapazitiven Strom, welcher durch Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht entsteht, und dem Faraday'schen Strom, welcher durch das Umsetzen des Substrats fließt, zusammen. Der Faraday'sche Strom nimmt zunächst proportional zum Stoffumsatz gemäß Nernst-Gleichung (Gl. 1) zu. Gleichzeitig kommt es zur Ausdehnung der Diffusionsschicht, so dass der Transport des Substrats zur Elektrode limitiert

wird. Der Konzentrationsgradient nimmt dabei ab. Im Fall eines planaren Diffusionsprozesses verringert sich auch der Strom mit $t^{1/2}$. Nach dem Erreichen von E_λ wird das Vorzeichen von v geändert und der Strom fließt nach einiger Zeit in die entgegengesetzte Richtung. [62]

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (\text{Gl. 1})$$

Wichtige Größen, die direkt den Voltammogrammen entnommen werden können, sind der Strom am Umkehrpotential I_λ , die Ströme der Peakextrema $(I_p^{\text{Hin}})_0$ und $(I_p^{\text{Rück}})_0$ sowie die Potentiale der Peakmaxima E_p^{Hin} und $E_p^{\text{Rück}}$. Die Differenz der Peakpotentiale ΔE_p (Gl. 2) ist ein Maß für die Reversibilität eines elektrochemischen Vorgangs. Bei einem schnellen Elektronentransfer ist der Prozess diffusionskontrolliert. In solchen Fällen wird von einer elektrochemisch reversiblen Elektrodenreaktion gesprochen. Das ΔE_p im Fall einer reversiblen Elektrodenreaktion beträgt nach Nicholson und Shain 58 mV. [61] Mit zunehmendem v geht das System in einen quasireversiblen Zustand (gemischte Kontrolle durch Diffusion und Elektronentransfer) über, bis ein irreversibler Zustand (kinetische Kontrolle durch den Elektronentransfer) erreicht ist.

$$\Delta E_p = E_p^{\text{Ox}} - E_p^{\text{Red}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die chemische Reversibilität eines Systems kann mit Hilfe der von Nicholson und Shain empirisch gefundenen Gleichung 3 ermittelt werden. Für einen chemisch reversiblen Vorgang muss das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{Rück}} / I_p^{\text{Hin}}$ nahe einem Wert von 1,0 liegen. Dies ist der Fall, wenn die Produkte des Elektronentransfers im Zeitfenster des Experiments stabil sind.

$$\frac{I_p^{\text{Rück}}}{I_p^{\text{Hin}}} = \frac{(I_p^{\text{Rück}})_0}{(I_p^{\text{Hin}})_0} + 0,485 \cdot \frac{I_\lambda}{I_p^{\text{Hin}}} + 0,086 \quad (\text{Gl. 3})$$

Einen Zusammenhang zwischen D , v sowie der elektroaktiven Fläche der Elektrode A und I_p^{Hin} stellt die von Nicholson und Shain formulierte, oft als Randles-Ševčík-Gleichung bezeichnete Beziehung her (Gl. 4) [61]:

$$I_p^{\text{Hin}} = n \cdot F \cdot A \cdot c^0 \sqrt{\frac{D \cdot n \cdot F \cdot v}{R \cdot T}} \cdot 0,4463 \quad (\text{Gl. 4})$$

In einem chemisch und elektrochemisch reversiblen System lässt sich das für ein Redoxpaar charakteristische Formalpotential E^0 als arithmetisches Mittel der beiden Peakpotentiale in guter Näherung bestimmen (Gl. 5).

$$E^0 \approx \frac{E_p^{\text{Hin}} - E_p^{\text{Rück}}}{2} \quad (\text{Gl. 5})$$

3.2 Cyclovoltammetrie an einer Ultramikroelektrode (CV-UME)

Wird ein CV-Experiment an einer Elektrode mit einem sehr kleinen Radius durchgeführt, so lässt sich zunächst der gleiche Stromfluss wie an einer konventionellen Elektrode (Makroelektrode) beobachten. Mit zunehmendem E nimmt der Faraday'schen Strom zu, bis der Diffusionsprozess nicht mehr ausreichend Substrat zur Elektrode transportieren kann. Der Strom nimmt anschließend jedoch nicht ab. Im Gegensatz zur planaren Diffusion, welche an konventionellen Elektroden beobachtet wird, kommt es bei einer Ultramikroelektrode zum hemisphärischen Diffusionsverhalten (Abb. 4). Der Übergang vom planaren zum hemisphärischen Diffusionsverhalten erfolgt umso eher, je kleiner der Radius der Elektrode (r) und je langsamer die Vorschubgeschwindigkeit ist. Dadurch wird viel mehr Substrat zur Elektrode transportiert und es stellt sich ein konstanter Stromfluss (steady-state Strom, I_{ss}) im Grenzstrombereich ein. Dieser ist proportional zu D , c^0 und r , im Gegensatz zur CV an einer Makroelektrode jedoch unabhängig von v (Gl. 6). [63]

$$I_{ss} = 4 \cdot r \cdot n \cdot F \cdot D \cdot c^0 \quad (\text{Gl. 6})$$

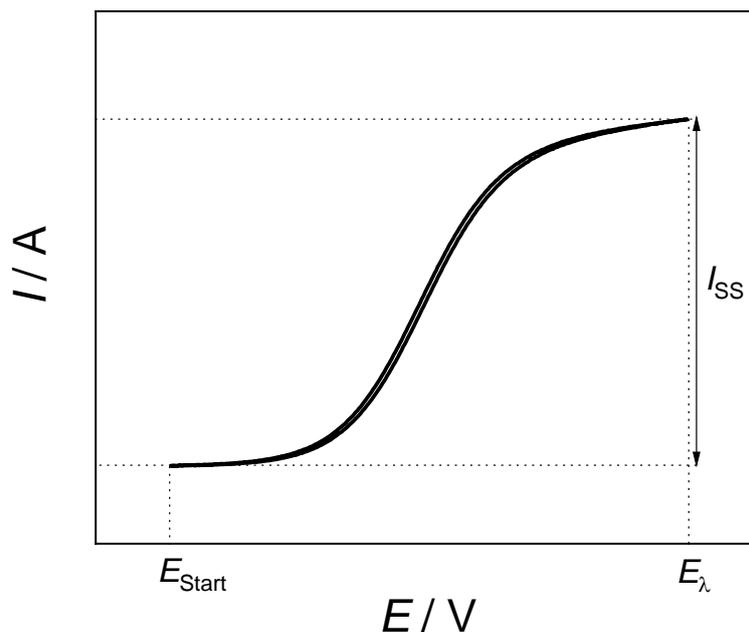


Abbildung 4: I/E -Kursenverlauf eines CV-Experiments an einer UME.

3.3 Differential-Pulsvoltammetrie (DPV)

Die Ergebnisse der CV-Experimente wurden mit Hilfe der Differential-Pulsvoltammetrie (DPV) ergänzt. In einem DPV-Experiment wird an der Elektrode eine lineare Potentialrampe angelegt. Diese wird in regelmäßigen Zeitabständen von einem Potentialimpuls mit konstanter Amplitude überlagert (Abb. 5). Vor jedem Potentialimpuls (t_1) sowie kurz vor dessen Ende (t_2) wird der Strom gemessen. Der Potentialsprung führt zu einem erhöhten Umsatz des Substrats und somit zu einem Anstieg des Faraday'schen- aber auch des kapazitiven Stroms. Nach dem Potentialpuls nehmen beide Ströme ab. Der kapazitive Strom nimmt mit der Zeit exponentiell ab, während die Änderung des Faraday'schen Stroms wesentlich langsamer abläuft, was sich in einer höheren Empfindlichkeit der Messmethode widerspiegelt. Mittels Differenzbildung wird die 1. Ableitung der Messkurve gebildet, was eine einfache Auswertung der Voltammogramme ermöglicht. Das E^0 des umgesetzten Substrats entspricht nach der Korrektur um die Hälfte der Pulsamplitude dem Peakmaximum eines Voltammogramms. [64], [65], [66]

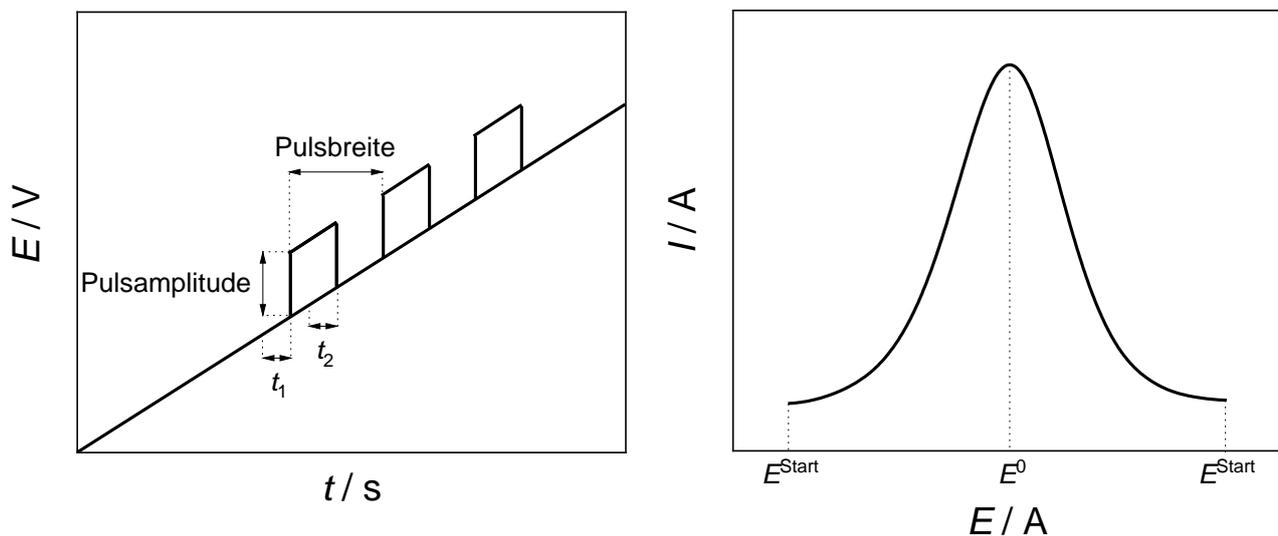


Abbildung 5: E/t -Kursverlauf eines DPV-Experiments (links) und um halbe Pulsamplitude korrigierter I/E -Kursverlauf eines DPV-Experiments (rechts).

3.4 Chronoamperometrie (CA)

Die Bestimmung von D und n erfolgte durch eine Kombination von CV-UME und Chronoamperometrie. Die Kombination der beiden Methoden wird im Abschnitt 5.2.1.4 vorgestellt. Im Gegensatz zur CV wird bei der CA wiederum in ruhender Lösung ausgehend vom Ruhepotential (E_{Ruhe}) bei t_{Start} sprunghaft ein Potential angelegt, bei dem das an der Elektrode vorliegende Substrat vollständig umgesetzt wird (Abb. 6).

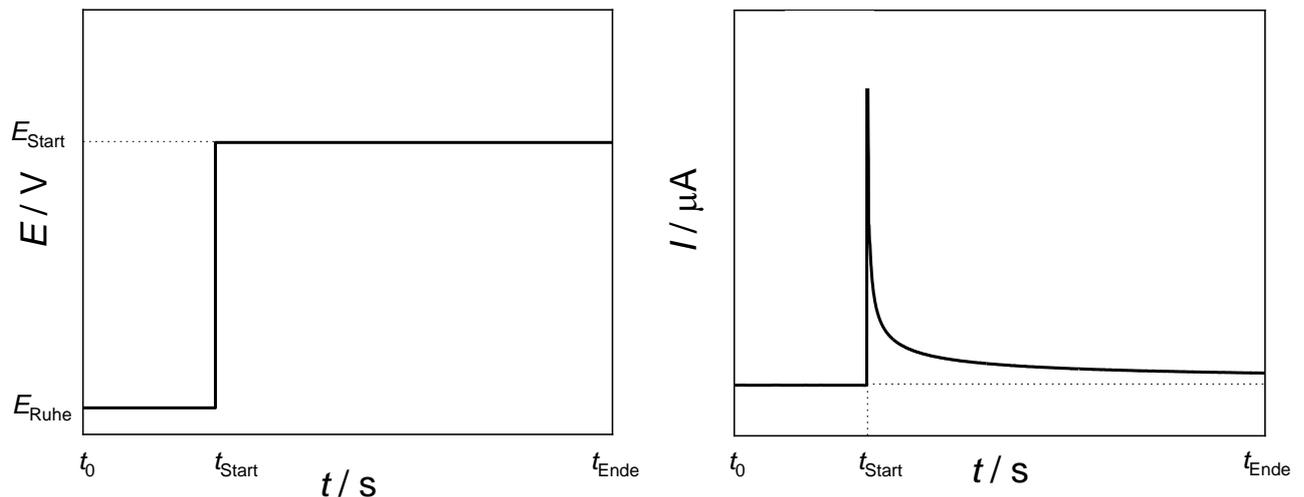


Abbildung 6: E/t (links) und I/t (rechts) Kurvenverläufe eines CA-Experiments.

Während das Potential von t_{Start} bis zum t_{Ende} konstant gehalten wird, kommt es zum Stromfluss als Folge des Substratumsatzes. Dieser ist proportional zum Konzentrationsgradienten und da der Konzentrationsgradient in Folge der Ausdehnung der Diffusionsschicht mit der Zeit abnimmt, nimmt auch der Stromfluss ab. Beschrieben wird dieser Zusammenhang durch die Cottrell-Gleichung (Gl. 7). [67]

$$I_t = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot c}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{t}} \quad (\text{Gl. 7})$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

Die Synthese der dinuklearen Salen-Komplexe des Cobalt(II) erfolgte in vier Stufen ausgehend von 2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid (Abb. 7). Die Aminogruppen des racemischen Gemisches der Ausgangsverbindung wurden durch *tert*-Butoxycarbonyl-Gruppen (Boc) geschützt, um eine mögliche Polymerisationsreaktion in der darauffolgenden Reaktion zu verhindern. Die geschützte 2,3-Bis(*tert*-butoxycarbonyl)aminopropionsäure (**1**) wurde anschließend mit einer Reihe von 1,*m*-Alkyldiaminen ($2 \leq m \leq 6$, entspricht der Anzahl der CH₂-Einheiten des jeweilig eingesetzten Diamins) in einer Kondensationsreaktion zu *N,N'*-Bis-2,3-Bis(*tert*-butoxycarbonyl)aminopropionsäure)-1,*m*-alkylendiaminen **2.2** – **2.6** verbrückt. Die Darstellung der Präkursorliganden, *N,N'*-Bis-(*N,N'*-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyliden)-2,3-diimino-propionsäure)-1,*m*-alkylendiaminen (**3.2** – **3.6**) erfolgte durch die Abspaltung der Boc-Schutzgruppen und die darauffolgende Kondensationsreaktion des entstehenden Tetraamins mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd. Schließlich wurden die Verbindungen **3.2** – **3.6** mit Cobalt(II)acetat-tetrahydrat zu den *N,N'*-Bis-(*N,N',O,O'*-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-cobalt(II))-2,3-diiminopropanoyl)-1,*m*-alkylendiamin-Komplexen **4.2** – **4.6** umgesetzt.

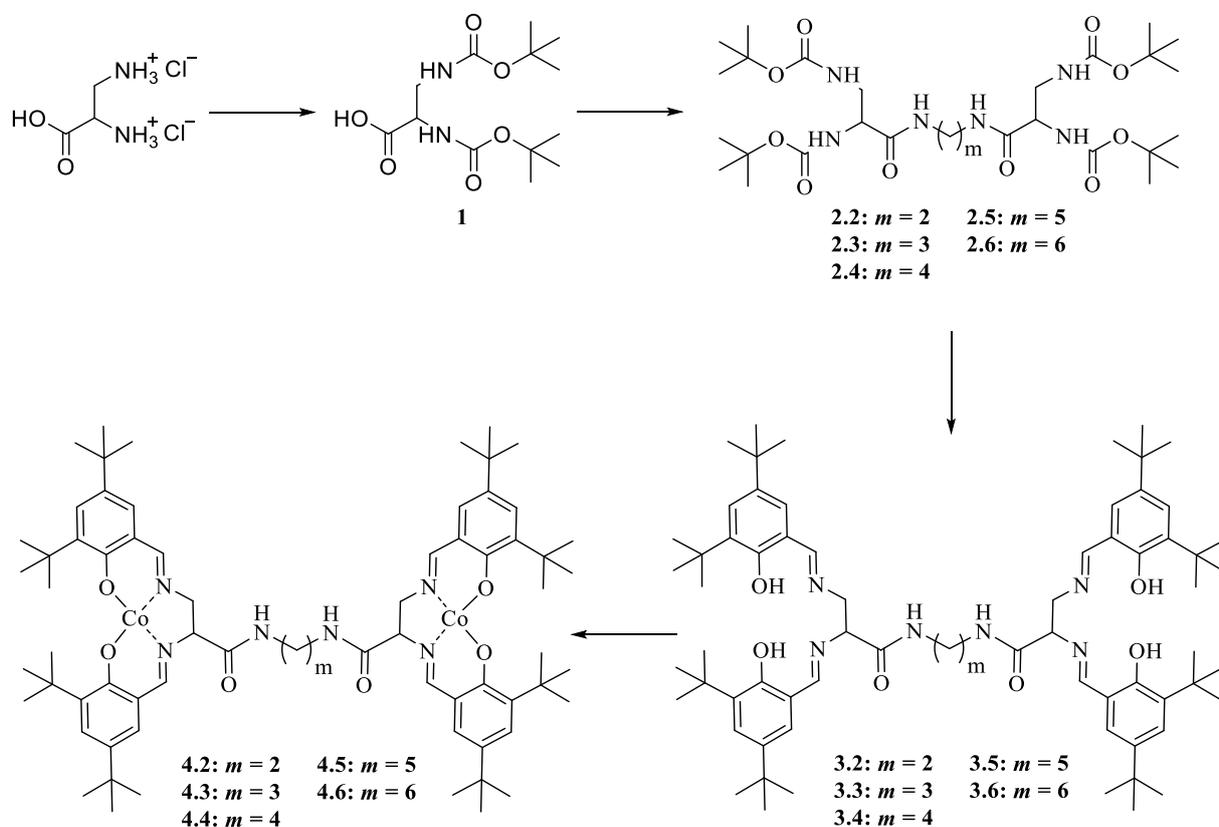


Abbildung 7: Synthesestrategie zur Darstellung der Verbindungen **4.4** – **4.6**.

Da das elektrochemische Verhalten der dinuklearen Verbindungen sehr komplex sein kann, wurden die mononukleare Verbindung *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)ethylendiamin **5** sowie die mononuklearen Komplexe (*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)ethylendiaminato)cobalt(II) **6** und *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-2,3-diimionopropionsäure-undec-10-enylamid-cobalt(II) **7** synthetisiert und untersucht. Der Präkursorligand zu **7** wurde zuvor von A. Schank hergestellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

4.2 Darstellung der Verbindung 5

Die Synthese von **5** erfolgte durch eine Kondensationsreaktion von 1,2-Ethylendiamin mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd in abs. Ethanol nach einer modifizierten Vorschrift von Miller et al. (Abb. 8). [68] Die Reaktionsdauer wurde auf 16 Stunden erhöht, während die Reaktion bei Raumtemperatur erfolgte, was zu einer Erhöhung der Ausbeute um 5 % gegenüber der Originalvorschrift führte. Das bei der Reaktion entstandene gelbe Pulver wurde mit Hilfe der NMR-, FTIR- und der UV/Vis-Spektroskopien sowie der Elementaranalyse untersucht.

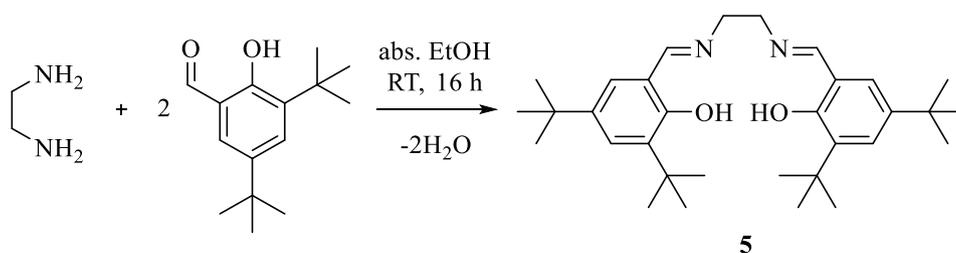
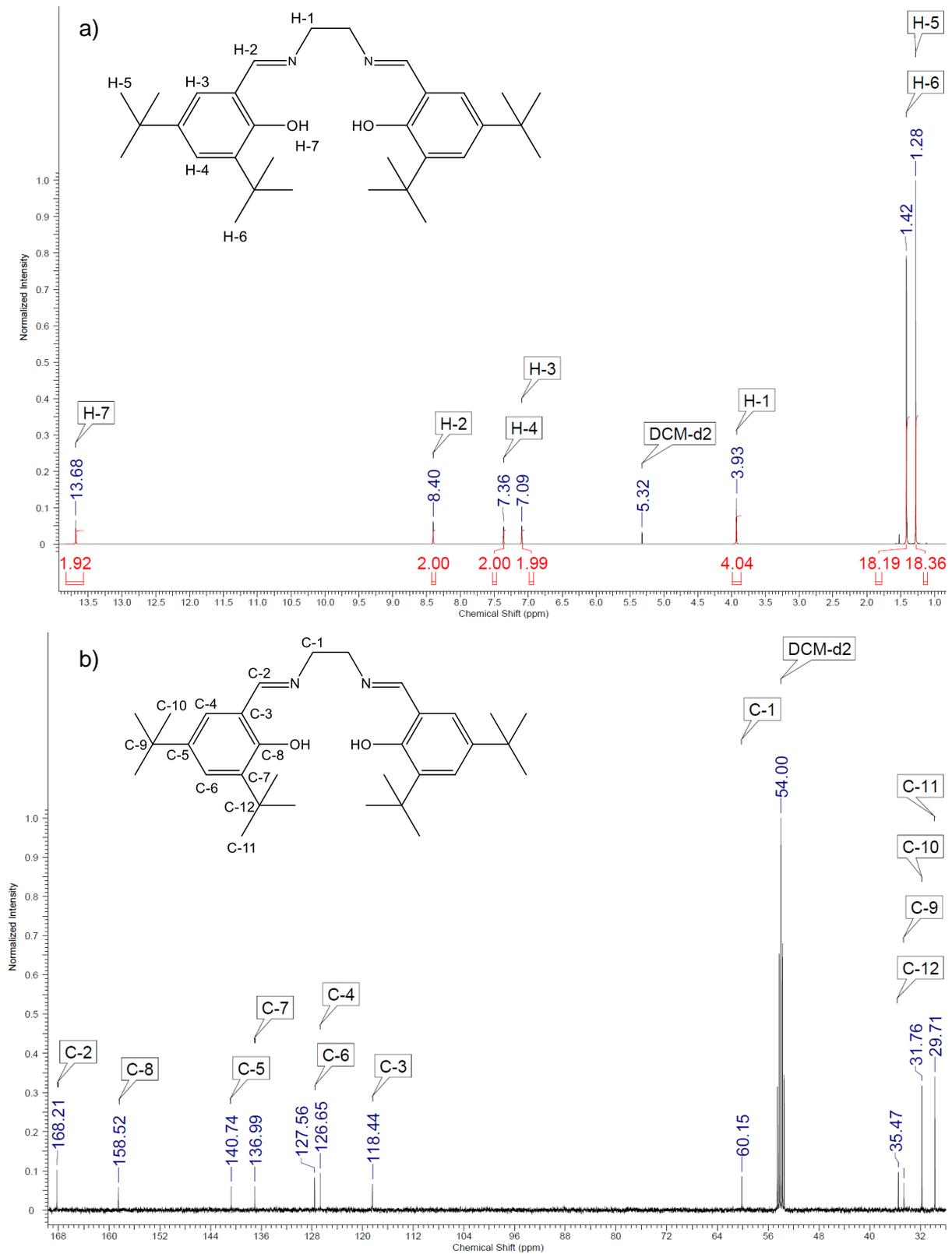


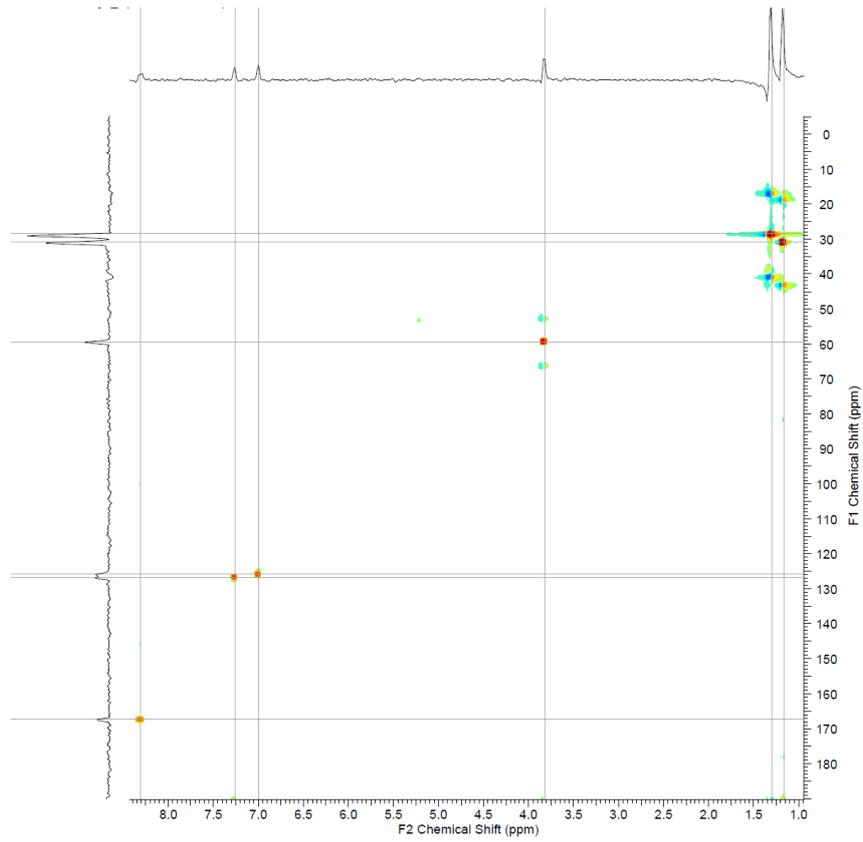
Abbildung 8: Reaktion zur Darstellung der Verbindung **5**.

Die Signale des ¹H- sowie des ¹³C-Spektrums entsprechen den Angaben in der Literatur. [68] Die vollständige Charakterisierung erfolgte darüber hinaus anhand der Kopplungskonstanten, der relativen Signalintegrale und der chemischen Verschiebung sowie durch 2D-NMR Methoden, HSQC- und HMBC-NMR (Abb. 9 und 10). So wird das Singulett bei 3,93 ppm mit einem relativen Integral von vier Protonen H-1 erzeugt. Diese weisen im HSQC-Spektrum eine Kopplung zum Kohlenstoff C-1 bei 60,15 ppm und im HMBC-Spektrum eine Kopplung zum C-2 (168,21 ppm) auf, welches im HSQC-Spektrum eine Kopplung zum H-2 aufweist. Das aromatische Proton H-3 (7,09 ppm) erzeugt durch eine ⁴J_(HH)-Kopplung zum H-4 ein Duplet mit ⁴J_(HH)=2,45 Hz, koppelt über ¹J_(CH) zum C-4 (126,65 ppm) und über ³J_(CH) zum C-9 (34,57 ppm), C-6 (127,56 ppm), C-8 (158,52 ppm) sowie C-2 (186,21 ppm). Durch die ³J_(HC)-Kopplung des H-3 zum C-2 können die Signale von H-3 und H-4 eindeutig zugeordnet werden. Auf die gleiche Weise wurde auch zwischen den Protonen der *tert*-Butylgruppen H-5, welche über ²J_(CH) zum C-9 und ³J_(CH) zum C-5 koppeln, und H-6, mit einer ²J_(CH) zum C-12 sowie einer ³J_(CH) Kopplung zum C-7, unterschieden. Während das H-3 durch ³J_(CH) nur zu C-9 eine Kopplung aufweist, lässt sich für H-4 eine ³J_(CH)-Kopplung zu C-9 und C-11 beobachten. Keine Kopplungen weist das Proton der Hydroxygruppe H-7 (13,67 ppm) auf, das in Folge der

Entschirmung durch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff der Imin-Gruppe zu tieferem Feld verschoben ist.



a)



b)

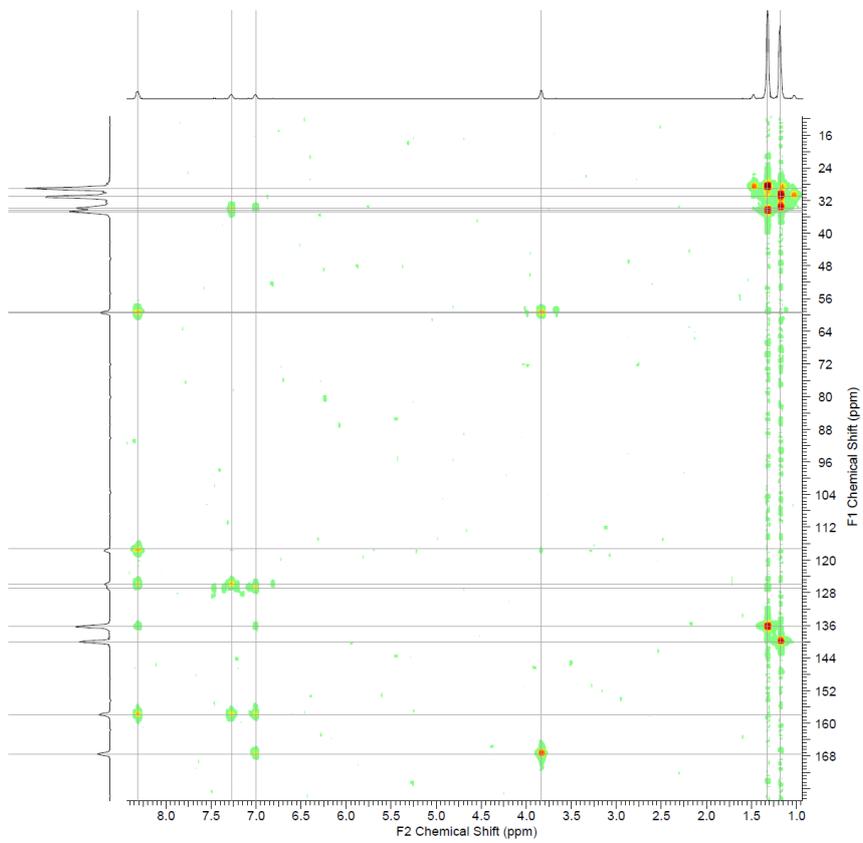


Abbildung 10: NMR-Spektren von 5 in DCM-d₂; HSQC-NMR (a), HMBC-NMR (b).

Das FTIR-Spektrum zeigt eine Absorptionsbande bei 2964 cm^{-1} , die der CH_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden kann (Abb. 11). Bei einer Wellenzahl von 1630 cm^{-1} kommt es zur Absorption durch die $\text{C}=\text{N}$ Valenzschwingung, was für die erfolgreiche Bildung des Imins spricht. Das Signal der $\text{O}-\text{H}$ Valenzschwingung, das zwischen 3300 und 3800 cm^{-1} erwartet werden würde, erscheint als breite Bande bei ca. 2560 cm^{-1} als Folge der Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff, welche bereits bei der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet wurde. [69], [70] Die Bande der $\text{C}=\text{C}$ Schwingung lässt sich bei 773 cm^{-1} beobachten. [71], [72], [73], [74], [75]

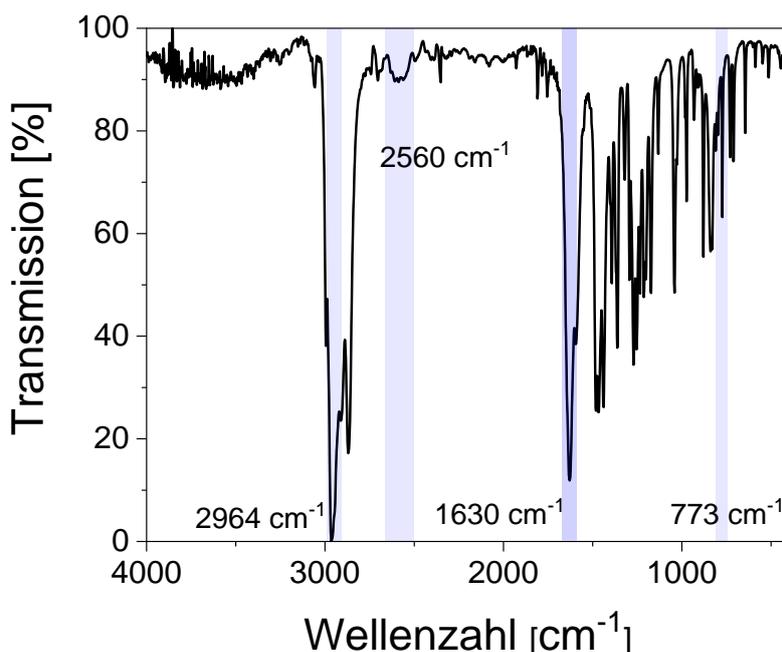


Abbildung 11: FTIR-Spektrum von **5** (KBr-Pressling).

Im UV/Vis-Spektrum von **5** in DCM lassen sich drei intensive Absorptionsbanden bei 236, 266 und 332 nm sowie eine breite Bande bei etwa 420 nm beobachten (Abb. 12). Bis auf die stärkste Bande entsprechen die Absorptionsmaxima aller Signale den in der Literatur angegebenen Werten. [69], [70]. Die Verschiebung sowie die Asymmetrie der Bande bei 236 nm ist vermutlich einem Messartefakt geschuldet, das in mehreren Messungen bei Wellenlängen um 200 nm auftrat, wodurch das angegebene λ möglicherweise fehlerbehaftet ist. Die Banden unter 300 nm können den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Benzolrings zugeordnet werden, während die Bande bei 332 nm durch die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Azomethingruppe erzeugt wird. Das breite Signal bei etwa 420 nm entsteht vermutlich durch $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der wasserstoffverbrückten Hydroxy-Imin-Struktur. [73], [74], [76]

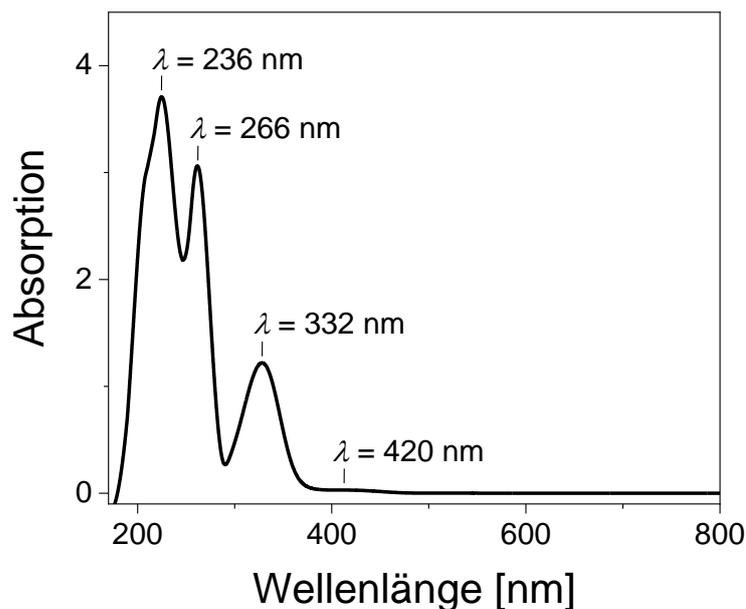


Abbildung 12: UV/Vis-Spektrum von **5** in DCM.

4.3 Darstellung der Verbindung **6**

Die Synthese des literaturbekannten Komplexes **6** durch die Umsetzung von **5** mit Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat (Abb. 13) wurde bereits durch mehrere Arbeitsgruppen publiziert. [18], [77], [78] Bereits bei der Zugabe des Cobaltsalzes zu der gelben Lösung des Präkursorligands in abs. Ethanol kam es zur Bildung eines orangenen Niederschlags. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt und anschließend 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Erhöhung der Temperatur und der Reaktionsdauer führte zur Steigerung der Ausbeute gegenüber der Originalvorschrift um 23 %. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mit Hilfe der ESR-, FTIR-, der UV/Vis-Spektroskopien sowie durch HRMS. Da der Co(II)-Komplex mit der $3d^7$ -Elektronenkonfiguration über ein ungepaartes Elektron verfügt, und damit paramagnetisch ist, war eine Untersuchung mittels der NMR-Spektroskopie nicht möglich.

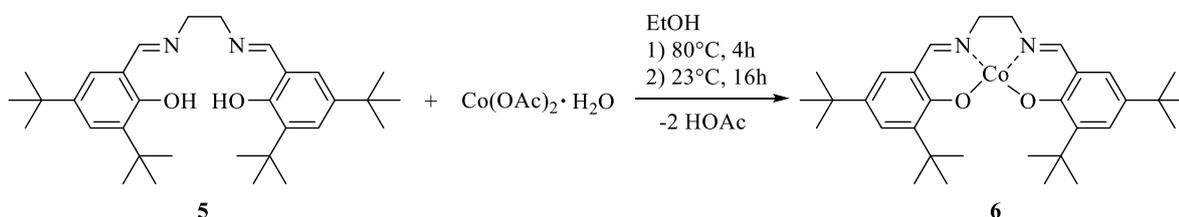


Abbildung 13: Reaktion zur Darstellung der Verbindung **6**.

Das Ergebnis der Elementaranalyse (N: 5,13 %; C: 69,78 %; H: 8,54 %) stimmt in guter Näherung mit den für die Summenformel $C_{32}H_{46}CoN_2O_2$ berechneten Werten (N: 5,10 %; C: 69,92 %; H: 8,44 %) überein.

Das FTIR-Spektrum von **6** (Abb. 14) zeigt für den Komplex charakteristische Banden der CH₂, C=N-sowie C=C-Gruppen bei 2953, 1610 und 787 cm⁻¹. Die Verschiebung der C=N-Valenzschwingung um 20 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber dem freien Liganden ist literaturbekannt. Die Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an das Metallzentrum führt durch einen Abzug der Elektronendichte aus dem bindenden π-Orbital zu einer Schwächung der C=N-Bindung. [72], [79] Des Weiteren lässt sich die breite Bande der O–H-Schwingung, die in den FTIR-Spektren von **5** auftrat, in Folge der Deprotonierung und der Koordination der Sauerstoffatome nicht länger beobachten. Beide Effekte deuten auf die Bildung des Cobalt-Komplexes hin. Das breite Signal bei 3426 cm⁻¹ entsteht vermutlich durch die Anlagerung von Wasser an das Metallzentrum. [60], [75], [80]

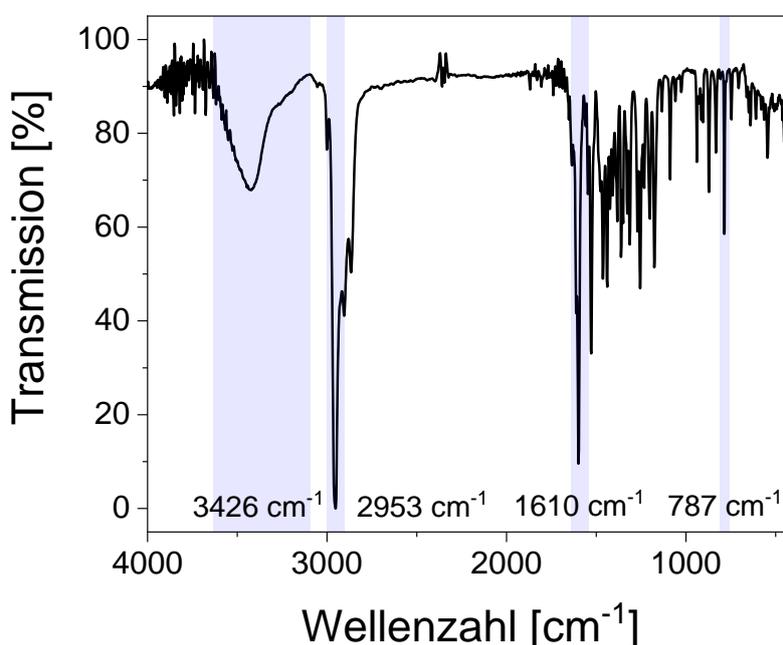


Abbildung 14: FTIR-Spektrum von **6** (KBr-Pressling).

Das UV/Vis-Spektrum von **6** in DCM weist drei Absorptionsbanden bei 248, 354 und 414 nm sowie ein breites, schwaches Signal zwischen 450 und 550 nm auf (Abb. 15). Die Banden bei 248 und 354 nm lassen sich in Analogie zu **5** den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Phenylgruppen und der C=N-Gruppe zuordnen. Beide Banden weisen jedoch in Folge der Komplexierung eine bathochrome Verschiebung auf. Die Bande bei 414 nm sowie das schwache Signal zwischen 450 und 550 nm entstehen vermutlich durch $\pi \rightarrow \pi^*$ - sowie $d \rightarrow d$ -Übergänge zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum, was sich in der rot-orangen Farbe des Komplexes äußert und für eine erfolgreiche Komplexbildung spricht. [73], [74], [75], [76], [78], [81]

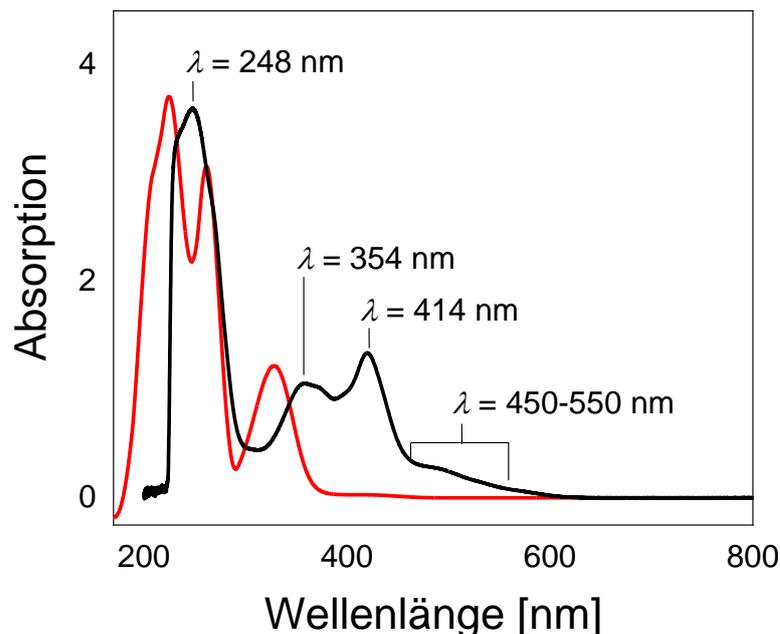


Abbildung 15: UV/Vis-Spektren von **5** (rot) und **6** (schwarz) in DCM.

Das Ergebnis der HRMS-Untersuchung zeigt einen Peak bei 549,28846 m/z mit einer relativen Massenabweichung von 0,21 ppm zur berechneten Masse (549,28858 m/z). Das entspricht der exakten Masse von **6**, was bedeutet, dass der Komplex entweder über eine Ladung verfügt, und somit eine Co(III)-Verbindung vorliegt, oder **6** während der Messung oxidiert wird. Dass Co(II)-Komplexe durch die ESI-Ionisierungstechnik oxidiert werden können, wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet. [72], [82] Auch in der Literatur wird die gemessene Masse mit 550 m/z als $M^+(EI)$ angegeben. [80] Des Weiteren zeigen die ESR-Messungen, die Elementaranalyse, die Kristallstruktur und schließlich die elektrochemische Untersuchungen, welche im Abschnitt 5 diskutiert werden, dass es sich beim synthetisierten Komplex um eine Co(II)-Spezies handelt.

Im Spektrum von **6** in abs. Toluol / DCM-Gemisch (9:1, v:v) mit seiner d^7 -Elektronenkonfiguration lassen sich keine Signale bei Raumtemperatur beobachten, was auf schnelle Elektronenspinrelaxation hindeutet. So werden in der Literatur analoge Co(II)-Salen Komplexe ausschließlich im Festkörper diskutiert. [51], [82], [83], [84], [85], [86] Bei 120 K kommt es zur Bildung eines schwachen Signals bei $g = 4,36$ (Abb. 16). Die Zugabe von Pyridin führt schließlich zur Bildung eines intensiven Multipletts bei $g = 2,00$. Das Multiplett entsteht vermutlich in Folge der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem ^{59}Co -Kernspin ($I = 7/2$). [82], [84] Die weitere Hyperfeinaufspaltung wird in der Literatur der Kopplung zwischen dem Cobalt und an den axialen Positionen koordinierten Pyridin-Molekülen zugeschrieben. [82] Die Struktur ist allerdings nur schlecht aufgelöst, was möglicherweise durch das Kernquadrupolmoment des Cobalt hervorgerufen wird und sich auch in unterschiedlichen Signalintensitäten äußert.

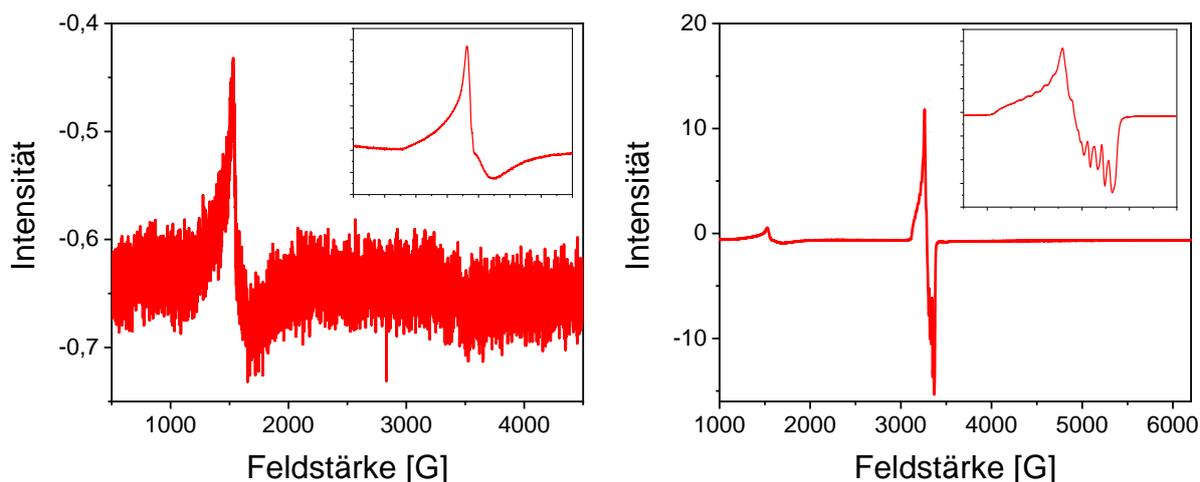


Abbildung 16: ESR-Spektren von **6** in Toluol/DCM (9:1) bei 120 K vor (links) und nach der Zugabe von Pyridin (rechts).

Der Kristallansatz durch Diffusion einer DCM-Lösung von **6** in Hexan führte zur Bildung von orangenen Kristallen. Die erhaltene Kristallstruktur (Abb. 17) weist auf die Bildung eines annähernd planaren Co(II)-Komplexes hin und entspricht der von Räsänen et al. erhaltenen Struktur [78]. Hervorzuheben ist die Lage der CH₂ – CH₂-Bindung, die nicht in der N₂O₂-Ebene vorliegt und damit pseudo-axiale und pseudo-äquatoriale C – H-Bindungen erzeugt, worauf in den Abschnitten 5.3.4.2 und 5.3.4.3 näher eingegangen wird. [78], [87], [88], [89], [90], [91]

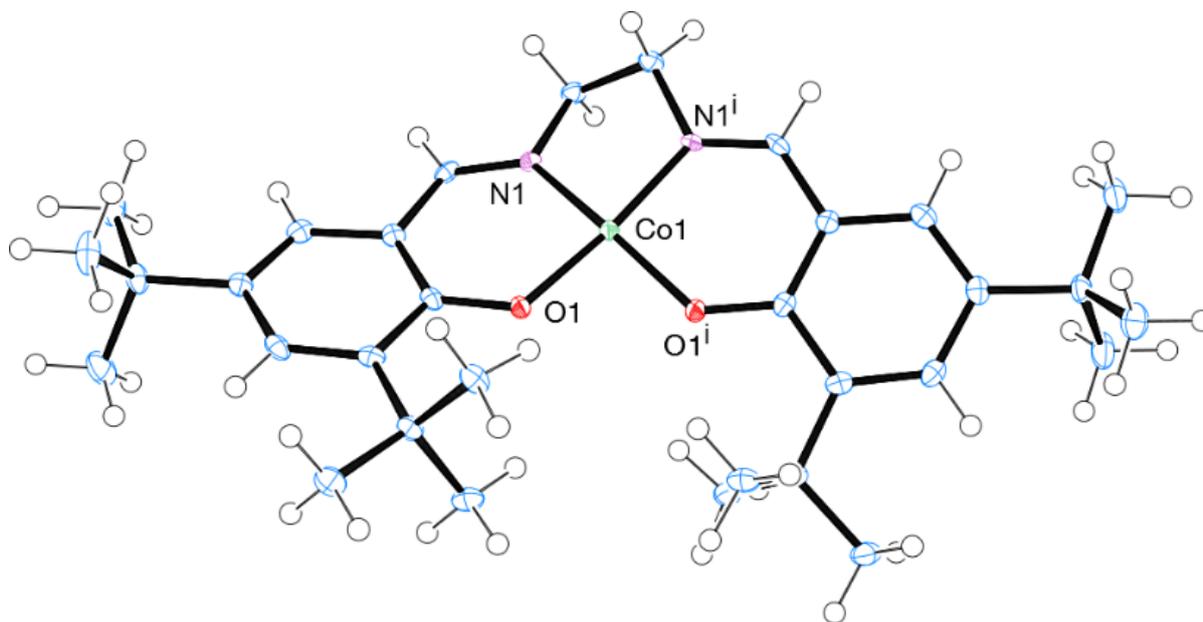


Abbildung 17: ORTEP-Struktur von **6** im Festkörper.

4.4 Darstellung der Verbindung 7

Die Synthese der Verbindung **7** erfolgte analog zur Darstellung von **6** durch die Umsetzung von N,N'-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-2,3-diiminopropionsäureundec-10-enylamid mit Cobalt(II)acetat-tetrahydrat in abs. Ethanol (Abb. 18). Der Präkursorigand für die Synthese wurde von A. Schank bereitgestellt. Die Synthese ergab eine Ausbeute von 91 % in Form eines rot-braunen Pulvers.

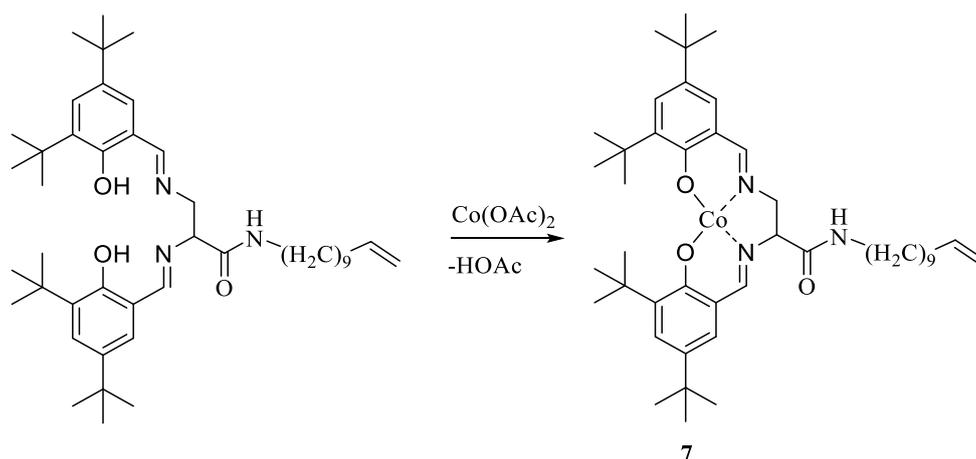


Abbildung 18: Reaktion zur Darstellung der Verbindung 7.

Die Elementaranalyse von **7** (N: 5,71 %; C: 71,04 %; H: 9,27 %) weist eine relative Abweichung innerhalb der Toleranz von 0,4 % gegenüber den berechneten Werten (C₄₄H₆₇CoN₃O₃: N: 5,64 %; C: 70,94 %; H: 9,07 %) auf.

Das HRMS von **7** weist einen Peak bei 744,44971 m/z mit einer relativen Massenabweichung von 1,58 ppm zur berechneten Masse (744,45089 m/z) auf. Damit entspricht die gemessene Masse der exakten Masse des Komplexes, was bereits bei **6** beobachtet wurde und vermutlich auf die Ionisierung durch das Messverfahren zurückzuführen ist.

Dass sich die Verbindungen **6** und **7** elektronisch nur geringfügig unterscheiden, zeigt sich in den spektroskopischen Untersuchungen. So weist das FTIR-Spektrum von **7** (Abb. 19) Banden der CH₂-, C=N- sowie C=C-Gruppen bei 2957, 1617 und 787 cm⁻¹ auf. [72] Damit ist die Lage der C=C-Banden der beiden Verbindungen identisch. Die CH₂- sowie C=N-Banden, welche durch den -I-Effekt der Amid-Gruppe oder auch durch eine strukturelle Änderung im Molekül stärker betroffen sind als C=C-Banden, zeigen eine schwache hypsochrome Verschiebung von 4 und 7 cm⁻¹. Die Verschiebung kann durch die mögliche Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs oder auch des Sauerstoffs der Amid-Gruppe mit dem Cobalt an den axialen Positionen des Komplexes, oder auch durch eine Verzerrung der planaren Struktur erklärt werden. Diese Wechselwirkung wurde in UV/Vis- und ESR-Spektren aber auch bei der elektrochemischen Untersuchung beobachtet, worauf im Abschnitt 5 näher eingegangen wird.

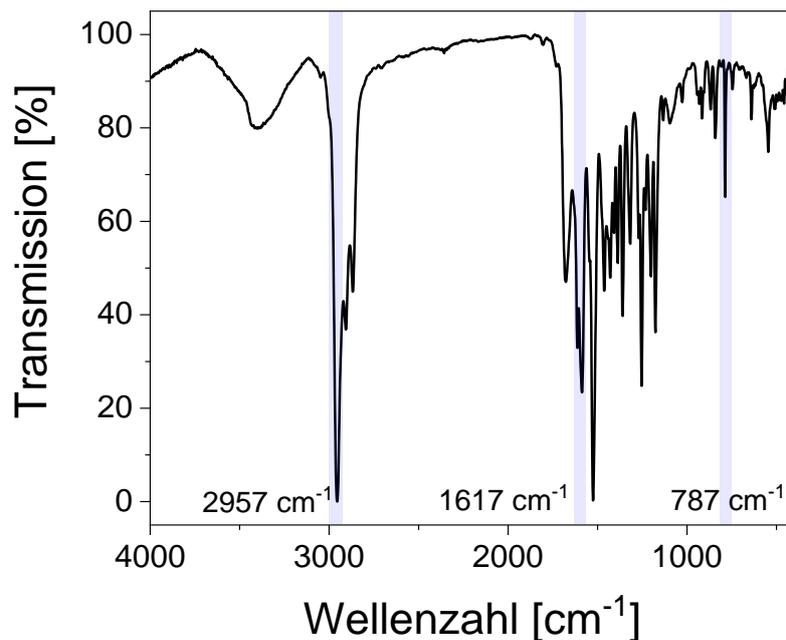


Abbildung 19: FTIR-Spektrum von 7 (KBr-Pressling).

Es lassen sich im UV/Vis-Spektrum des tiefroten 7 (Abb. 20) wie zuvor bei 6 drei Absorptionsbanden bei 229 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 363 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 426 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) und ein breites Signal zwischen 450 und 550 nm ($d \rightarrow d^*$) beobachten. Die letzten drei Banden zeigen gegenüber 6 in Folge der Wechselwirkung der Amid-Gruppe mit dem Metallzentrum eine bathochrome Verschiebung, was sich in der tiefroten Farbe der Verbindung äußert. [73], [74], [75], [81], [76], [78]

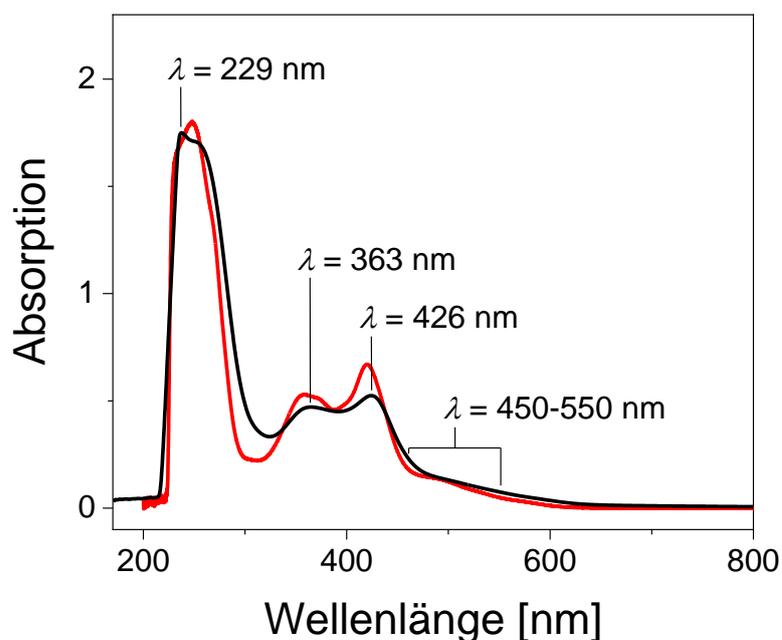


Abbildung 20: Vergleich der UV/Vis-Spektren von 6 (rot) und 7 (schwarz) in DCM.

Im Gegensatz zu **6** weist das ESR-Spektrum von **7** (Abb. 21) bereits bei Raumtemperatur ein intensives Signal bei $g = 2,00$ auch in Abwesenheit eines zusätzlichen Donors in der Lösung auf, was auf eine drastische Veränderung des Relaxationsverhaltens hindeutet. Die Anwesenheit eines an den axialen Positionen koordinierenden Liganden kann nicht allein die Ursache dafür sein, denn bei der Untersuchung von **6** wurden auch in Anwesenheit von Pyridin oder DMF bei Raumtemperatur keine Signale im ESR-Spektrum beobachtet. Möglich ist eine durch die Koordination der Amidogruppe erzwungene Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie und damit auch der elektronischen Struktur. Auch eine Veränderung der Beweglichkeit des Komplexes in der Lösung kann das Relaxationsverhalten beeinflussen. Ist die spektrale Dichte bei der Larmorfrequenz des Cobalt im Magnetfeld des ESR-Spektrometers gering, womit auch die zeitliche Modulation der Kernzustände geringer ausfällt, dann wäre deren Lebensdauer erhöht, was zu schmalen Linien führen würde. [92] [93] Zur Bildung eines Oktetts kommt es durch die Kopplung des Elektronenspins zum ^{59}Co -Kernspin ($I = 7/2$). Das Signal weist eine weitere Hyperfeinaufspaltung auf, vermutlich in Folge der Wechselwirkung der Metallzentrens mit der Amidogruppe. [82], [84]

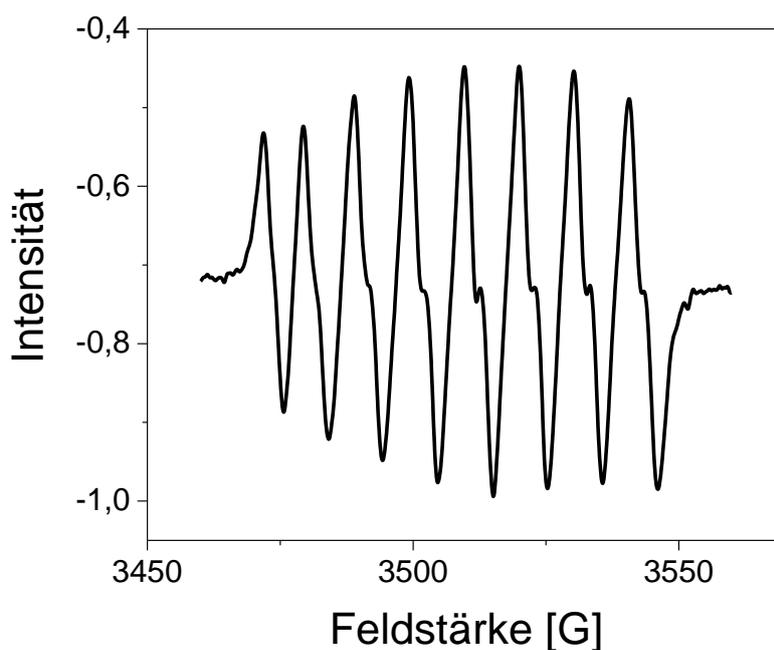


Abbildung 21: ESR-Spektrum von **7** in Toluol/DCM (9:1) bei 293 K.

4.5 Darstellung der Verbindung 1

Die Darstellung der literaturbekannten Verbindung **1** erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Takashima et al. durch die Umsetzung von 2,3-Diaminopropionsäure-hydrochlorid mit einem vierfachen Überschuss von Di-*tert*-butyldicarbonat in einer alkalischen Dioxan-Lösung (Abb. 22). [94] Die Reaktion erfolgte innerhalb von sieben Tagen und ergab in Folge der Umkristallisation mehrere Chargen an farblosem Feststoff, was zu einer Ausbeute von 60 % führte. Die Erhöhung der Reaktionszeit führte in diesem Versuch zu keiner Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zur Originalvorschrift, während Raunecker und Schank bereits über Ausbeuten von 80 % und 90 % bei Reaktionszeiten von 3 bzw. 5 Tagen berichteten. [55], [72] Eine mögliche Ursache dafür ist eine partielle Desaktivierung des temperaturempfindlichen Di-*tert*-butyldicarbonats.

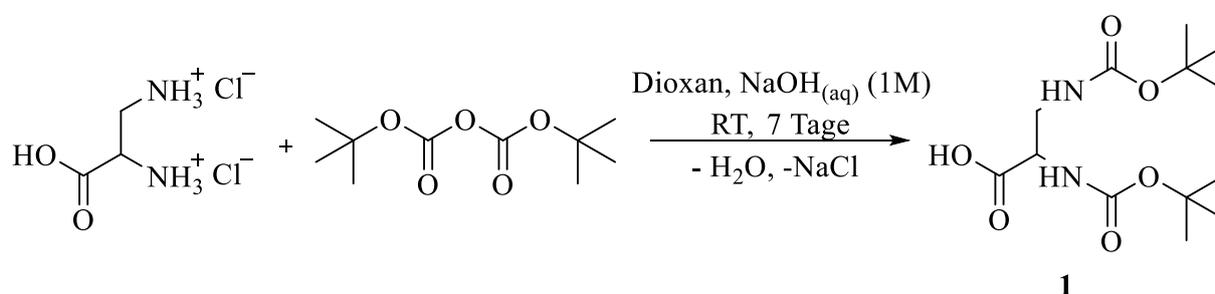


Abbildung 22: Reaktion zur Darstellung der Verbindung **1**.

Die Analyse der Verbindung erfolgte durch NMR-Spektroskopie sowie durch die Elementaranalyse. Die ¹H- und ¹³C-Spektren entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten. Eine vollständige Zuordnung der Signale der NMR-Spektren war aber aufgrund der geringen chemischen Verschiebung der Protonen und der Kohlenstoffatome der Schutzgruppen sowie durch fehlende Kopplungen im HMBC-NMR-Spektrum nicht möglich. Auch das Ergebnis einer NOESY-NMR-Messung lieferte keine eindeutigen Ergebnisse. Die Elementaranalyse von **1** (N: 9,24 %; C: 51,53 %; H: 8,02 %) weist eine geringfügige Abweichung gegenüber den berechneten Werten (C₄₄H₆₇CoN₃O₃: N: 9,20 %; C: 51,30 %; H: 9,20 %) auf. Dennoch sprechen die Ergebnisse für eine akzeptable Reinheit der synthetisierten Verbindung.

4.6 Darstellung der Verbindungen **2.2**, **2.3**, **2.4**, **2.5** und **2.6**

Die Verbindungen **2.2** – **2.6** wurden nach einer Variante der Vorschrift von A. Schank [55] durch die Kupplungsreaktion der geschützten 2,3-Diaminopropionsäure **1** mit den Alkylen-diaminen in Anwesenheit von (Benzotriazol-1-yloxy)-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat (PyBOP) als Kupplungsreagenz dargestellt (Abb. 23). [94]

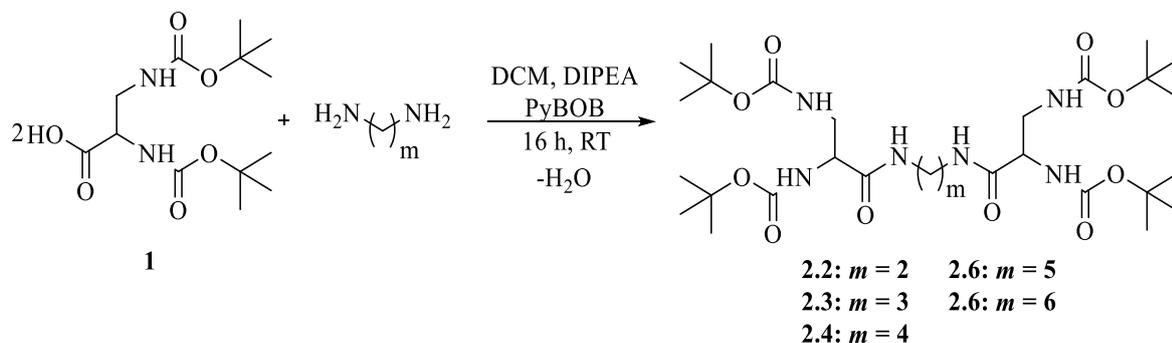


Abbildung 23: Reaktion zur Darstellung der Verbindungen **2.2** – **2.6**.

Die Kondensationsreaktion erfolgte innerhalb von 24 Stunden in DCM bei Raumtemperatur. Das in DCM schwer lösliche Reaktionsprodukt fiel als farbloser Niederschlag aus. Die Trennung der bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte Benzotriazol und Trispyrrolidinophosphinoxid erfolgte durch Umkristallisation in Ethanol und das anschließende Waschen des Rückstands mit Ethylacetat. Die Synthese ergab Ausbeuten von 77 % und darüber (**2.2** (77 %), **2.4** (83 %), **2.5** (82 %) und **2.6** (81 %)). Nur bei **2.3** lag die Ausbeute nur bei 25 %, was möglicherweise an einer inaktiven Charge PyBOP lag.

Der Einsatz eines racemischen Gemisches von **1** führt zur Bildung von drei Stereoisomeren, einem Enantiomerenpaar (R,R) und (S,S) sowie dem (R,S) Diastereomeren. Während Enantiomere in NMR-Spektren nicht unterscheidbar sind, sollte die Bildung des Diastereomers erkennbar sein. Dies ist aber vermutlich aufgrund der geringen chemischen Verschiebung zwischen den Stereoisomeren nicht der Fall. Die Auswertung der NMR-Spektren wird hier exemplarisch für **2.6** durchgeführt. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist 12 Signale auf (Abb. 24 b). Der Vergleich des ¹³C-NMR und des 135° DEPT-NMR-Spektrums zeigt, dass es sich um Signale von zwei primären (C-1, C-2), vier sekundären (C-7, C-10, C-11, C-12), einem tertiären (C-8) und fünf quartären (C-3, C-4, C-5, C-6, C-9) Kohlenstoffatome handelt. Da die sechs primären Kohlenstoffatome der Schutzgruppen aufgrund der freien Drehbarkeit nur zwei Signale erzeugen, muss davon ausgegangen werden, dass die (R,R)- und (S,S)-Enantiomere entsprechend der Strukturformeln eine Spiegelebene senkrecht zur mittleren CH₂ – CH₂-Bindung des Linkers aufweisen. Dies gilt für alle Komplexe mit einer geraden Zahl *m*. Bei Analoga mit einem ungeraden *m* liegt die Spiegelebene senkrecht zur mittleren CH₂-Einheit.

Die Summe der Integrale im Protonenspektrum beträgt 60 und entspricht damit der Anzahl der Protonen für die Summenformel $C_{32}H_{60}N_6O_{10}$.

Das 1H -NMR-Signal (Abb. 24 a) bei 3,93 ppm mit einem Integral von zwei lässt sich dem Proton H-6 zuweisen, da dieses im HSQC-NMR-Spektrum (Abb. 24 c) eine Kopplung zum einzigen tertiären Kohlenstoff C-8 aufweist. Im HMBC-NMR-Spektrum (Abb. 24 d) koppelt H-6 zu dem sekundären Kohlenstoff C-7 und zwei quartären Kohlenstoffen C-6 und C-9. Die Signale C-6 und C-9 lassen sich unterscheiden, da das über $^1J_{(CH)}$ zu C-7 koppelnde Protone H-5 im HMBC-Spektrum keine Kopplung zu C-6 aufweist. Auf gleiche Weise ließen sich über die Kopplung zu C-9 die Signale der Protonen H-8, H-9 und H-10 mit den dazugehörigen Signalen der Kohlenstoffe C-10, C-11 und C-12 sowie der Protonen H-7 der Amidogruppe, welche im HSQC-NMR-Spektrum keine Kopplungen aufweisen, zuordnen. Das Signal der Protonen H-9 wird von den Signalen der Protonen der *tert*-Butylgruppen (H-1, H-2) überlagert, was zu einem Gesamtintegral von 40 führt. Durch die $^3J_{(CH)}$ -Kopplung des H-4 zum C-9 sowie durch die Multiplizitäten im 1H -NMR Spektrum, H-4 weist ein Duplett durch die $^3J_{(HH)}$ -Kopplung zum H-6 auf, während H-3 ein Triplett durch die Kopplung zum H-5 bildet, lassen sich auch die Protonen der Amidogruppen unterscheiden. Die Signale der Boc-Schutzgruppen konnten, wie bereits bei der Verbindung **1** beschrieben, mit den verwendeten Messmethoden aufgrund der fehlenden heteronuklearen Kopplungen innerhalb der Urethangruppen sowie durch die geringe chem. Verschiebung der Signale, nicht eindeutig zugewiesen werden. Das Singulett bei 3.31 ppm im 1H -NMR-Spektrum wird durch die Protonen des Wassers im DMSO erzeugt, was durch eine Messung des Lösungsmittels bestätigt wurde. Somit ist die hergestellte Verbindung NMR-rein.

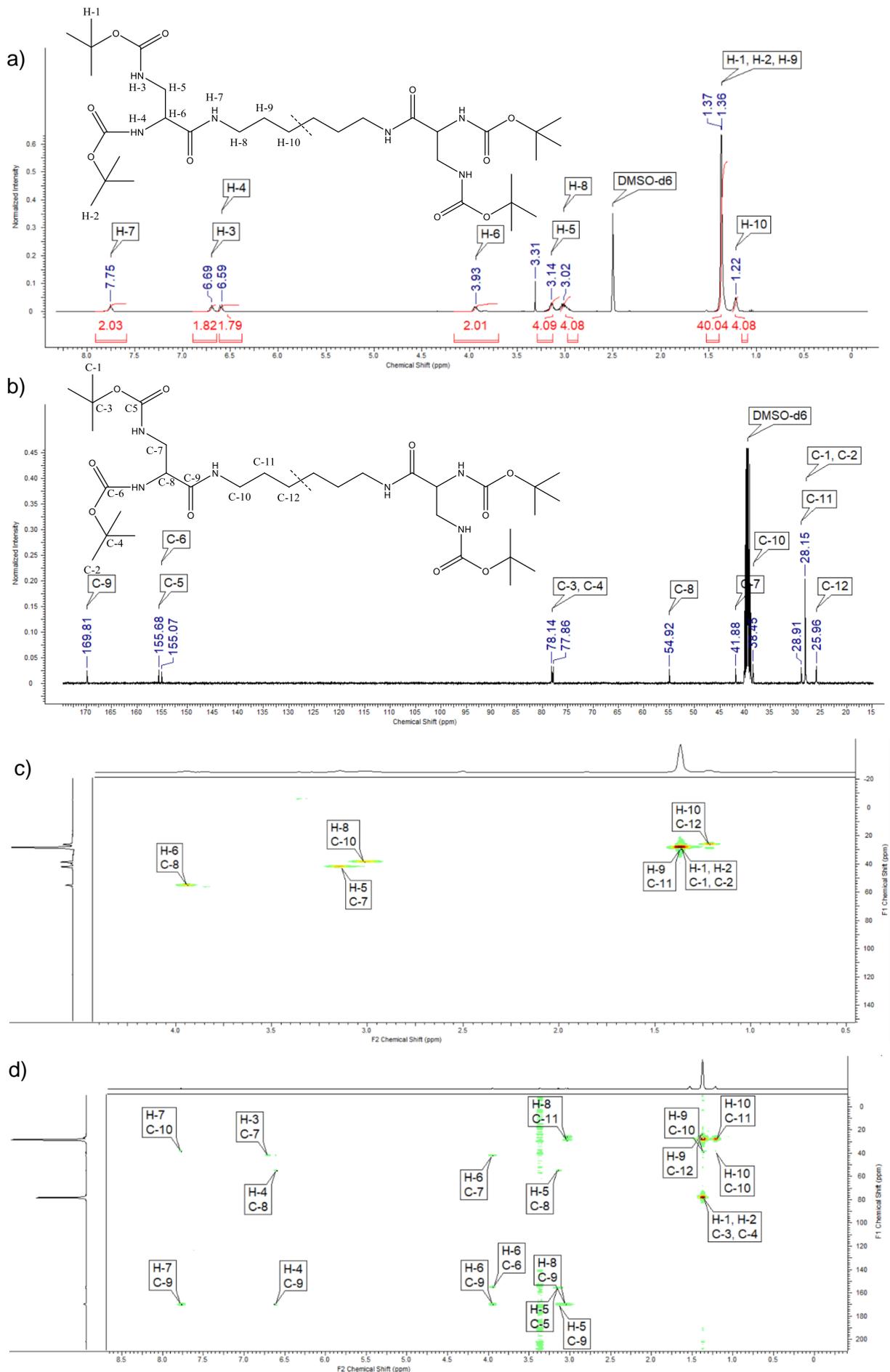


Abbildung 24: NMR-Spektren von 2.6 in DMSO-d₆; ^1H - (a), ^{13}C - (b), HSQC- (c), HMBC-NMR (d).

Die chemische Verschiebung der Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2.2** – **2.6** sowie der jeweiligen Integrale der Protonensignale ist in der Tabelle 1 angegeben. Die Spiegelebene von **2.2**, **2.4** und **2.6** liegt senkrecht zur mittleren C–C-Bindung des Linkers, während diese bei **2.3** und **2.5** innerhalb der H–C–H-Bindungsebene des mittleren C-Atoms des Linkers liegt. Die δ -Werte der einzelnen Signale in der (CH_2) -Kette weisen keine signifikanten Verschiebungen auf, da die chemische Umgebung der Kerne sich von **2.2** zu **2.6** nur geringfügig ändert. Lediglich die Protonen H-7 und H-8 erfahren mit zunehmender Linkerlänge eine leichte Hochfeld-verschiebung, vermutlich aufgrund des zunehmenden +I-Effekts der Alkylgruppen. In den ^1H -NMR-Spektren ließ sich neben den Signalen der jeweiligen Produkte nur das Signal von Wasser beobachten, was auf das hygroskopische Verhalten des Lösungsmittels zurückgeführt werden konnte. Damit sind die hergestellten Verbindungen NMR-rein.

Tabelle 1: Chemische Verschiebung [ppm] und das relative Integral der Protonen (in Klammern) der NMR-Spektren in DMSO-d_6 von **2.2** – **2.6**.

$^1\text{H-NMR}$	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
H-10	-	-	-	1,26 (2)	1,22 (4)
H-1 / H-2	1,37 / 1,37 (36)	1,35 / 1,36 (36)	1,37 / 1,37 (36)	1,36 / 1,37 (36)	1,36 / 1,37 (36)
H-9	-	1,46 (2)	1,37 (4)	1,36 (4)	1,36 (4)
H-8	3,07 (4)	3,04 (4)	3,01 (4)	3,01 (4)	3,02 (4)
H-5	3,18 (4)	3,16 (4)	3,13 (4)	3,15 (4)	3,14 (4)
H-6	3,95 (2)	3,92 (2)	3,94 (2)	3,95 (2)	3,93 (2)
H-4	6,56 (2)	6,64 (2)	6,58 (2)	6,61 (2)	6,59 (2)
H-3	6,73 (2)	6,73 (2)	6,70 (2)	6,70 (2)	6,69 (2)
H-7	7,89 (2)	7,82 (2)	7,77 (2)	7,76 (2)	7,77 (2)
$^{13}\text{C-NMR}$	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
C-12	-	-	-	25,93	25,96
C-1 / C-2	28,13 / 28,17	28,10 / 28,14	28,13 / 28,17	28,14 / 28,17	28,15 / 28,19
C-11	-	30,70	30,67	28,62	28,91
C-10	38,14	38,14	38,16	38,46	38,45
C-7	41,84	41,81	41,90	41,88	41,90
C-8	54,84	53,57	54,92	54,90	54,92
C-3 / C-4	77,94 / 78,22	77,89 / 78,20	77,87 / 78,17	77,87 / 78,16	77,86 / 78,14
C-6	155,09	155,13	155,08	155,08	155,07
C-5	155,78	155,71	155,70	155,70	155,68
C-9	170,02	170,07	169,88	169,81	169,81

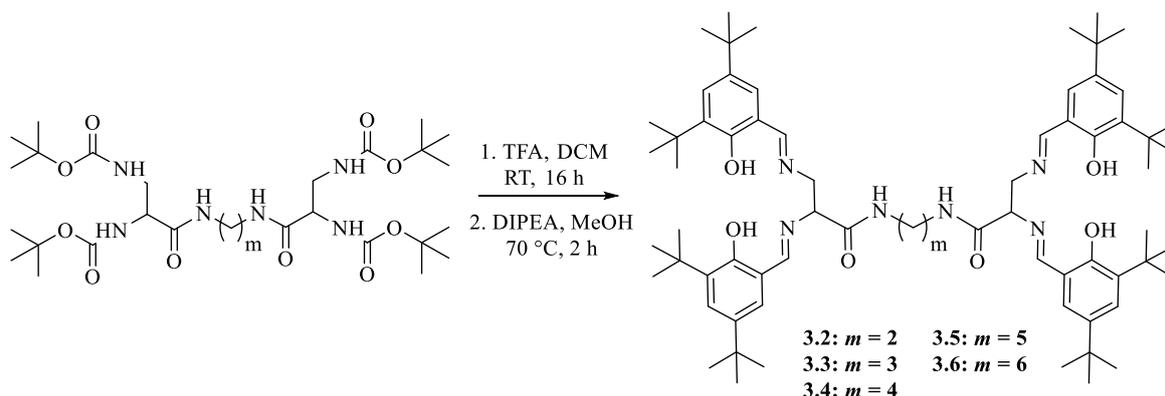
Die experimentell ermittelten Elementaranalysen (Tab. 2) bestätigen die Ergebnisse der NMR-Untersuchung und weisen nur geringe Abweichung zu den berechneten Werten auf.

Tabelle 2: Experimentelle und berechnete Werte der Elementaranalysen von **2.2** – **2.6**.

	2.2		2.3		2.4		2.5		2.6	
	Ber.:	Exp.:								
C [%]	53,15	53,26	53,85	53,92	54,53	54,51	55,17	55,28	55,80	55,81
N [%]	13,28	13,08	12,99	13,06	12,72	12,64	12,45	12,72	12,20	12,31
H [%]	8,28	8,23	8,42	8,51	8,54	8,41	8,66	8,51	8,78	8,80

4.7 Darstellung der Verbindungen **3.2**, **3.3**, **3.4**, **3.5** und **3.6**

Die Darstellung der Verbindungen **3.2** – **3.6** erfolgte ebenfalls nach einer abgeleiteten Vorschrift von A. Schank in zwei Reaktionsschritten (Abb. 25). [55] Im ersten Reaktionsschritt wurden die Boc-Schutzgruppen durch die Umsetzung mit TFA in abs. DCM bei Raumtemperatur innerhalb von 16 Stunden entfernt. Anschließend wurde im zweiten Reaktionsschritt das entschützte Tetraamin mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd in abs. Methanol unter Rückfluss innerhalb von zwei Stunden zum Imin umgesetzt.

**Abbildung 25:** Reaktion zur Darstellung der Verbindungen **3.2** – **3.6**.

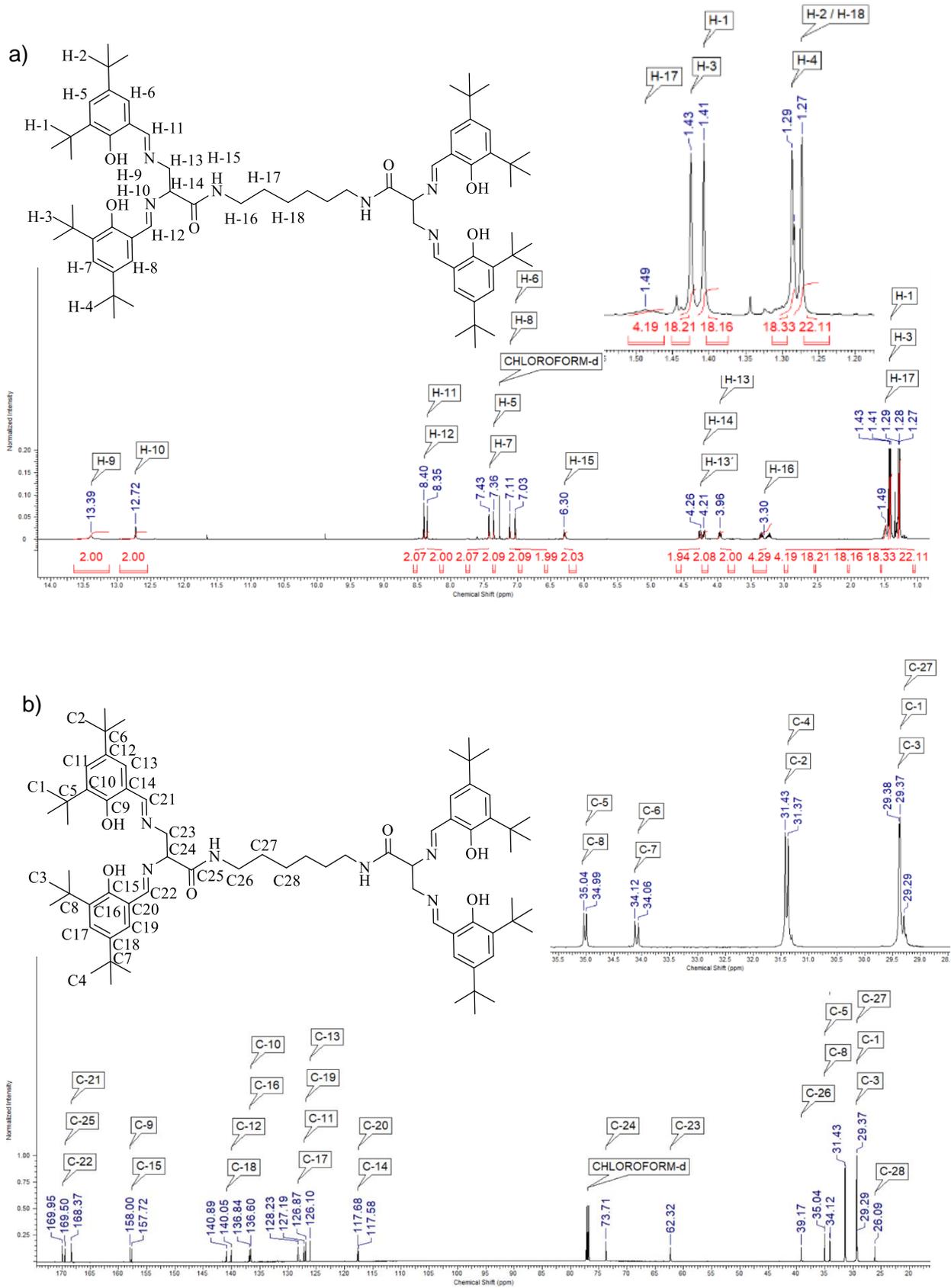
Die Aufreinigung der Verbindung erfolgte für **3.3**, **3.4** und **3.6** durch Umkristallisation in Ethanol und für **3.2** sowie **3.5** säulenchromatographisch (Hexan/EtOAc, v:v, 4:1). Die ESI-Massenspektren zeigen jeweils die Bildung der angestrebten Reaktionsprodukte und weisen Signale bei 1097,77 ($M_{3.2} + H^+$), 1111,79 ($M_{3.3} + H^+$), 1125,80 ($M_{3.4} + H^+$), 1139,82 ($M_{3.5} + H^+$) sowie 1153,72 m/z ($M_{3.6} + H^+$) auf. Trotz sorgfältiger Aufreinigung konnte auf den DC-Folien sowie in den NMR Spektren die Anwesenheit von 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Reaktionsprodukte als Festkörper zwar stabil sind, in Lösung jedoch die hydrolytische Spaltung abläuft, was zur Bildung des beobachteten Edukts führt. So nahmen die Signale des Aldehyds in 1H -NMR-Spektren bereits nach wenigen Stunden deutlich zu.

Die Auswertung der NMR-Spektren wird stellvertretend am Beispiel von **3.6** durchgeführt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 26b) weist 28 Signale auf. Der Vergleich mit einem 135° -DEPT-NMR-Spektrum zeigt, dass es sich um vier primäre (C-1, C-2, C-3, C-4), vier sekundäre (C-23, C-26, C-27, C-28), sieben tertiäre (C-11, C-13, C-17, C-19, C-21, C-22, C-24) und dreizehn quartäre Kohlenstoffatome (C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-12, C-14, C-15, C-16, C-18, C-20, C-25) handelt. Da die primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen (C-1, C-2, C-3, C-4) aufgrund der freien Drehbarkeit chemisch und magnetisch äquivalent sind, erzeugen jeweils drei Kerne ein Signal. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die 28 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum durch 36 Kohlenstoffkerne erzeugt werden, was der Hälfte der für die Summenformel $\text{C}_{72}\text{H}_{108}\text{N}_6\text{O}_6$ zu erwartenden Signale entspricht. Das Reaktionsprodukt behält damit die Symmetrieebene senkrecht zur mittleren C – C-Bindung der verbrückenden Alkylkette bei. Unter dieser Annahme beträgt die Summe der Integrale des ^1H -NMR-Spektrums 108, was der Summe der Protonen von **3.6** entspricht.

Die Verschiebung der Protonensignale H-14 bis H-18 lässt sich mit der der Signale von **2.6** vergleichen (Abb. 26a). So weist das Spektrum bei 4,21 ppm ein Multiplett mit einem relativen Integral von zwei auf, welches im HSQC-NMR-Spektrum (Abb. 27a) eine Kopplung zum tertiären Kohlenstoff bei 73,31 ppm aufweist. Diese Signale können den Protonen H-14 und den Kohlenstoffen C-24 zugeordnet werden. H-14 zeigt im HMBC-NMR-Spektrum (Abb. 27b) eine Kopplung zum sekundären Kohlenstoff bei 62,32 ppm (C-23) und quartärem Kohlenstoff bei 169,51 ppm (C-25). Über H-15, welcher ebenfalls zum C-25 koppelt, ließen sich analog zu **2.6** die Signale der verbrückenden Alkylgruppe H-16 bis H-18 sowie C-26 bis C-28 zuordnen.

Das sekundäre C-23 zeigt dagegen eine ^1J -Kopplung zu zwei Protonen bei 3,96 ppm (H-13) und 4,26 ppm (H-13'). Es handelt sich offenbar um zwei magnetisch nicht äquivalente Kerne. Während H-13 ein komplexes Multiplett aufweist, erzeugt H-13' ein Duplett vom Duplett durch eine geminale Kopplung zu H-13 ($^2\text{J}_{(\text{HH})}=4,28$ Hz) und eine vicinale Kopplung zu H-14 ($^3\text{J}_{(\text{HH})}=12,47$ Hz). Dies liegt vermutlich daran, dass die freie Drehbarkeit der C-23 – C-24-Bindung eingeschränkt ist, was durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylgruppe und dem Proton der Phenoxygruppe verursacht wird. So erfahren die Protonen der Phenoxygruppe, die man zwischen 5 und 9 ppm erwarten würde, eine unterschiedlich starke Tieffeldverschiebung hin zu 12,72 und 13,39 ppm. Die Verschiebung erfolgt vermutlich in Folge der Wechselwirkung des ersten Protons mit dem freien Elektronenpaar der Iminogruppe und des zweiten Protons mit der Carbonylgruppe. Die stärkere Tieffeldverschiebung und die Verbreiterung des Signals deuten darauf hin, dass das Singulett bei 13,39 ppm vom Proton H-9 und das Signal bei 12,72 ppm von H-10 erzeugt wird. Keines der Protonen weist jedoch skalare Kopplungen in HMBC-NMR auf, was vermutlich auf den Protonenaustausch zurückzuführen ist. Die Protonen am Aromaten H-5 bis H-8 erzeugen vier

Dupletts zwischen 7,03 und 7,43 ppm mit den für Aromaten charakteristischen ${}^4J_{(HH)} = 2,38$ Hz Kopplungskonstanten und einem Integral von jeweils zwei. Durch die Kopplung des Protons H-6 zum C-21 bzw. des Protons H-8 zum C-22 welches zu H-14 bzw. zu H-13 und H-13' koppelt, ließen sich auch die Signale der aromatischen Protonen sowie die dazugehörigen Kohlenstoffatome eindeutig zuordnen. Für die Charakterisierung der ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen, welche zum Teil eine Verschiebung von lediglich 0,01 ppm aufweisen, wurde ein bandselektives HMBC-NMR-Spektrum aufgenommen. So konnte für H-1 eine Kopplung zum C-5 und C-10 beobachtet werden, während C-5 und C-10 zum bereits identifizierten aromatischen H-5 koppeln. Durch gleiches Vorgehen wurden auch die Signale der Kerne H-1 bis H-4 sowie C-1 bis C-8 identifiziert. Neben den Signalen von **3.6** weist das ${}^1\text{H}$ -NMR Spektrum Signale bei 1,32, 1,42, 7, 34, 7,58, 9,86 und 11,64 ppm auf, welche wie bereits erläutert durch das in der Lösung gebildete 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd erzeugt werden.



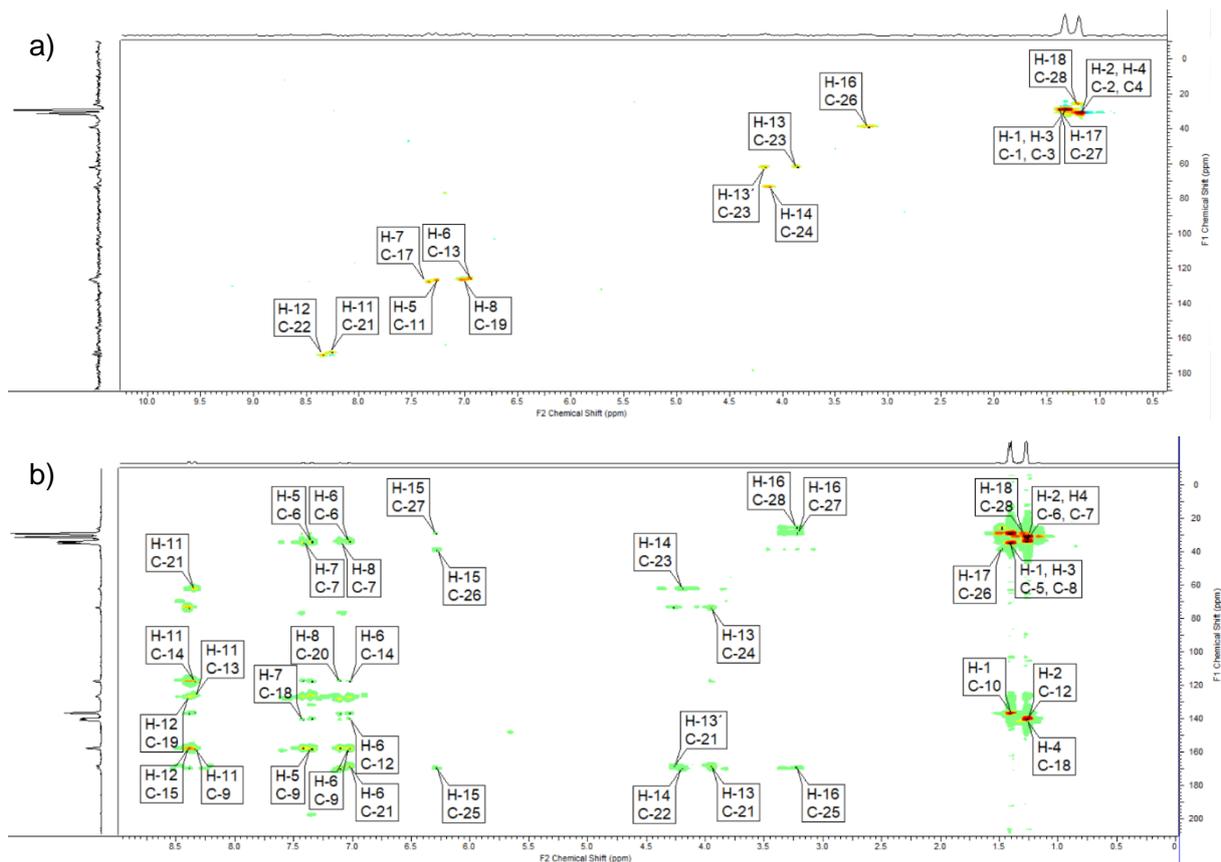


Abbildung 27: NMR-Spektren von **3.6** in DCM-d₂; HSQC- (a), HMBC-NMR (b).

Die chemische Verschiebung der Signale der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3.2** bis **3.6** ist in der Tabelle 3 dargestellt. Wie bei **2.2** – **2.6** weisen die δ-Werte der einzelnen Signale keine signifikanten Verschiebungen auf. Auch hier erfahren die Protonen H-15, H-16 und H-17 sowie C-25, C-26 und C-27 mit zunehmender Linkerlänge eine leichte Hochfeldverschiebung durch den zunehmenden +I-Effekt bei längerer Linkerkette.

Tabelle 3: Chemische Verschiebung [ppm] und das relative Integral der Protonen in Klammern der NMR-Spektren in DCM von **3.2** – **3.6**.

¹ H-NMR	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
H-18	-	-	-	1,26 (2)	1,26 (4)
H-2	1,24 (18)	1,25 (18)	1,25 (18)	1,25 (18)	1,27 (18)
H-4	1,25 (18)	1,26 (18)	1,26 (18)	1,26 (18)	1,29 (18)
H-1	1,38 (18)	1,38 (18)	1,38 (18)	1,37 (18)	1,41 (18)
H-3	1,42 (18)	1,42 (18)	1,40 (18)	1,40 (18)	1,43 (18)
H-17	-	1,67 (2)	1,52 (4)	1,49 (4)	1,49 (4)
H-16	3,48 (4)	3,38 (4)	3,28 (4)	3,25 (4)	3,30 (4)
H-13	3,87 (2)	3,95 (2)	3,93 (2)	3,96 (2)	3,96 (2)
H-14	4,14 (2)	4,20 (2)	4,22 (2)	4,24 (2)	4,21 (2)
H-13'	4,19 (2)	4,22 (2)	4,25 (2)	4,26 (2)	4,26 (2)
H-15	6,78 (2)	6,61 (2)	6,41 (2)	6,32 (2)	6,30 (2)
H-6	7,01 (2)	7,03 (2)	7,03 (2)	7,04 (2)	7,03 (2)
H-8	7,07 (2)	7,10 (2)	7,10 (2)	7,11 (2)	7,11 (2)
H-5	7,33 (2)	7,34 (2)	7,34 (2)	7,35 (2)	7,36 (2)
H-7	7,40 (2)	7,40 (2)	7,40 (2)	7,41 (2)	7,43 (2)
H-11	8,27 (2)	8,34 (2)	8,34 (2)	8,36 (2)	8,35 (2)
H-12	8,35 (2)	8,40 (2)	8,38 (2)	8,41 (2)	8,40 (2)
H-9	12,62 (2)	12,67 (2)	12,70 (2)	12,70 (2)	12,69 (2)
H-10	13,30 (2)	13,29 (2)	13,32 (2)	13,32 (2)	13,36 (2)
¹³ C-NMR	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
C-28	-	-	-	25,98	26,08
C-27	-	30,84	30,51	29,71	29,29
C-1	29,38	29,35	29,34	29,34	29,37
C-3	29,46	29,42	29,38	29,37	29,38
C-4	31,37	31,38	31,37	31,36	31,37
C-2	31,43	31,42	31,42	31,41	31,43
C-6	34,06	34,06	34,06	34,05	34,06
C-7	34,10	34,11	34,12	34,12	34,12
C-5	34,99	34,98	34,99	34,98	34,99
C-8	35,05	35,04	35,03	35,03	35,04
C-26	40,01	39,31	39,27	39,19	39,17
C-23	62,02	62,20	62,22	62,31	62,32
C-24	73,55	73,76	73,68	73,64	73,71
C-20	117,59	117,60	117,54	117,53	117,58
C-14	117,66	117,68	117,65	117,65	117,68
C-13	126,10	126,08	126,10	126,10	126,10
C-19	126,98	126,91	126,88	126,87	126,87
C-11	127,25	127,26	127,20	127,20	127,19
C-17	128,25	128,17	128,24	128,27	128,23
C-10	136,64	136,63	136,59	136,58	136,60
C-16	136,78	136,77	136,81	136,83	136,84
C-12	140,09	140,01	140,06	140,05	140,05
C-18	140,82	140,74	140,87	140,89	140,89
C-15	157,68	157,73	157,69	157,69	157,72
C-9	157,97	157,99	157,97	157,98	158,00
C-21	168,40	168,44	168,37	168,37	168,37
C-25	170,29	169,93	169,66	169,52	169,50
C-22	170,37	170,15	170,07	170,00	169,95

Die Elementaranalysen von **3.2** und **3.5** weisen signifikante Abweichungen zu den berechneten Werten von 3,14 % und 1,25 % für Kohlenstoff auf (Tab. 4). Für **3.3**, **3.4** und **3.6** fallen die Abweichungen deutlich geringer aus und liegen unter 0,3 %. Da **3.2** und **3.5** säulenchromatographisch, **3.3**, **3.4** und **3.6** aber durch Umkristallisation gereinigt wurden, führt die Umkristallisation damit zu deutlich besseren Ergebnissen.

Tabelle 4: Experimentell ermittelte und berechnete Werte der Elementaranalysen von **3.2 – 3.6**.

	3.2		3.3		3.4		3.5		3.6	
	Ber.:	Exp.:								
C [%]	74,41	71,27	74,55	74,83	74,69	74,58	74,83	73,58	74,96	74,85
N [%]	7,66	7,71	7,56	7,54	7,47	7,40	7,37	7,39	7,28	7,27
H [%]	9,18	9,09	9,25	9,41	9,31	9,31	9,38	9,29	9,44	9,57

Neben der NMR-Spektroskopie wurden zur Charakterisierung IR- und UV/Vis-Spektroskopien herangezogen. Die IR-Spektren von **3.2 – 3.6** sind bis auf den Fingerprintbereich annähernd identisch. In Abbildung 28 ist exemplarisch das Spektrum von **3.6** abgebildet. Alle Spektren weisen einen Peak bei 1626 cm^{-1} auf, welcher charakteristisch für die C=N-Valenzschwingung ist und zuvor bei **5** beobachtet wurde. Zwischen 1653 und 1655 cm^{-1} lässt sich die ebenfalls starke Bande der C=O-Schwingung beobachten und bei 711 cm^{-1} Bande der die C=C-Schwingung. Die Valenzschwingung der C–H-Gruppen erzeugt drei starke Banden zwischen 2868 und 2959 cm^{-1} während zwei Banden zwischen 1440 und 1470 cm^{-1} vermutlich den Deformationsschwingungen zugeordnet werden können. Die O–H-Valenzschwingung, welche für gewöhnlich ab einer Wellenzahl von 3200 cm^{-1} beobachtet wird, erscheint in Folge der Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Iminogruppe sowie durch die Bildung der Wasserstoffbrückenbindung mit der Carbonylgruppe als ein breites Signal zwischen 2700 und 2500 cm^{-1} . Gegenüber **5** erfährt die O–H-Bande durch eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung eine deutliche Verbreiterung des Signals. Die Wechselwirkung mit den beiden funktionellen Gruppen wurde bereits bei der Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. [75]

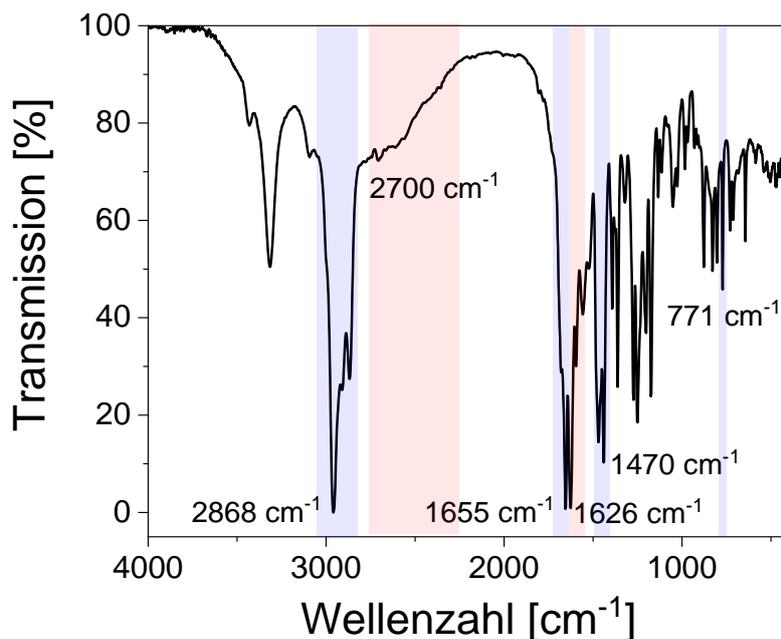


Abbildung 28: FTIR-Spektrum von **3.6** (KBr-Pressling).

Die farblosen bis gelblichen DCM-Lösungen der Verbindungen **3.2** – **3.6** erzeugen in den UV/Vis-Spektren drei Banden zwischen 219 und 333 nm (Tab. 5) und damit ausschließlich im Bereich der UV-Strahlung (Abb. 29). Die Wellenlänge der einzelnen Banden variiert von **3.2** zu **3.6** nur um wenige nm, was auf geringe elektronische Unterschiede zwischen den Verbindungen zurückzuführen ist. Die jeweiligen Banden lassen sich in Analogie zu **5** den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Azomethingruppen (333 nm) zuordnen, während die Banden bei 220 und 265 nm durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Aromaten erzeugt werden. Die schwache Bande bei 420 nm wurde in keinem der Spektren beobachtet, was möglicherweise auf eine Verbreiterung des Signals durch eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist. [26], [73], [74]

Tabelle 5: Wellenzahlen der Bandmaxima von **3.2** – **3.6**.

	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	223	223	224	220	220
$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	264	266	266	265	265
$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	332	333	334	333	333

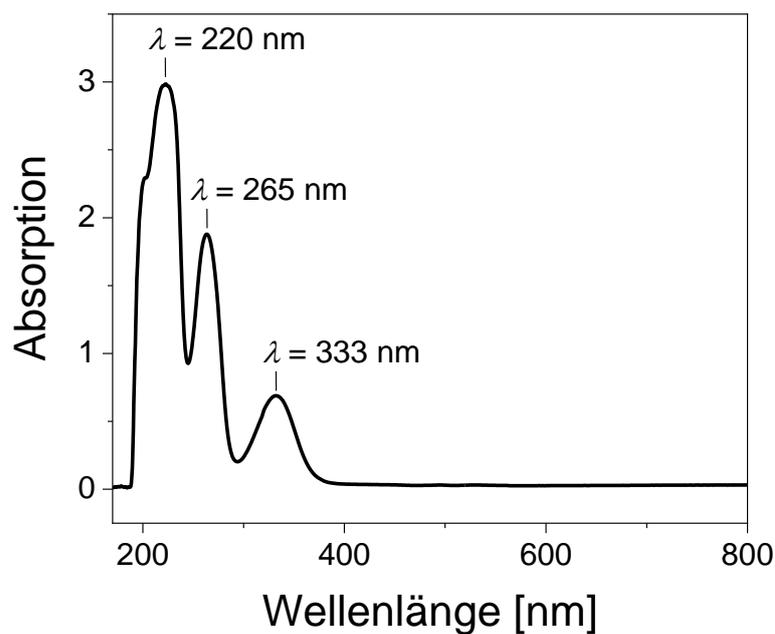


Abbildung 29: UV/Vis-Spektrum von **3.6** in DCM.

In keiner der verwendeten Spektroskopien konnte die Anwesenheit der Diastereomeren beobachtet werden, was an einer nicht ausreichenden Auflösung der Spektren oder einer starken Überlagerung der Signale liegen kann.

Ohne die Berücksichtigung der Verunreinigung durch das 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd liegt die Ausbeute für **3.2** bei 65 %, für **3.3** bei 54 %, für **3.4** bei 52 %, für **3.5** bei 73 % und für **3.6** bei 49 %. Die Werte sind damit vergleichbar mit der von A. Schank erhaltenen Ausbeute von 54 % für einen ähnlichen Präkursorliganden. [55]

Es wurde versucht, das geschützte Zwischenprodukt zu isolieren und erst anschließend mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd umzusetzen, um dadurch möglicherweise die Ausbeute zu erhöhen. Dazu sollte das Zwischenprodukt eingeeengt, mit DIPEA neutralisiert und säulenchromatographisch von den Edukten getrennt werden. Trotz mehrerer Versuche konnte das angestrebte Tetraamin nicht isoliert werden. Auch ein alternativer Syntheseweg, in dem das *N*-Boc geschützte Tetraamin in Anwesenheit von TFA und Amberlyst A-21 geschützt wird, führte zu keinem befriedigendem Ergebnis. [95]

4.8 Darstellung der Verbindungen **4.2**, **4.3**, **4.4**, **4.5** und **4.6**

Die Darstellung der Komplexe **4.2** bis **4.6** erfolgte durch die Umsetzung der Verbindungen **3.2** – **3.6** mit Cobalt(II)acetat-tetrahydrat in abs. Ethanol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei 60°C innerhalb von zwei Stunden. Bereits bei der Zugabe des Metallsalzes verfärbten sich die farblosen Lösungen der Präkursorliganden dunkelrot (Abb. 30).

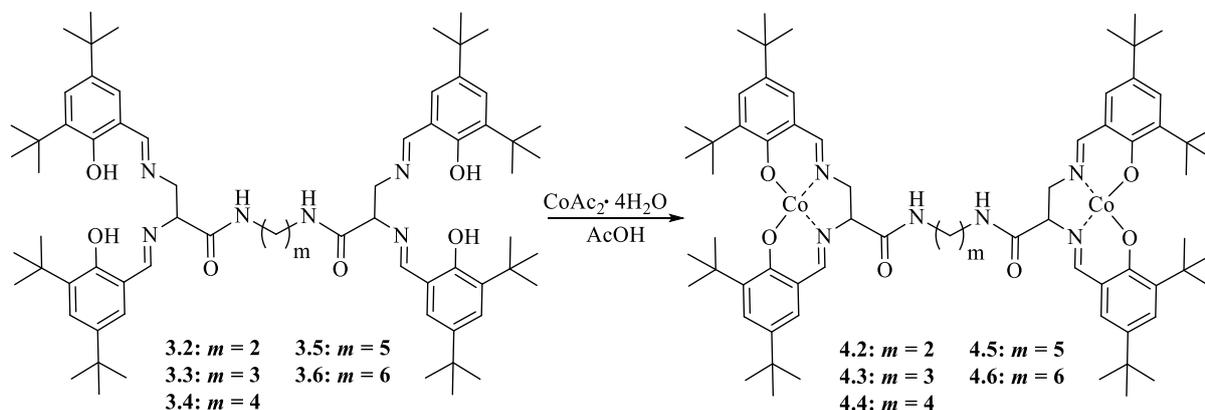


Abbildung 30: Reaktion zur Darstellung der Verbindungen **4.2** – **4.6**.

Die Aufreinigung der Verbindungen erfolgte durch starkes Einengen der ethanolischen Lösungen, anschließendes Lösen des Rückstands in abs. DCM und mehrfaches Waschen der Lösung mit entgastem VE-Wasser. Trotz mehrerer Ansätze konnte für keinen der Komplexe Kristalle in einer für die Bestimmung einer Kristallstruktur nötigen Qualität erhalten werden, was durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten sowie die hohe Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade der Moleküle erklärt werden kann. Zudem muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktion erneut zur Bildung von drei Konfigurationsisomeren führt, was die Bildung von Kristallen erschwert.

Die Ausbeuten der Synthesen unterscheiden sich drastisch und betragen für **4.2** sowie **4.3** jeweils 91 % und nehmen anschließend von **4.4** (81 %) zu **4.5** (64 %) zu **4.6** (63 %) ab. Es wurde beobachtet, dass die Löslichkeit der Präkursorliganden in Ethanol von **4.2** zu **4.6** abnimmt. Somit könnte der Einsatz weniger polarer Lösungsmittel die Ausbeuten der Komplexe mit längerem Linker möglicherweise verbessern. Dies wurde jedoch nicht experimentell geprüft. Bezogen auf die Ausgangsverbindung Diaminopropionsäure liegt die Ausbeute nach vier Synthesestufen für **4.2** bei 27 %, für **4.3** bei 7 %, für **4.4** bei 21 %, für **4.5** bei 23 % und für **4.6** bei 15 %.

Wie bei **6** war die Charakterisierung der Komplexe mittels NMR-Spektroskopie aufgrund des paramagnetischen Charakters von Co(II) nicht möglich. Aus diesem Grund wurden hochauflösende Massenspektren aufgenommen (Tab. 6). Die gemessenen Werte entsprechen in Analogie zu **6** den jeweils berechneten Massen.

Tabelle 6: Experimentelle und berechnete Werte der HRMS von **4.2 – 4.6**.

m/z	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
Ber.:	1209,59715	1224,62063	1238,63628	1252,65193	1266,66758
Exp.:	1209,59580	1224,61511	1238,63381	1252,65030	1266,66617
Abw. [ppm]:	1,20	1,41	1,39	1,30	1,11

Die Elementaranalysen der synthetisierten Komplexe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten und weisen lediglich für **4.2** und **4.4** Abweichungen von 0,34 und 0,43 % für Kohlenstoff auf (Tab. 7).

Tabelle 7: Experimentelle und berechnete Werte der Elementaranalysen von **2.3 – 6.3**.

	4.2		4.3		4.4		4.5		4.6	
	Ber.:	Exp.:								
C [%]	67,42	67,08	70,94	71,04	67,83	67,40	68,03	67,94	68,23	68,32
N [%]	6,94	6,81	5,64	5,71	6,78	6,77	6,70	6,83	6,63	6,45
H [%]	7,99	8,06	9,07	9,27	8,13	8,14	8,20	8,27	8,27	8,52

Für die erfolgreiche Bildung der Komplexe spricht auch die Auswertung der FT-IR-Spektren (Abb. 31). Die breite Bande der O–H-Schwingung bei ca. 2700 cm^{-1} lässt sich in Folge der Deprotonierung in keinem der Spektren von **4.2 – 4.6** beobachten. Die Bande der C=N-Valenzschwingung erfährt durch die Koordination des Stickstoffs an das Metallzentrum eine bathochrome Verschiebung und erscheint bei Wellenzahlen zwischen 1611 und 1614 cm^{-1} , da die C=N-Bindung geschwächt wird. [72], [78] Bei 1683 cm^{-1} lassen sich vermutlich die ebenfalls starke Bande der C=O-Schwingung und bei 786 cm^{-1} die Bande der C=C-Schwingung beobachten. Keine Verschiebung erfahren dagegen die Banden der C–H-Valenzschwingung. Diese erscheinen für alle Komplexe als drei starke Banden bei 2955 , 2906 und 2868 cm^{-1} . Die breite Bande bei 3500 cm^{-1} wird vermutlich durch die O–H-Schwingung des Wassers erzeugt, welches sich an die Metallzentren anlagert.

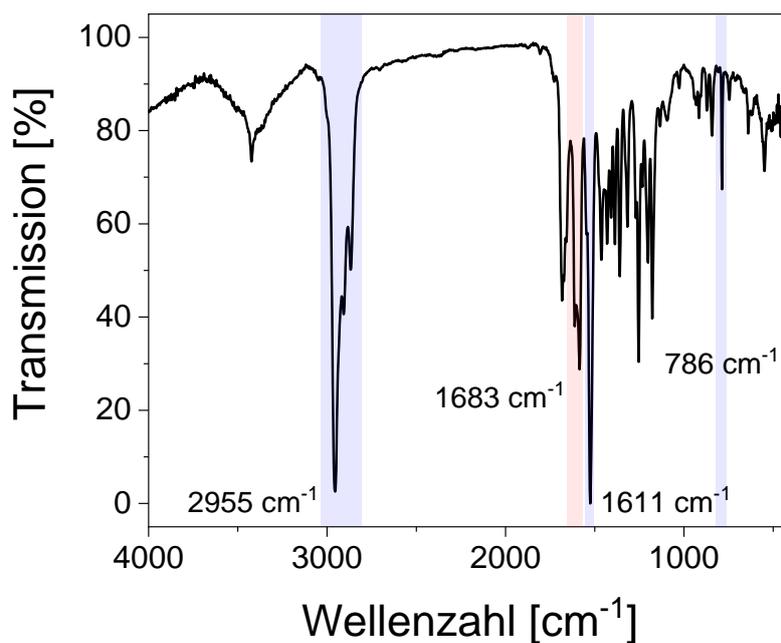


Abbildung 31: FTIR-Spektrum von **4.6** (KBr-Pressling).

In den UV/Vis-Spektren der tiefroten Verbindungen **4.2** – **4.6** lassen sich wie bei **6** und **7** jeweils drei Banden zwischen 223 und 426 nm sowie ein breites, schwaches Signal im Bereich zwischen 450 und 550 nm beobachten, welche gegenüber von **3.2** – **3.6** jeweils eine bathochrome Verschiebung aufweisen (Tab. 8). Die Verschiebung der Banden ist eher mit der von **7** vergleichbar, was sich in der tiefroten Farbe der Komplexe widerspiegelt. Ein repräsentatives Spektrum von **4.3** ist in Abbildung 32 dargestellt.

Tabelle 8: Wellenzahlen der Bandmaxima von **4.2** – **4.6**.

	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	246 [#]	246 [#]	248 [#]	248 [#]	242 [#]
$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	362	364	367	370	367
$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	424	425	426	426	426
$d \rightarrow d$ (nm)	450-550 ^{##}				

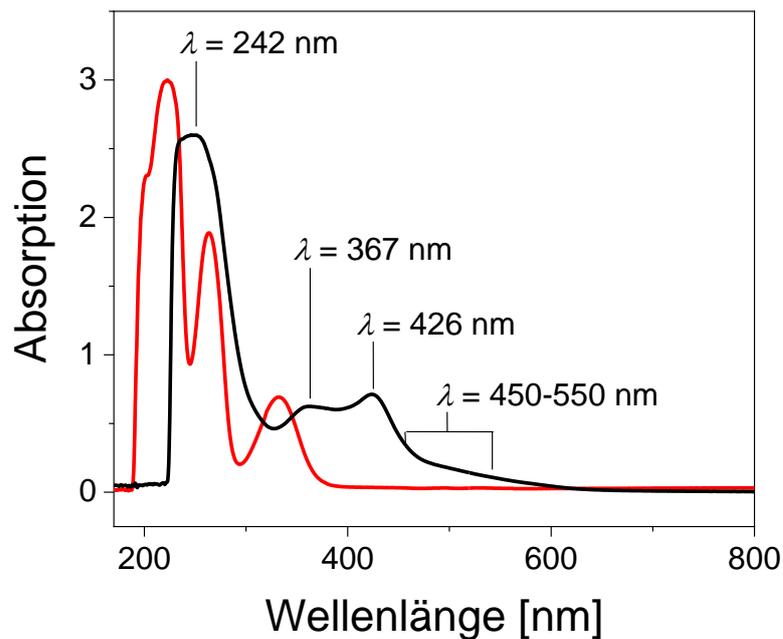


Abbildung 32: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **4.6** (schwarz) und **3.6** (rot) in DCM.

In den ESR-Spektren von **4.2** – **4.6** lässt sich die Bildung eines Oktetts beobachten, welches zum Teil eine weitere Aufspaltung in Form von Schultern aufweist (Abb. 33). Damit zeigen auch die ESR-Spektren Ähnlichkeit zu **7**, was wiederum vermutlich einerseits auf eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit der Amid-Gruppe und andererseits auf die geringere Beweglichkeit der Komplexe in der Lösung zurückzuführen ist.

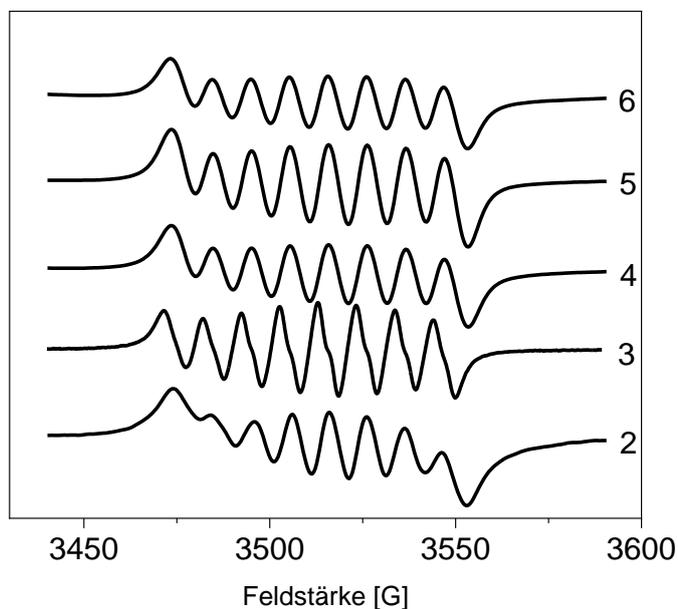


Abbildung 33: ESR-Spektren von **4.2** – **4.6** in DCM bei RT.

5 Elektrochemische Untersuchungen

5.1 Allgemeines

Für die dinuklearen Komplexe **4.2** – **4.6** wird für eine metallzentrierte Oxidation ein Zwei-Elektronentransfer angenommen. Die Oxidation von zwei identischen Metallzentren erfolgt jedoch nicht bei gleichem Potential, denn der Elektronentransfer des ersten Co(II) bei $E_{0/+}^0$ erzeugt eine Ladung, welche über elektrostatische Wechselwirkung durch den Raum das Oxidationspotential des zweiten Co(II) beeinflussen sollte. Der zweite Elektronentransfer erfolgt somit beim $E_{+/2+}^0$ (Abb. 34). Sollte dazwischen keine chemische Reaktion erfolgen, wird von einem EE-Mechanismus (elektrochemisch-elektrochemisch) gesprochen. Eine mesomere „through-bond“ Wechselwirkung durch den Linker kann, wie im Abschnitt 2 besprochen, aufgrund der fehlenden Konjugation zwischen den Metallzentren ausgeschlossen werden. Eine induktive Wechselwirkung ist durch die große Zahl der zwischen den Co-Atomen befindlichen Bindungen ebenfalls nicht möglich.

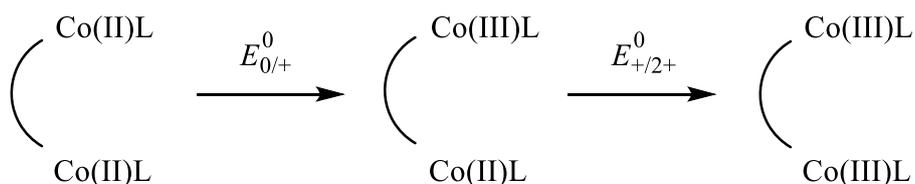


Abbildung 34: schematische Darstellung eines Zwei-Elektronen Transfers der dinuklearen Komplexe.

Die Aufspaltung der beiden E^0 -Werte (ΔE^0) ist unter anderem davon abhängig wie gut die Ladung des bereits oxidierten Metallzentrums abgeschirmt wird. Bei einer starken Abschirmung, bei der keine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren erfolgt, beträgt ΔE^0 38 mV, was dem „statistischen Entropiefaktor“ entspricht. [96] In den Cyclovoltammogrammen wird in Folge der Überlagerung der beiden Redoxprozesse dadurch nur ein Peakpaar beobachtet (Abb. 35, schwarze Kurve). Bei einer schwachen Wechselwirkung kommt es zu einer größeren Aufspaltung der E^0 , was sich ab ca. $\Delta E^0 = 80$ mV in Form einer Schulter im I/E -Kurvenverlauf der Voltammogramme bemerkbar macht (Abb. 35, rote Kurve). Ab $\Delta E^0 = 200$ mV kommt es zu einer vollständigen Aufspaltung der Peakpaare (Abb. 35, blaue Kurve), was in Systemen mit starker Wechselwirkung beobachtet wird.

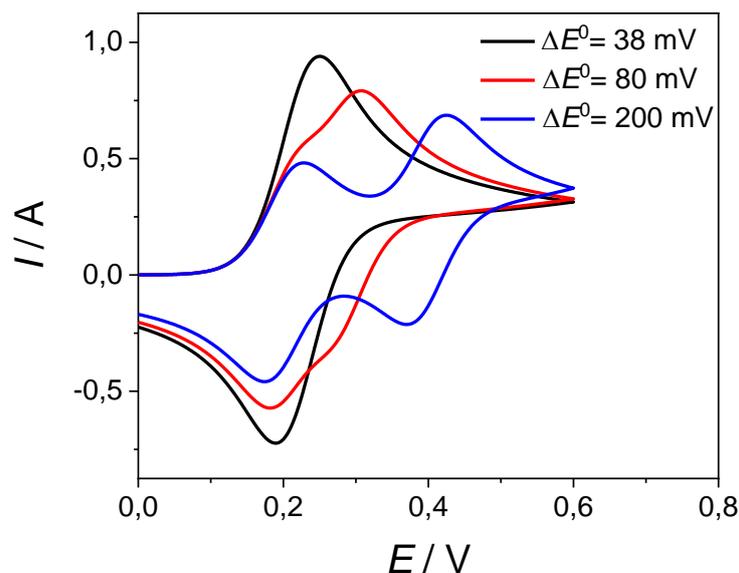


Abbildung 35: Simulation von Cyclovoltammogrammen mit einem Zwei-Elektronentransfer.

F. Barriere und W. Geiger zeigten, dass die Wechselwirkung zwischen den redoxaktiven Zentren und damit ΔE^0 in erster Linie von der Art des Lösungsmittels und des Leitsalzes abhängt. Eine starke Aufspaltung der E^0 eines Tetraferrocenyl-Komplexes wurde in unpolaren Lösungsmitteln mit einer geringer Donorstärke in Kombination mit Leitsalzen mit einem schwach koordinierenden Anion beobachtet. [97] J. Janisch nutzte neben einer Kombination der Methoden CA und CV-UME den Einfluss der Elektrolyte, um zu zeigen, dass es sich im Fall eines dinuklearen Fc-Komplexes um einen Zwei-Elektronentransfer handelt. [98]

Die elektrochemische Charakterisierung der Komplexe **4.2** – **4.6**, **6** und **7** erfolgte deshalb in vier verschiedenen Elektrolyten. Diese unterschieden sich in der Auswahl des verwendeten Lösungsmittels und des Leitsalzes. Als Lösungsmittel wurden DCM, ein wenig polares (DK $\epsilon = 8,93$ [99]) und wenig koordinierendes (DN=0 [100]) Solvens, sowie MeCN, ein polares (DK $\epsilon = 36,64$ [99]) und in unserem Fall vermutlich koordinierendes (DN=14,1 [44], [100]) Solvens, eingesetzt. Es ist bekannt, dass sowohl die Donor-Fähigkeit als auch die Polarität einen drastischen Einfluss auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Metallzentren haben können. [97] [98] Da Co(II)Salen-Komplexe koordinativ ungesättigt sind, wird erwartet, dass die Ladung am Metallzentrum nach dem Elektronentransfer durch die Koordination eines polaren Solvens besser abgeschirmt wird, als es im Fall eines unpolaren, nicht koordinierenden Lösungsmittels möglich wäre. Auf die Verwendung von stark polaren, koordinierenden Lösungsmitteln wie zum Beispiel DMF wurde aufgrund der Beobachtung langsamer Elektronentransfers bei mononuklearen Komplexen verzichtet. [43], [44], [45] Als Leitsalz wurde neben dem konventionell verwendeten Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (NBu_4PF_6), Tetrabutylammonium-tetra(perfluoro-*tert*-butoxy)aluminat ($\text{NBu}_4[\text{Al}(\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4]$) / ($\text{NBu}_4[\text{Al}(\text{pftb})_4]$) als Leitsalz mit einem schwach koordinierenden Anion eingesetzt [101]. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $\text{NBu}_4[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ in MeCN und

der geringen Verfügbarkeit wurden die Messungen mit diesem Leitsalz in einer 0,01 M Konzentration durchgeführt.

Damit ergeben sich folgende Elektrolyte:

	NBu ₄ PF ₆ (0,1 M)	NBu ₄ [Al(pftb) ₄] (0,01 M)
MeCN	Elektrolyt I	Elektrolyt II
DCM	Elektrolyt III	Elektrolyt IV

Ausgehend von der Hypothese, dass im Fall der dinuklearen Komplexe die Oxidation des ersten Metallzentrums über elektrostatische Wechselwirkung das Formalpotential des zweiten Metallzentrums beeinflusst, ist in Folge der Abschirmung im polaren Elektrolyt I keine bzw. nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und im unpolaren, nicht koordinierendem Elektrolyt IV dagegen eine starke Wechselwirkung zu erwarten. [102], [103], [97], [98] Der mögliche Einfluss des Kations wird nicht näher diskutiert, da dieser bei allen Elektrolyten identisch ist.

Neben der Wahl des Elektrolyten sollte der räumliche Abstand zwischen den Redoxzentren gemäß dem Coulomb-Gesetz eine entscheidende Rolle auf die Stärke der Wechselwirkung haben. Durch die Variation der CH₂-Einheiten der Alkylbrücke von zwei bis sechs soll die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung untersucht werden. Es ist bekannt, dass dinukleare Ferrocen-Komplexe, die über eine Keto-Alkylgruppe mit $1 \leq m \leq 6$ verknüpft sind, eine Aufspaltung zwischen 21 und 104 mV in DCM / 0,1 NBu₄PF₆ aufweisen [103]. Für dinukleare Ni(II)Salen Komplexe mit $m = 2$ und 4 wurden im gleichen Elektrolyten dagegen ein ΔE^0 von 45 und 53 mV beobachtet. [102]

Die elektrochemische Charakterisierung der Komplexe sollte in erster Linie mit Hilfe der Cyclovoltammetrie erfolgen. Im Fall einer Überlagerung des ersten und zweiten Elektronentransfers bei den dinuklearen Komplexen können die Formalpotentiale allerdings nicht direkt aus den Voltammogrammen entnommen werden. Stattdessen wird ein Mittelwertpotential \bar{E} , welches sich aus $E_{0/+}^0$ und $E_{+/2+}^0$ zusammensetzt, bestimmt. Die einzelnen Formalpotentiale können unter Kenntnis der Diffusionskoeffizienten D und der Elektronenstöchiometrie n durch Simulation der Voltammogramme bestimmt werden. Diese Größen werden unabhängig voneinander durch Kombination der Methoden Chronoamperometrie (CA) und Cyclovoltammetrie an einer Ultramikroelektrode (CV-UME) ermittelt. Ergebnisse cyclovoltammetrischer Untersuchungen sollen mit Hilfe differentieller Pulsvoltammetrie überprüft werden.

5.2 Elektrochemische Charakterisierung von Ferrocen

5.2.1 Analyse der Cyclovoltammogramme

Alle bei der elektrochemischen Charakterisierung der Co(II)-Komplexe ermittelten Potentiale wurden auf die Formalpotentiale des Redoxpaares Fc/Fc⁺ (Fc = Ferrocen) in jeweiligen Elektrolyten referenziert. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle eine repräsentative Messreihe von Fc im Elektrolyten III (Abb. 36) diskutiert werden.

Den //E-Kurven wurden Peakpotentiale E_p , Peakströme I_p sowie der Strom am Umkehrpotential entnommen und damit die Potentialdifferenz ΔE_p , das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{Red}}/I_p^{\text{Ox}}$, der konzentrationsnormierte Strom I_p^{Norm} , die elektrochemisch aktive Fläche der Arbeitselektrode A sowie das Formalpotential E^0 bestimmt. Die Formalpotentiale wurden aus den Mittelwerten von mindestens drei unabhängigen Messreihen ermittelt. Jede Messreihe wurde mit jeweils fünf unterschiedlichen Konzentrationen und Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v = 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10$ sowie 20 V s^{-1} durchgeführt.

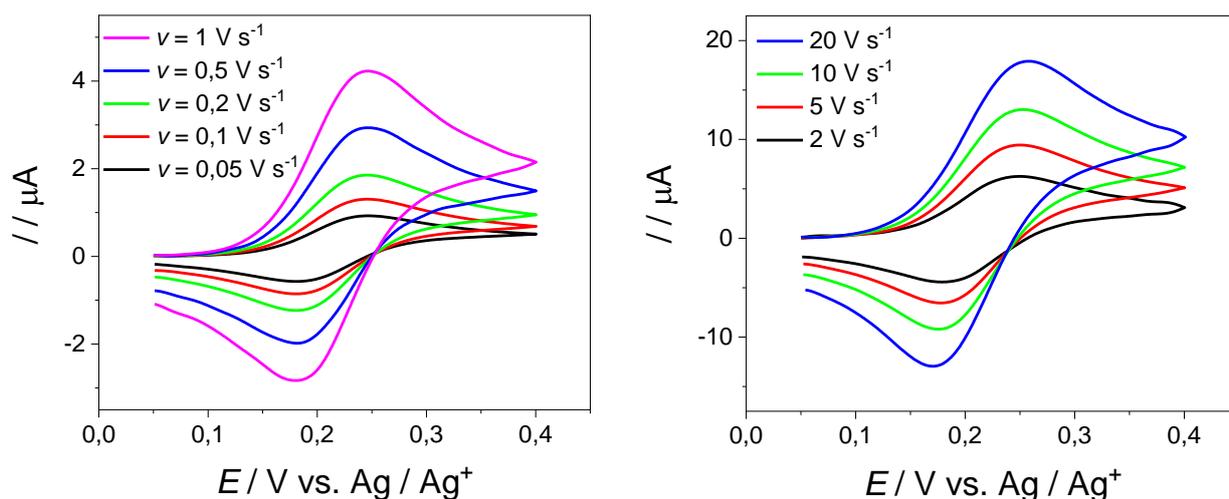


Abbildung 36: Cyclovoltammogramme von Fc in Elektrolyt III; $c^0 = 0.088 \text{ mM}$.

Die ΔE_p -Werte für $0,5 \leq v \leq 1 \text{ V s}^{-1}$ sind annähernd konstant und liegen nahe am Literaturwert für einen Ein-Elektron-Transfer von 58 mV [61] (Tab. 9). Insbesondere hängen sie nicht von c^0 ab. Ab $v > 1 \text{ V s}^{-1}$ nehmen die Werte zu, was auf einen Übergang von einem reversiblen in ein quasireversibles System hindeutet. [104], [62] Bei höheren c^0 ist die Zunahme von ΔE_p stärker ausgeprägt, was ein Indiz für eine unzureichende IR -Kompensation ist. Beide Effekte lassen sich auch in der Auftragung des konzentrationsnormierten I_p^{Ox} gegen $v^{1/2}$ beobachten. So liegen die Werte bei $v > 5 \text{ V s}^{-1}$ unter den jeweiligen Regressionsgeraden, welche die Entwicklung für ein reversibles System darstellen (Abb. 37). Die Datenpunkte bei unterschiedlichen c^0 und gleichem v sind für $v \leq 5 \text{ V s}^{-1}$ annähernd deckungsgleich, was sich auch in der Konstanz der I_p^{Norm} -Werte beobachten lässt (Tab. 10). Die geringfügigen Schwan-

kungen können durch die Ungenauigkeit bei der Zugabe des Analyts entstehen. Während das $I_p^{\text{Red}}/I_p^{\text{Ox}}$ -Verhältnis bei $v \leq 5 \text{ V s}^{-1}$ für alle c^0 nahe einem Wert von 1,0 liegt, was für das äußerst stabile Ferrocen charakteristisch ist, nehmen die Werte bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten mit zunehmenden c^0 tendenziell zu (Tab. 11). Die Zunahme des Peakstromverhältnisses innerhalb einer Konzentration ist vermutlich in Folge der Adsorption des Ferrocinium-Kations an der Arbeitselektrode, was sich mit zunehmender Konzentration stärker bemerkbar macht. [105] Um den Einfluss der Adsorption zu verringern, wurde die Elektrode sowohl vor dem Experiment als auch nach jeder Änderung der Konzentration poliert. Die geringe Varianz der Messwerte für $v \leq 5 \text{ V s}^{-1}$ und ein Vergleich mit den Messungen des Fc ohne die Reinigung der Elektrode zeigen, dass die Ergebnisse zumindest für Fc durch Politur selbst nur geringfügig beeinträchtigt werden, während der Einfluss der Adsorption verringert wird.

Tabelle 9: $\Delta E_p / V$ von Fc in Elektrolyt III.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,053	0,086	0,17	0,26	0,34
0,05	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065
0,1	0,063	0,065	0,065	0,065	0,066
0,2	0,065	0,065	0,065	0,065	0,066
0,5	0,063	0,063	0,067	0,067	0,068
1	0,067	0,063	0,065	0,068	0,069
2	0,072	0,069	0,068	0,071	0,074
5	0,072	0,078	0,080	0,084	0,092
10	0,076	0,089	0,093	0,099	0,105
20	0,087	0,111	0,113	0,119	0,122

Tabelle 10: $I_p^{\text{Norm}} / \mu\text{A s}^{1/2}(\text{mV}^{1/2} \text{mM})^{-1}$ von Fc in Elektrolyt III.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,053	0,086	0,17	0,26	0,34
0,05	2,45	2,47	2,48	2,49	2,46
0,1	2,45	2,46	2,46	2,48	2,43
0,2	2,46	2,48	2,47	2,48	2,43
0,5	2,46	2,50	2,48	2,48	2,43
1	2,51	2,57	2,51	2,50	2,45
2	2,50	2,59	2,53	2,50	2,48
5	2,50	2,52	2,53	2,49	2,46
10	2,44	2,46	2,48	2,40	2,44
20	2,37	2,40	2,43	2,44	2,31

Tabelle 11: $I_p^{\text{Red}}/I_p^{\text{Ox}}$ von Fc in Elektrolyt III.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,053	0,086	0,17	0,26	0,34
0,05	0,97	0,99	0,98	0,97	0,97
0,1	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99
0,2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,5	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00
1	1,00	1,02	1,01	1,01	1,01
2	1,03	1,04	1,03	1,03	1,03
5	1,04	1,06	1,06	1,05	1,06
10	1,06	1,10	1,13	1,09	1,10
20	1,09	1,13	1,16	1,15	1,14

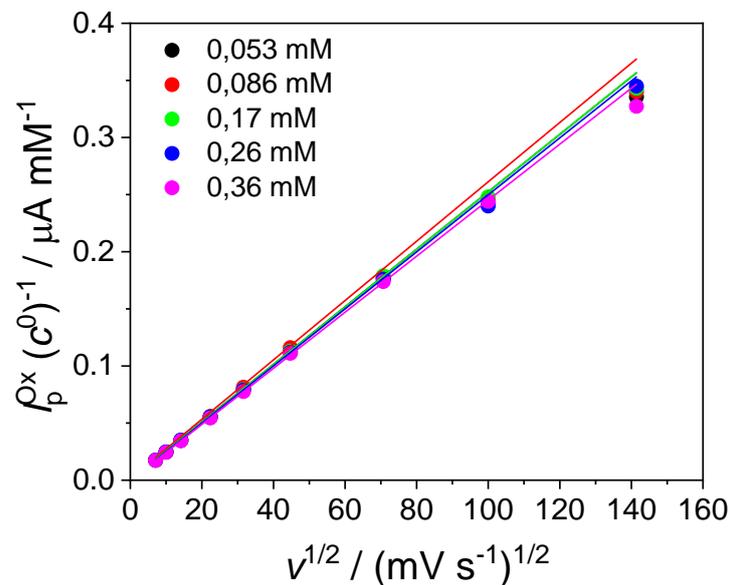


Abbildung 37: Abhängigkeit des konzentrationsnormiertes I_p^{Ox} von Fc von $v^{1/2}$ in Elektrolyt III.

Die aus den Peakpotentialen berechneten E^0 weisen über alle v und c^0 nur geringfügige Schwankungen auf (Tab. 12). Dennoch wird der Mittelwert nur aus den Werten für $0,05 \leq v \leq 2 \text{ V s}^{-1}$ ermittelt, da nur hier anhand der vorangegangenen Diskussion von einem elektrochemisch reversiblen System ausgegangen werden kann.

Tabelle 12: E^0 / V von Fc in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,053	0,086	0,17	0,26	0,34
0,05	0,214	0,213	0,213	0,213	0,214
0,1	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213
0,2	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213
0,5	0,214	0,213	0,213	0,213	0,214
1	0,213	0,213	0,213	0,214	0,213
2	0,214	0,214	0,214	0,215	0,214
5	0,214	0,213	0,214	0,214	0,214
10	0,214	0,214	0,214	0,214	0,213
20	0,215	0,211	0,214	0,213	0,213

$\bar{\emptyset} 0,213 \pm 0,001$ (für $v \leq 2 V s^{-1}$)

Die Messergebnisse der Cyclovoltammogramme von Fc wurden für alle vier Elektrolyte in analoger Weise ausgewertet. Aus drei unabhängigen Messreihen wurde für Fc im Elektrolyt I und Elektrolyt II $E^0 = 0,082 \pm 0,001 V$, im Elektrolyt III $E^0 = 0,212 \pm 0,001 V$ und im Elektrolyt IV $E^0 = 0,303 \pm 0,003 V$ ermittelt. Die unterschiedlichen Formalpotentiale sind vermutlich eine Folge des unterschiedlichen Diffusionspotentials an der Phasengrenze der Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode. [106], [107]

5.2.2 Bestimmung von A

Neben E^0 wurde im Elektrolyt III aus dem oxidativen Peakstrom i_p^{Ox} (Tab. 13) mit Hilfe der Randles-Ševčík-Gleichung (Gl. 4) A bestimmt (Tab. 14). Für $D_{(Fc)}$ wurde der Literaturwert von $2,06 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ verwendet. [102]

Tabelle 13: $i_p^{Ox} / \mu A$ von Fc in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,053	0,086	0,17	0,26	0,34
0,05	0,926	1,51	3,00	4,50	5,86
0,1	1,31	2,12	4,21	6,32	8,22
0,2	1,86	3,02	5,97	8,94	11,6
0,5	2,94	4,82	9,50	14,1	18,4

Tabelle 14: A / mm^2 der GG-Arbeits Elektrode.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,053	0,086	0,17	0,26	0,34
0,05	6,39	6,44	6,45	6,50	6,40
0,1	6,37	6,41	6,41	6,46	6,35
0,2	6,41	6,45	6,43	6,46	6,35
0,5	6,41	6,51	6,47	6,46	6,34
$\bar{\emptyset} 6,42 \pm 0,05$					

Für die GC-Arbeits Elektrode mit einer nominellen Fläche von $7,07 \text{ mm}^2$ ($r = 1,5 \text{ mm}$) [108] wurde aus drei CV-Experimenten im Elektrolyt III für A ein gemittelter Wert von $6,42 \pm 0,1 \text{ mm}^2$ bestimmt. Die Abweichung von neun Prozent der elektrochemisch aktiven von der nominellen Oberfläche kann eine Folge einer Passivierung sein. Um das Ergebnis der CV-Messung zu überprüfen, wurde A mit Hilfe der CA bestimmt. Wird die Cottrell-Gleichung (Gl. 7) nach A (Gl. 8) gelöst, ist die elektrochemisch aktive Fläche proportional zum Term $I \cdot t^{1/2}$. Dieser wurde durch die Auftragung von $I \cdot t^{1/2}$ der Chronoamperogramme gegen t ermittelt (Tab. 15). Auf die Bestimmung von $I \cdot t^{1/2}$ wird in Abschnitt 5.3.2.5 näher eingegangen.

$$A = \frac{I_t \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\pi}}{n \cdot F \cdot \sqrt{D} \cdot c^0} \quad (\text{Gl. 8})$$

Tabelle 15: $I \cdot t^{1/2} / \text{mA} \cdot \text{s}^{1/2}$ von Fc in Elektrolyt III (exemplarisches Experiment).

t / s	c^0 / mM				
	0,068	0,136	0,203	0,269	0,336
5	0,033	0,069	0,10	0,14	0,16
6	0,034	0,070	0,094	0,14	0,16
7	0,033	0,068	0,095	0,13	0,16
8	0,033	0,070	0,11	0,13	0,16
$\bar{\emptyset}$	0,033	0,069	0,10	0,14	0,16

Setzt man die $I \cdot t^{1/2}$ -Werte in die Gleichung 8 ein, so erhält man A von $6,32 \pm 0,14 \text{ mm}^2$. Aus drei unabhängigen CA-Experimenten wurde für A ein gemittelter Wert von $6,37 \pm 0,10 \text{ mm}^2$ erhalten. Die Ergebnisse beider Methoden sind also im Rahmen Standardabweichungen nicht signifikant verschieden. Durch die Auftragung einer Reihe von Messwerten sind die durch CA-Experimente berechneten Werte jedoch weniger anfällig für zufällige Fehler, was sich in der kleineren Standardabweichung äußert. Aus diesem Grund wird für die weitere Diskussion der aus CA-Experimenten ermittelte A -Wert verwendet.

5.2.3 Bestimmung von r

In einem separaten Experiment wurde der I_{ss} an der Pt-Elektrode mit einem nominellen Radius von $5\ \mu\text{m}$ bestimmt (Tab. 16) und daraus mit Hilfe der Gleichung 6 ein experimentelles r berechnet. Jedes Experiment erfolgte erneut mit fünf unterschiedlichen c^0 und vier verschiedenen ν von 0,001, 0,002, 0,005 und 0,010 Vs^{-1} . Da ν , zumindest bei niedrigen ν -Werten, keinen signifikanten Einfluss auf I_{ss} hat, wurde dieser Parameter nur variiert, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Tabelle 16: I_{ss} in nA von Fc an einer Pt-UME (exemplarisches Experiment).

$\nu / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,079	0,16	0,23	0,31	0,38
0,001	0,301	0,618	0,936	1,20	1,54
0,002	0,302	0,618	0,936	1,20	1,54
0,005	0,301	0,619	0,936	1,20	1,54
0,010	0,303	0,617	0,936	1,20	1,54
\emptyset	0,302	0,618	0,936	1,20	1,54
σ	0,001	0,001	0,000	0,00	0,00

Aus den in der Tabelle erhaltenen I_{ss} -Werten ergibt sich für r ein mittlerer Wert von $4,92 \pm 0,08\ \mu\text{m}$. Aus drei unabhängigen Experimenten wurde für r ein Wert von $4,99 \pm 0,01\ \mu\text{m}$ erhalten.

5.3 Elektrochemische Charakterisierung der Komplexe

5.3.1 Übersichts-Voltammogramme

Die cyclischen Voltammogramme der Komplexe **4.2** – **4.6**, **6**, und **7** wurden im Bereich zwischen -2 und 2 V aufgenommen. In Elektrolyt I konnten ausgehend vom Ruhepotential bei ca. -0,4 V drei Peakpaare A, B und B' beobachtet werden (Abb. 38). Das Signal A wird der Redoxreaktion am Metallzentrum zugeordnet, während die Signale B und B' vermutlich durch Redoxreaktionen an den Phenolringen erzeugt werden. [109] So zeigen die Voltammogramme von **5** nur zwei Signale B und B', welche gegenüber den entsprechenden Signalen der Komplexe bei niedrigeren Potentialen erscheinen, was durch den elektronenziehenden Effekt des Co^{2+} -Ions erklärt werden kann. Der qualitative Vergleich der Peakpaare der Signale B und B' zeigt, dass die Reduktionspeaks deutlich schwächer ausgeprägt sind als die jeweiligen Oxidationspeaks. Eine mögliche Erklärung dafür stellen chemische Folgereaktionen des Oxidationsprodukts dar.

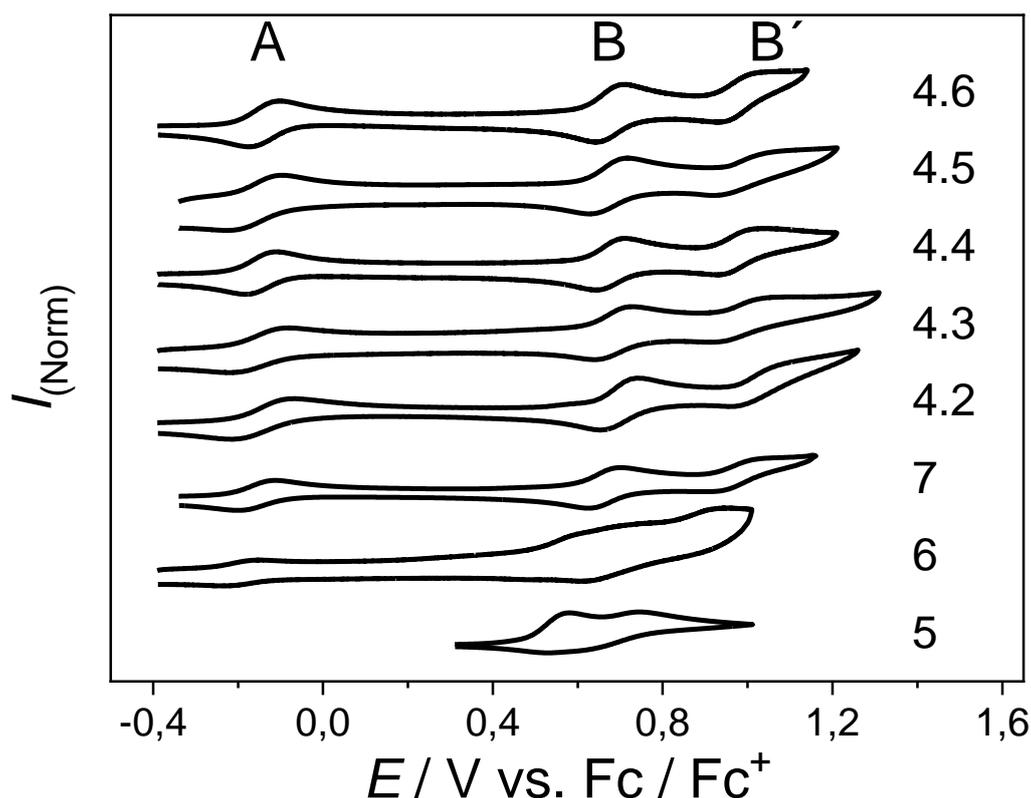


Abbildung 38: Übersicht der konzentrationen normierten Cyclovoltammogramme von **5**, **6**, **7** und **4.2** – **4.6** in Elektrolyt I; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (I / E -Kurven für **6** und **7** sind aufgrund schlechter Löslichkeit und daher nicht exakt bestimmbarer Konzentration nicht konzentrationen normiert).

Die Cylovoltammogramme der untersuchten Verbindungen im Elektrolyt III unterscheiden sich deutlich von den Voltammogrammen im Elektrolyt I (Abb. 39). So erfolgt der erste Redoxvorgang A bei weniger negativen Potentialen. Im Fall von dinuklearen Komplexen zeigt das Signal A eine breite Schulter oder sogar ein zusätzliches Peakpaar A'. Die Signale B und B' erfahren eine ähnliche Verschiebung wie A und erscheinen also bei positiveren Potentialen. Die Verschiebung der Signale entsteht vermutlich durch die stabilisierende Wirkung des Lösungsmittels auf die Oxidationsprodukte in Folge der Koordination an die axialen Positionen der Komplexe im Elektrolyt I. Gegenüber dem Elektrolyt I ist die Intensität der Reduktionssignale von B und B' deutlich stärker ausgeprägt, was auf eine höhere Stabilität der Reaktionsprodukte in DCM hindeutet. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Redoxchemie an den Metallzentren und somit auf den Signalen A und wenn vorhanden A'.

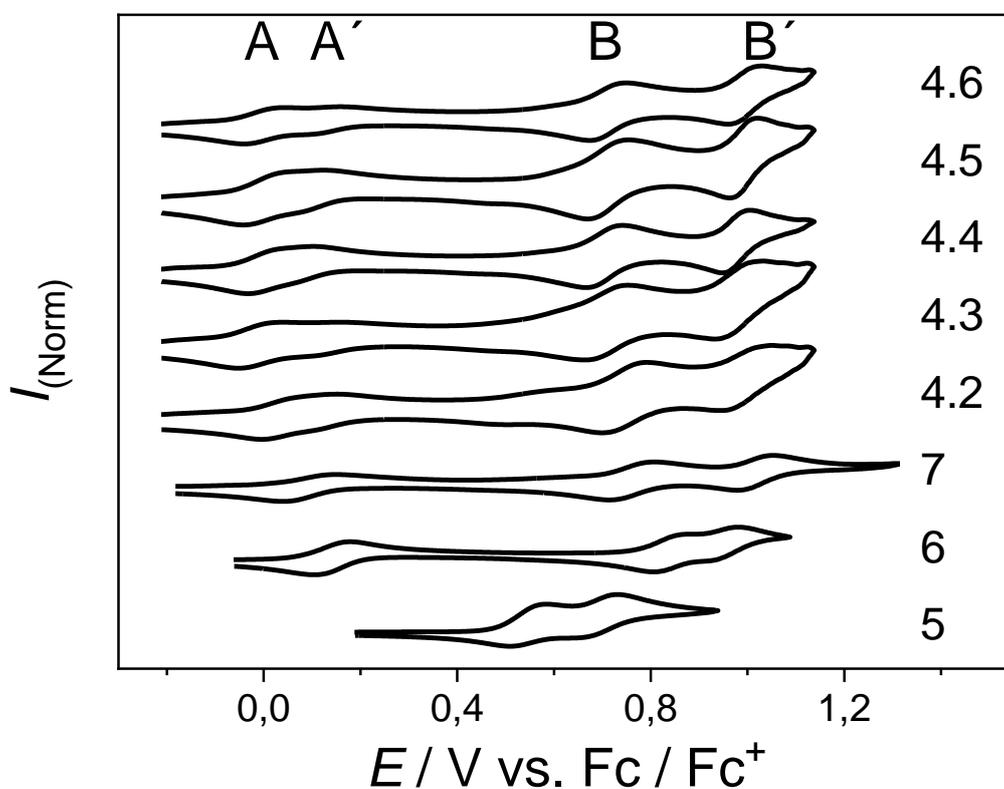


Abbildung 39: Übersicht der konzentrationsnormierten Cyclovoltammogramme von 5, 6, 7 und 4.2 – 4.6 in Elektrolyt III; $v=0,1 \text{ V s}^{-1}$

5.3.2 Elektrolyt I

5.3.2.1 Elektrochemische Charakterisierung von **6**

Die Komplexe **6** und **7** sind in MeCN schlecht löslich, was sich sowohl im Vergleich der I/E -Kurven als auch in den starken Schwankungen der I_p^{Norm} -Werte für verschiedene c^0 bemerkbar macht. Aus diesem Grund konnten aus den elektrochemischen Messungen in den Elektrolyten I und II keine konzentrationsabhängigen Daten ermittelt werden. Für beide Verbindungen wurden jeweils drei Experimente mit einer nicht definierten Konzentration durchgeführt.

Der Verlauf der I/E -Kurven von **6** ist vergleichbar mit den Voltammogrammen von Ferrocen (Abb. 40). Die Werte von ΔE_p liegen für $v = 0,1$ V bei ca. 68 mV und deuten auf einen Ein-Elektronentransfer hin (Tab. 17). Mit zunehmendem v nimmt ΔE_p zu, übersteigt jedoch nicht 100 mV, weshalb für $0,05 \leq v \leq 2$ V von einem elektrochemisch nahezu reversiblen System ausgegangen wird. So zeigt auch I_p^{Ox} eine lineare Abhängigkeit von $v^{1/2}$ für alle gemessenen v (Abb. 41). $I_p^{\text{Red}} / I_p^{\text{Ox}}$ liegt für alle v nahe dem Wert von 1,0, womit die Oxidationsprodukte im Zeitfenster des Experiments chemisch stabil sind (Tab. 17).

Das aus drei CV-Experimenten ermittelte mittlere Formalpotential von $-0,198 \pm 0,001$ V wurde mit Hilfe der differentiellen Pulsvoltammetrie ($E_{\text{DPV}}^0 = -0,198 \pm 0,001$ V) bestätigt (Abb. 42). Gegenüber den Messungen in DMF ($E^0 = -0,439$ V) [45] ist das Formalpotential in MeCN um 0,241 V erhöht, was vermutlich auf eine bessere Stabilisierung des Oxidationsprodukts Co(III) im polaren und koordinierenden DMF (DN = 26,6) [43], [100] zurückzuführen ist. Während in DMF für **6** bereits bei $0,01 \leq v \leq 0,2$ V Quasireversibilität beobachtet wurde, ist der Redoxprozess in MeCN, wie zuvor beschrieben, auch bei höheren v noch diffusionskontrolliert.

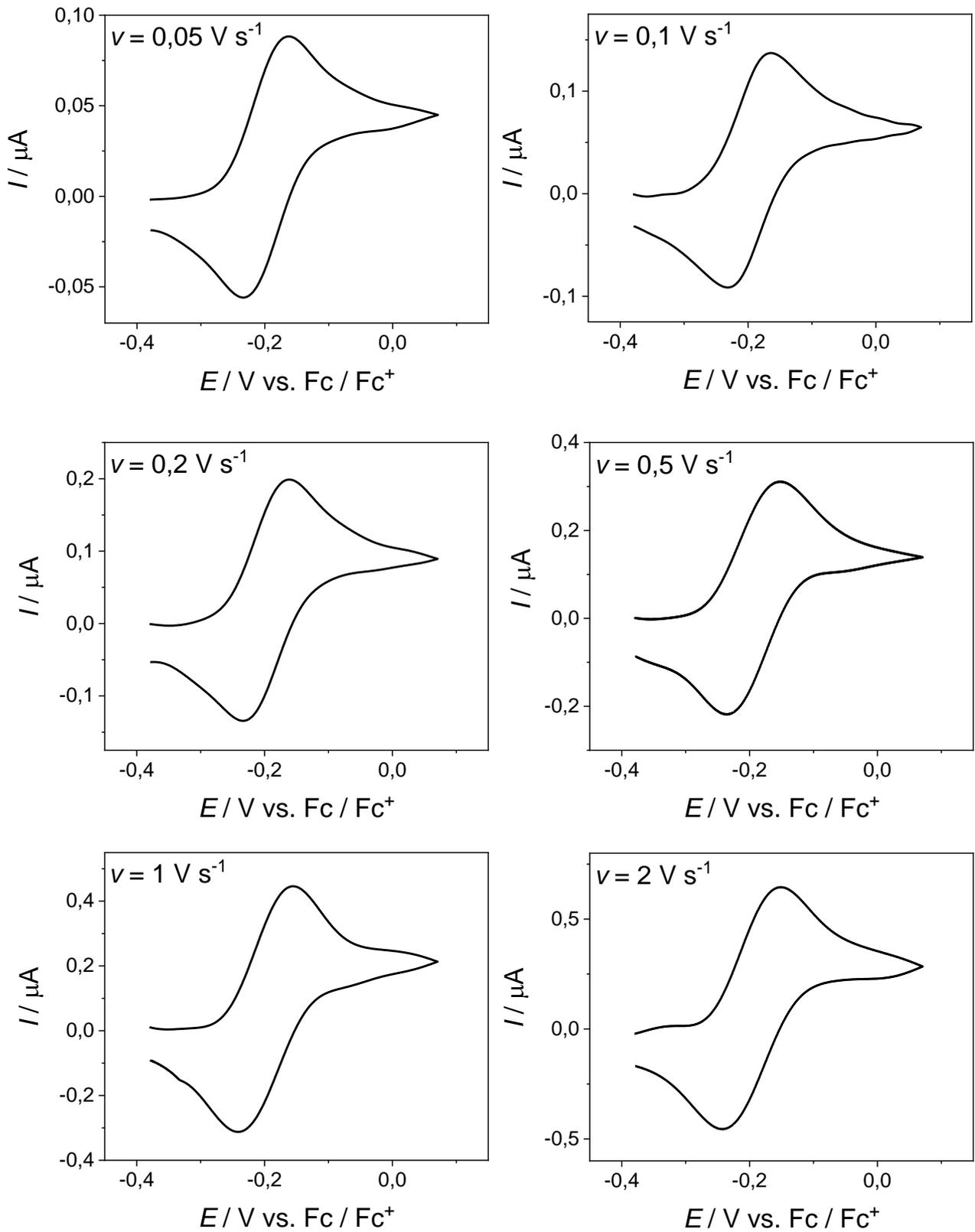


Abbildung 40: Cyclovoltammogramme von **6** in Elektrolyt I; die Konzentration ist unbekannt.

Tabelle 17: $\Delta E_p / V$ (links) und i_p^{Red} / i_p^{Ox} (rechts) von **6** aus drei Experimenten a, b und c mit unbekanntem c^0 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	$\Delta E_p / V$			$v / V s^{-1}$	i_p^{Red} / i_p^{Ox}		
	a)	b)	c)		a)	b)	c)
0,05	0,064	0,063	0,062	0,05	0,97	0,97	0,96
0,1	0,067	0,069	0,068	0,1	0,98	0,99	0,97
0,2	0,072	0,073	0,073	0,2	0,98	1,00	0,99
0,5	0,084	0,084	0,083	0,5	1,01	1,00	1,00
1	0,087	0,089	0,087	1	1,02	1,02	1,01
2	0,091	0,095	0,092	2	1,01	1,04	1,02

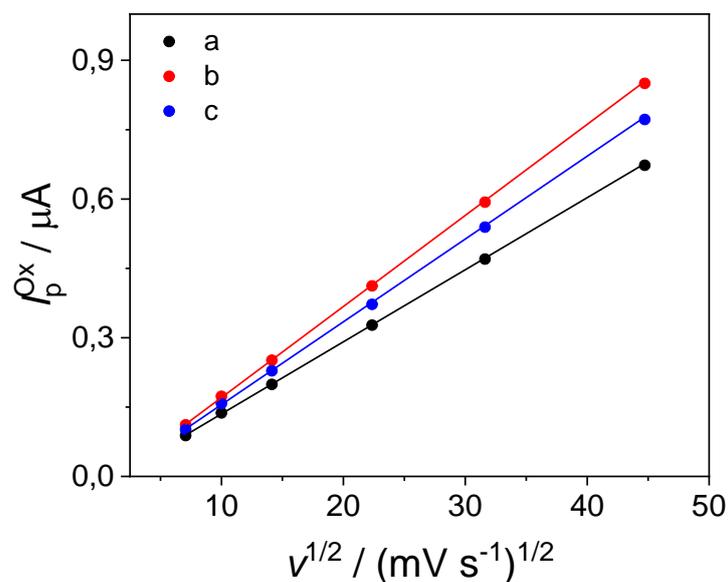


Abbildung 41: Abhängigkeit des i_p^{Ox} von **6** aus drei Experimenten a, b und c von $v^{1/2}$; die Konzentration ist unbekannt.

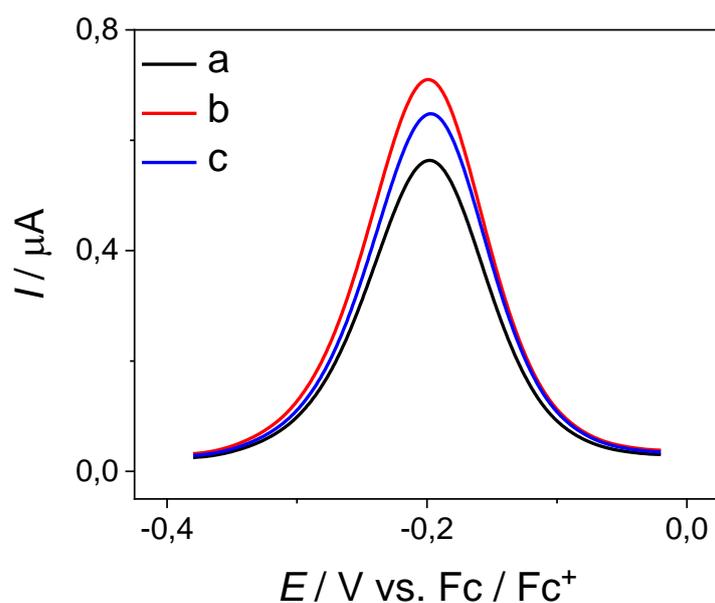


Abbildung 42: Differentielle Pulsvoltammogramme von **6** aus drei Experimenten (a, b und c); c^0 ist unbekannt.

5.3.2.2 Elektrochemische Charakterisierung von 7

Das elektrochemische Verhalten von **7** ist vergleichbar mit dem von **6** (Abb. 43). Bei $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ liegen die ΔE_p Werte für die drei Experimente ebenfalls bei ca. 68 mV (Tab. 18). Mit ν nimmt ΔE_p stärker zu als bei **6**, was auf einen langsameren Elektronentransfer hindeutet. Dies macht sich insbesondere in der Auftragung i_p^{Ox} gegen $\nu^{1/2}$ bemerkbar (Abb. 44). So liegen die i_p^{Ox} für $\nu > 0,5 \text{ V s}^{-1}$ deutlich unterhalb der Regressionsgeraden, welche die i_p^{Ox} -Entwicklung für einen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer beschreibt. $i_p^{\text{Red}} / i_p^{\text{Ox}}$ liegt für alle ν erneut nahe dem Wert von 1,0, was für die chemische Stabilität der Oxidationsprodukte spricht (Tab. 18). Das E^0 wurde aus den Mittelwerten von drei Experimenten für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V}$ mit $-0,157 \pm 0,002 \text{ V}$ ermittelt und mit Hilfe der differentiellen Pulsvoltametrie ($E_{\text{DPV}}^0 = -0,155 \pm 0,002 \text{ V}$) bestätigt (Abb. 45). Das E^0 von **7** liegt damit ca. 40 mV höher als das von **6**. Dies wird durch den elektronenziehenden Effekt der Amidogruppe erklärt, welche die Elektronendichte am Metallzentrum vermindert und somit die Oxidation erschwert. Denkbar ist auch, dass die Koordination des Lösungsmittels wegen der sterischen Hinderung durch die Substituenten an einer der axialen Positionen beeinträchtigt wird. Eine nähere Diskussion dieses Effekts erfolgt im Abschnitt 5.3.4.3.

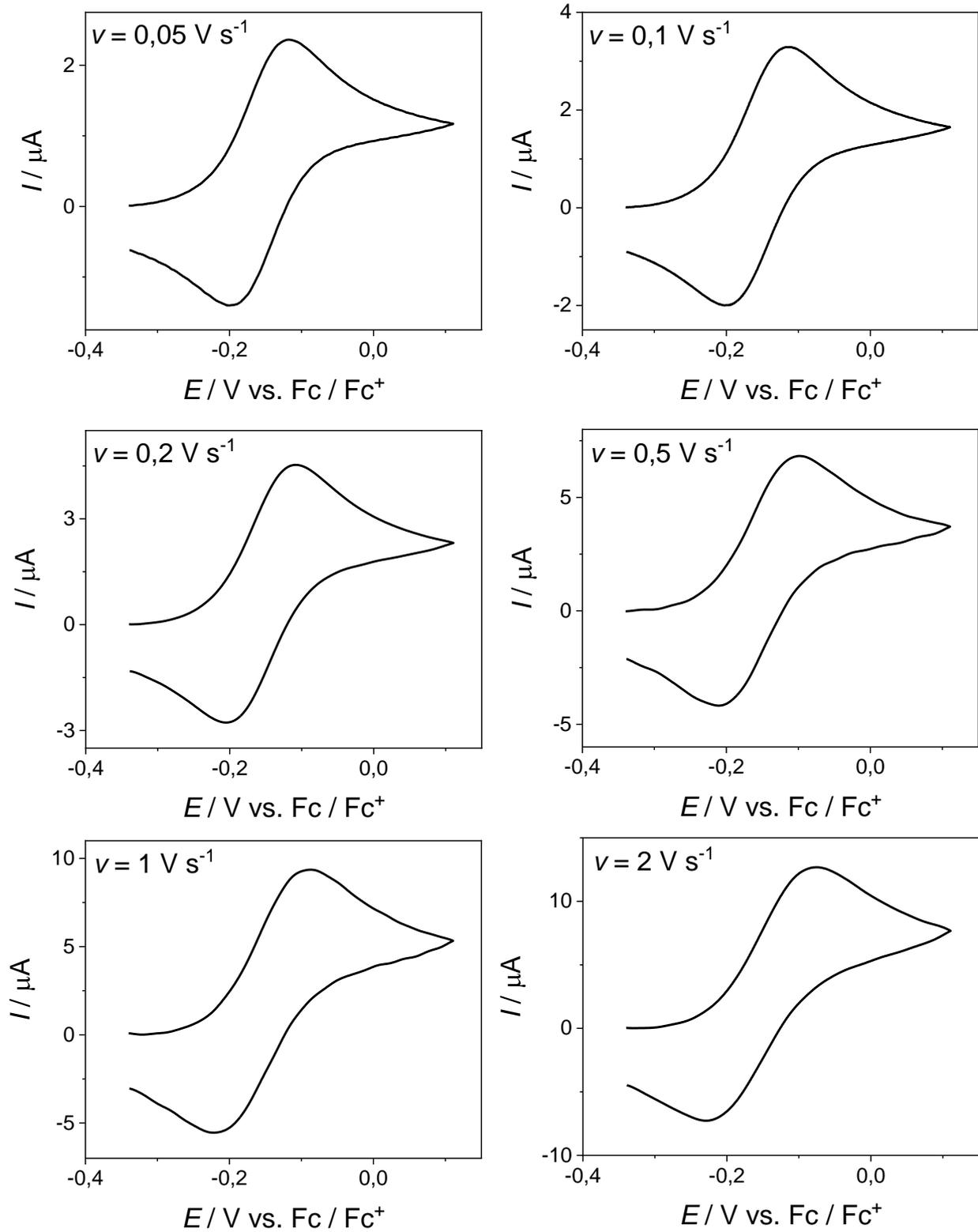


Abbildung 43: Cyclovoltammogramme von 7 in Elektrolyt I; die Konzentration ist unbekannt.

Tabelle 18: $\Delta E_p / V$ (links) und I_p^{Red} / I_p^{Ox} (rechts) von **7** aus drei Experimenten a, b und c mit unbekanntem c^0 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	$\Delta E_p / V$			$v / V s^{-1}$	I_p^{Red} / I_p^{Ox}		
	a	b	c		a	b	c
0,05	0,064	0,063	0,064	0,05	0,95	0,94	0,95
0,1	0,068	0,069	0,068	0,1	0,97	0,96	0,96
0,2	0,074	0,079	0,086	0,2	0,98	1,00	0,98
0,5	0,085	0,085	0,092	0,5	1,01	1,01	1,01
1	0,092	0,097	0,102	1	1,02	1,02	1,01
2	0,101	0,112	0,125	2	1,03	1,04	1,03

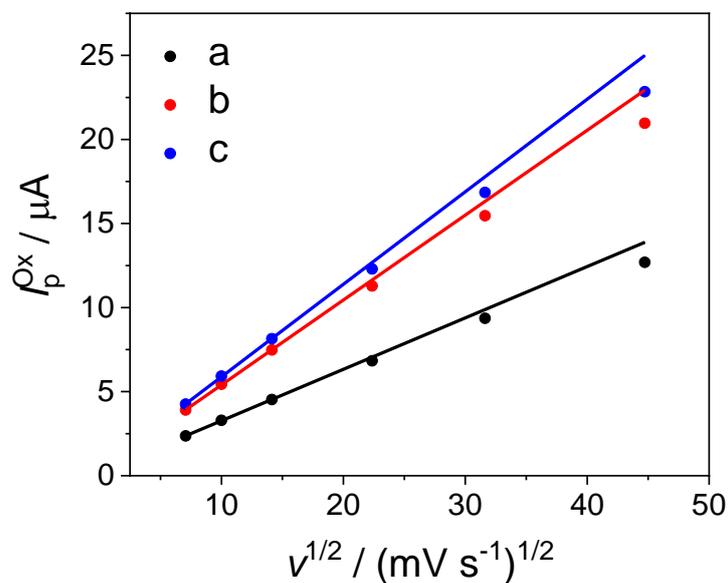


Abbildung 44: Abhängigkeit des I_p^{Ox} von **7** von $v^{1/2}$ mit drei unbekanntem c^0 (a, b und c) in Elektrolyt I.

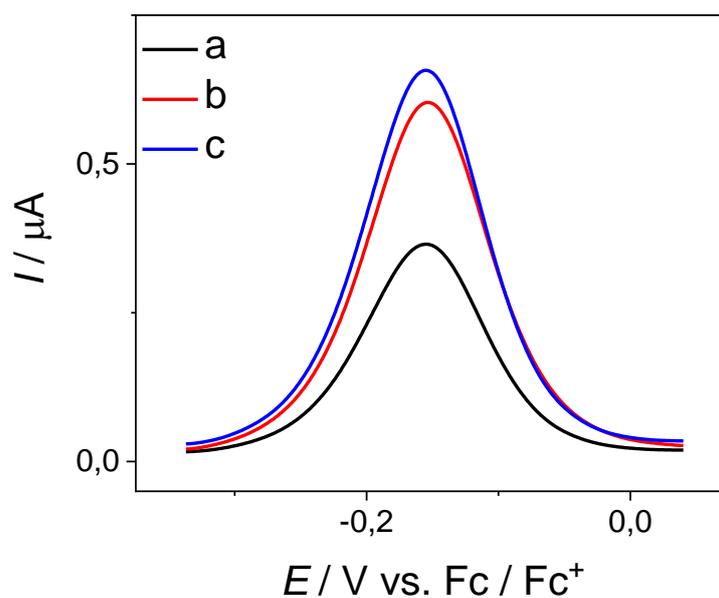


Abbildung 45: Differentielle Pulsvoltammogramme von **7** mit drei unbekanntem c^0 (a, b und c) in Elektrolyt I.

5.3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6

Die cyclischen Voltammogramme von **4.2 – 4.6** weisen im Signalbereich A *ein* Peakpaar auf und ähneln damit sowohl in Bezug auf den I / E -Kurvenverlauf als auch auf den Potentialbereich den Voltammogrammen von **7**. Auch untereinander zeigen die Voltammogramme keine signifikanten Unterschiede auf (Abb. 46). So lassen sich die E_p^{Ox} aller dinuklearer Komplexe für $0,1 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ bei etwa $-0,1 \text{ V}$ und E_p^{Red} bei $-0,18 \text{ V}$ beobachten. Die ΔE_p -Werte von **4.4 – 4.6** liegen zwischen 72 und 73 mV . Für **4.2** und **4.3** sind die ΔE_p geringfügig höher und liegen bei 77 bzw. 80 mV . I_p^{Red} / I_p^{Ox} ist für **4.2 – 4.6** nahe einem Wert von $1,0$ (Tab. 25). Die Ähnlichkeit des elektrochemischen Verhaltens, welche sich in dem Potentialbereich aber auch in der chemischen und der elektrochemischen Reversibilität des Redoxvorgangs äußert ist eine Folge des geringen elektronischen Unterschiedes von **4.2 – 4.6**, was sich zuvor schon in den spektroskopischen Untersuchungen beobachten ließ. Stellvertretend für dinukleare Komplexe im Elektrolyt I wird aus diesem Grund das elektrochemische Verhalten am Beispiel von **4.3** diskutiert (Abb. 52). Die Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.2 – 4.6** sind im Anhang (Abschnitt 9, Tab. 41 – Tab. 60) aufgeführt.

Der Wert von ΔE_p für **4.3** liegt bereits im Bereich $0,1 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V}$ bei ca. 80 mV (Tab. 19) und damit signifikant höher als der theoretische Wert von 58 mV für einen Ein-Elektronentransfer. [61] Da die Komplexe **4.2 – 4.6** gegenüber den mononuklearen Verbindungen **6** und **7** über zwei redoxaktive Metallzentren verfügen, kann aufgrund des höheren ΔE_p -Werts ein Zwei-Elektronentransfer angenommen werden, bei dem sich die E^0 nur so wenig unterscheiden, dass die Form der Cyclovoltammogramme nur unwesentlich von der für einen reversiblen Elektronentransfer abweicht. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit nimmt ΔE_p zu, bleibt aber unter 100 mV , womit das System für $0,05 \leq \nu \leq 2 \text{ V}$ elektrochemisch reversibel ist. Die elektrochemische Reversibilität ist auch an der Auftragung des konzentrationsnormierten I_p^{Ox} gegen $\nu^{1/2}$ deutlich zu erkennen, welche eine lineare Abhängigkeit für alle ν aufweist (Abb. 47). Innerhalb einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit sind die Werte bei unterschiedlichen c^0 annähernd konstant, was auf eine gute Kompensation des IR -Drops hindeutet. Auch I_p^{Red} / I_p^{Ox} ist für $0,05 \leq \nu \leq 1 \text{ V s}^{-1}$ nahe einem Wert von $1,0$, womit die Oxidationsprodukte in der Zeitskala des Experiments chemisch stabil sind und Folgereaktionen ausgeschlossen werden können (Tab. 20). Lediglich für $c^0 = 0,040 \text{ mM}$ sind erhöhte I_p^{Red} / I_p^{Ox} -Werte zu beobachten, was vermutlich eine Folge der Adsorption der Co(III)-Spezies an der Arbeitselektrode ist. Durch eine Politur der Elektrode konnte der Einfluss der Adsorption verringert und eine gute Reproduzierbarkeit der Messwerte erreicht werden. So weist I_p^{Norm} nur sehr geringfügige Schwankungen der Werte für alle ν und c^0 auf (Tab. 21).

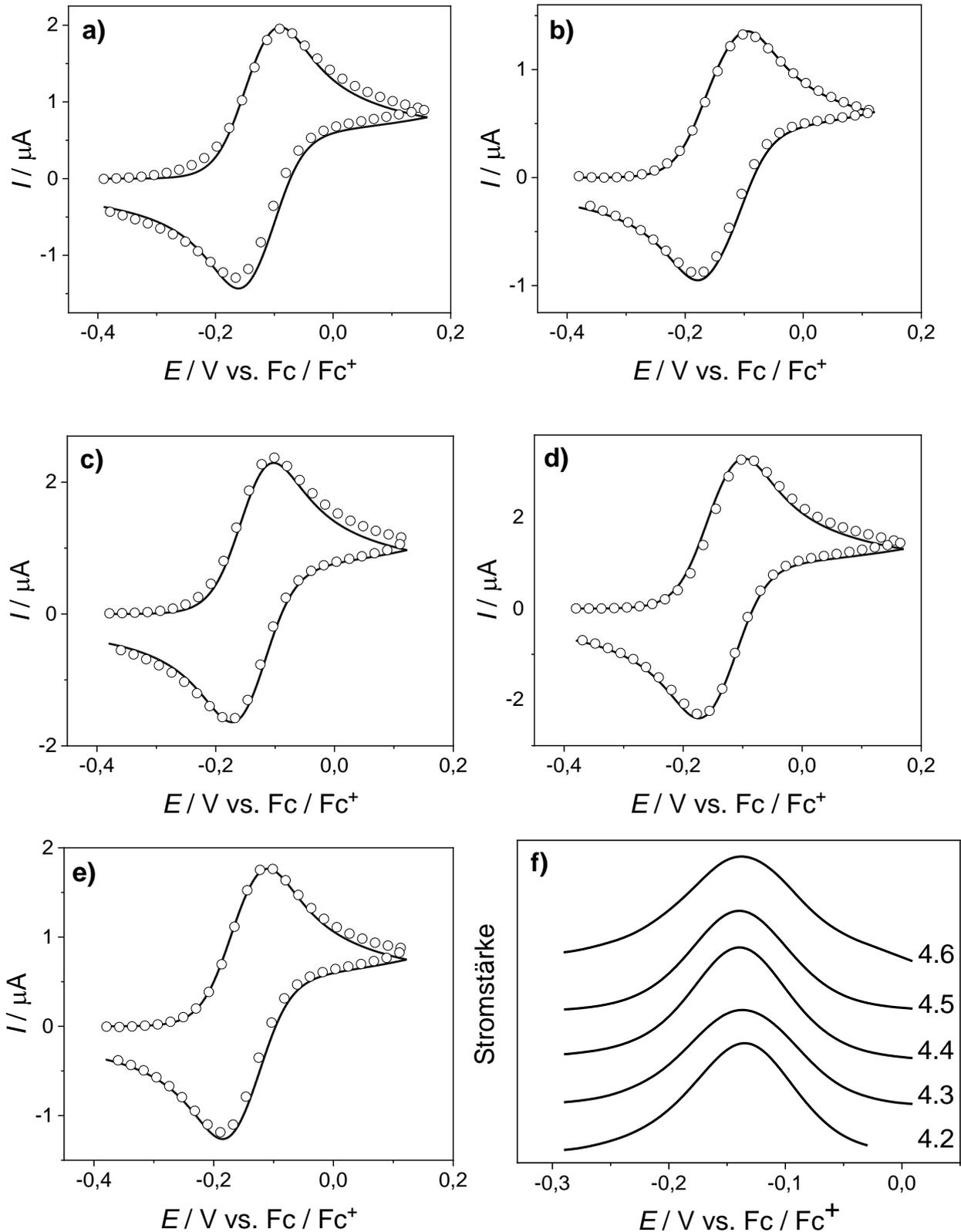


Abbildung 46: Voltammogramme von **4.2** – **4.6** in Elektrolyt I; experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Cyclovoltammogramme von **4.2** (a, $c^0 = 0,087 \text{ mM}$), **4.3** (b, $c^0 = 0,066 \text{ mM}$), **4.4** (c, $c^0 = 0,093 \text{ mM}$), **4.5** (d, $c^0 = 0,14 \text{ mM}$), **4.6** (e, $c^0 = 0,074 \text{ mM}$), $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, Simulationsparameter siehe Tab. 25 sowie $k_{\text{S}(0/+)} = k_{\text{S}(+/2+)} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = \alpha_{(+/2+)} = 0,5$; f) konzentrationsnormierte differentielle Pulsvoltammogramme von **4.2** – **4.6**.

Tabelle 19: $\Delta E_p / V$ von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	0,080	0,082	0,082	0,081	0,081
0,1	0,080	0,082	0,082	0,081	0,083
0,2	0,079	0,080	0,084	0,084	0,083
0,5	0,080	0,089	0,091	0,091	0,085
1	0,084	0,095	0,094	0,095	0,093
2	0,087	0,093	0,098	0,097	0,097

Tabelle 20: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	1,01	0,98	0,95	0,94	0,94
0,1	1,05	1,01	0,98	0,97	0,97
0,2	1,07	1,03	0,99	0,99	0,98
0,5	1,10	1,05	1,00	1,00	1,00
1	1,14	1,06	1,03	1,02	1,02
2	1,23	1,13	1,10	1,07	1,06

Tabelle 21: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	1,93	2,06	2,06	2,07	2,08
0,1	1,92	2,04	2,02	2,04	2,06
0,2	1,93	2,04	2,02	2,04	2,04
0,5	1,93	2,01	1,99	2,02	2,01
1	1,93	2,05	1,98	1,99	2,01
2	1,92	2,02	1,93	1,95	2,01

Tabelle 22: \bar{E} / V von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	-0,135	-0,136	-0,136	-0,138	-0,135
0,1	-0,138	-0,137	-0,137	-0,138	-0,135
0,2	-0,137	-0,137	-0,139	-0,138	-0,134
0,5	-0,139	-0,136	-0,137	-0,137	-0,133
1	-0,143	-0,141	-0,139	-0,138	-0,133
2	-0,143	-0,140	-0,139	-0,136	-0,133
$\bar{E} 0,137 \pm 0,003$					

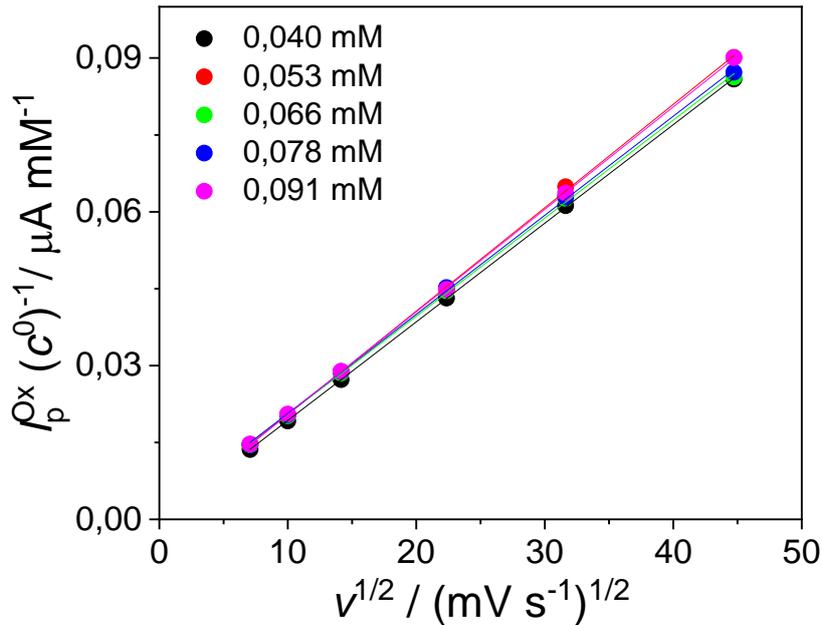


Abbildung 47: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten i_p^{Ox} von **4.3** von $v^{1/2}$ in Elektrolyt I.

Da im Fall dinuklearer Komplexe im Potentialbereich zwischen -0,4 und 0,15 V vermutlich zwei separate Ein-Elektronentransfers mit einem geringen ΔE^0 erfolgen, können weder die E^0 -Werte der einzelnen Redoxprozesse $E_{0/+}^0$ bzw. $E_{+/2+}^0$ noch der Diffusionskoeffizient D oder die Elektronenstöchiometrie n direkt aus den Cyclovoltammogrammen ermittelt werden. Stattdessen wurde zunächst das Mittelwertpotential \bar{E} bestimmt (Tab. 22). Für $0,05 \leq v \leq 0,5$ V s^{-1} liegt dieser Wert bei $0,137 \pm 0,003$ und wurde mittels DPV bestätigt ($\bar{E}_{\text{DPV}} = -0,135 \pm 0,002$ V).

5.3.2.4 Bestimmung von D und n

Die Bestimmung von D und n erfolgte durch Kombination von zwei Messmethoden, die auf unterschiedlichem Diffusionsverhalten beruhen – der Chronoamperometrie (CA) und der Cyclovoltammetrie an einer Ultramikroelektrode (CV-UME). [102] Wie im Abschnitt 3.4 bereits erläutert, wird der Verlauf der I / t -Kurven der CA-Experimente an einer konventionellen Elektrode durch planare Diffusion bestimmt und kann durch die Cottrell-Gleichung (Gl. 7) beschrieben werden. Der Term $I \cdot t^{1/2}$ ist damit von den stoffspezifischen Konstanten n und D sowie den konstanten Werten F , A , c^0 und π abhängig (Gl. 9).

$$i_{(t)} \cdot \sqrt{t} = \frac{F \cdot A \cdot c^0 \cdot n \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{Gl. 9})$$

Bei der Cyclovoltammetrie an einer Ultramikroelektrode (CV-UME) kommt es dagegen zum sphärischen Diffusionsverhalten. Der steady-state-Strom (I_{ss}), welcher sich im Grenzstrombereich ausbildet, kann durch die Gleichung 6 wiedergegeben werden. Gleichungen 6

und 9 wurden kombiniert und nach D (Gl. 10) bzw. nach n (Gl. 11) aufgelöst. [102] Die Ermittlung des Terms $I \cdot t^{1/2}$ sowie i_{ss} und die Berechnung von D und n wird im Folgenden exemplarisch am Beispiel von 4.3 aufgeführt.

$$D = \left(\frac{i_{ss}}{i_{(t)} \cdot \sqrt{t}} \right)^2 \cdot \frac{A^2}{16 \cdot r^2 \cdot \pi} \quad (\text{Gl. 10})$$

$$n = \frac{i_{ss}}{4 \cdot r \cdot F \cdot c^0 \cdot D} \quad (\text{Gl. 11})$$

5.3.2.5 Bestimmung von $I \cdot t^{1/2}$

Die Auftragung von I gegen t des Chronoamperogramms von 4.3 zeigt einen charakteristischen Kurvenverlauf (exemplarische I/t -Kurve in Abb. 48). Jedes Experiment wurde mit fünf unterschiedlichen c^0 mit jeweils vier unterschiedlichen Pulslängen von 5, 6, 7 und 8 s durchgeführt. Für die Auswertung wurde nicht der gesamte Messbereich verwendet, sondern ein Bereich zwischen $0,1 \leq t \leq 3,5$ s nach dem Anlegen des Spannungspulses, da zu Beginn der Messung der Faraday'sche Strom vom kapazitiven Strom stark beeinträchtigt wird, während sich bei $t > 3,5$ s die Adsorption des Oxidationsprodukts an der Arbeitselektrode bemerkbar macht.

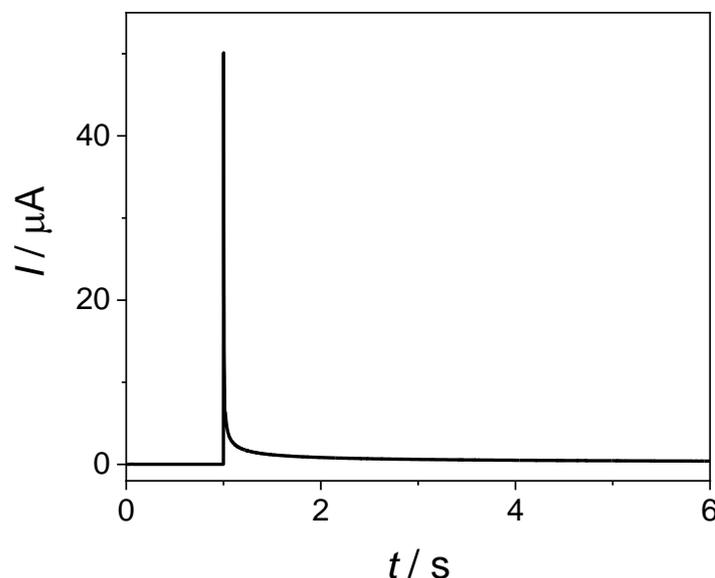


Abbildung 48: Chronoamperogramm von 4.3 in Elektrolyt I; $c^0 = 0,046$ mM.

Die graphische Bestimmung des $I \cdot t^{1/2}$ -Terms erfolgte aus der Steigung der Regressionsgeraden bei der Auftragung von I gegen $t^{1/2}$, Cottrell-Plot (Methode A), sowie aus dem Schnitt der Regressionsgeraden mit der Ordinate bei der Auftragung des $I \cdot t^{1/2}$ gegen t (Methode B) (Abb. 49). Die Auswertung der beiden Methoden führt zu ähnlichen Ergebnissen (Tab. 23). So liegen die Mittelwerte der einzelnen Messreihen der Methode A innerhalb der Standardabweichung

der Methode B. Für die Bestimmung von D und n wurden die aus der Methode B erhaltenen Werte verwendet, da diese erfahrungsgemäß eine geringere Streuung aufweisen. [102]

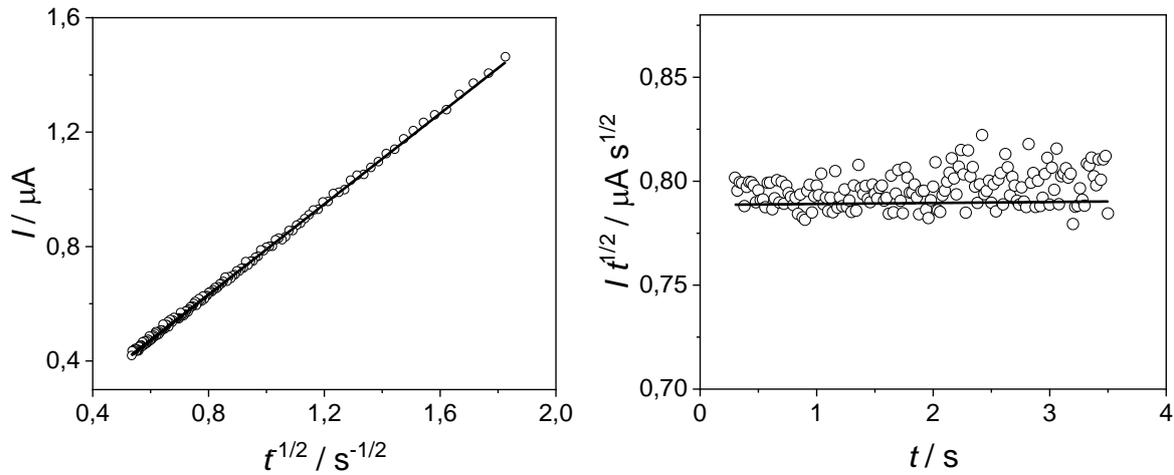


Abbildung 49: Auftragung von I gegen $t^{1/2}$ (Symbole links) und $I \cdot t^{1/2}$ gegen t (Symbole rechts) des Chronoamperogramms von 4.3 sowie die jeweiligen Regressionsgeraden (Linie) in Elektrolyt I; $c^0 = 0,046$ mM (zur besseren Veranschaulichung wird nur jeder zwanzigste Messpunkt abgebildet).

Tabelle 23: Werte für $I \cdot t^{1/2} / \mu\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}$ für 4.3 in Elektrolyt I, $c^0 = 0,046$ mM.

c^0 / mM	Methode A					Methode B				
	0,046	0,090	0,13	0,17	0,21	0,046	0,090	0,13	0,17	0,21
5 s	0,795	1,57	2,01	2,64	3,28	0,800	1,56	2,01	2,64	3,28
6 s	0,783	1,55	1,99	2,61	3,24	0,790	1,55	2,00	2,62	3,26
7 s	0,779	1,54	1,98	2,59	3,24	0,786	1,54	1,99	2,61	3,26
8 s	0,776	1,52	1,97	2,58	3,21	0,784	1,53	1,98	2,60	3,24
\emptyset	0,783	1,54	1,99	2,60	3,24	0,790	1,55	2,00	2,62	3,26
σ	0,008	0,02	0,02	0,03	0,03	0,007	0,01	0,01	0,02	0,02

5.3.2.6 Bestimmung von I_{ss}

Wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, kommt es bei der Cyclovoltammetrie an einer Ultramikroelektrode im Idealfall zur Bildung eines konstanten Stroms I_{ss} , welcher direkt den Messungen entnommen werden kann.

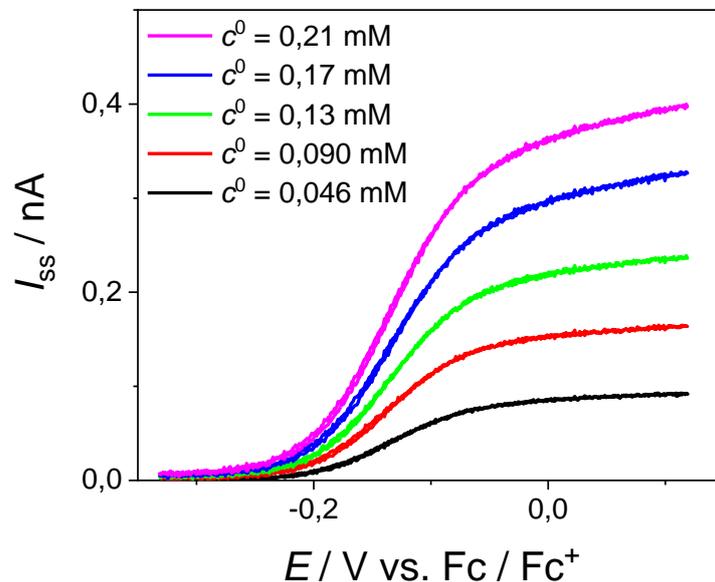


Abbildung 50: Cyclovoltammogramme von 4.3 an einer UME; $\nu = 0,001 \text{ V s}^{-1}$.

Da sich bei einigen Experimenten mit den Co(II)-Salen-Komplexen im Grenzstrombereich kein konstanter I_{ss} -Wert einstellte (Abb. 50), wurde der Strom am Wendepunkt (I_{WP}) ermittelt und I_{ss} als doppelter Wert des I_{WP} bestimmt. Dazu wurden über 50 Messpunkte eines Voltammogramms Regressionsgeraden gelegt und die daraus ermittelte Steigung für jeden Datenpunkt als Funktion von E dargestellt (Abb. 51). Das Potential am Peakmaximum entspricht dem I_{WP} des Voltammogramms. Die Methode wurde zuvor durch Messungen an Fc überprüft. Der doppelte I_{WP} -Wert entsprach in guter Näherung dem aus Voltammogrammen entnommenem I_{ss} -Wert, während das E_{WP} gut mit dem E^0 von Fc übereinstimmte. Auch bei 4.3 lag das E_{WP} mit $-0,136 \pm 0,002 \text{ V}$ innerhalb der Standardabweichung von \bar{E} ($\bar{E} = 0,140 \pm 0,003$) welches zuvor mittels CV ermittelt wurden. So sind auch die für 4.3 ermittelten Werte gemäß Gleichung 9 proportional zu c^0 und unabhängig von ν (Tab. 24).

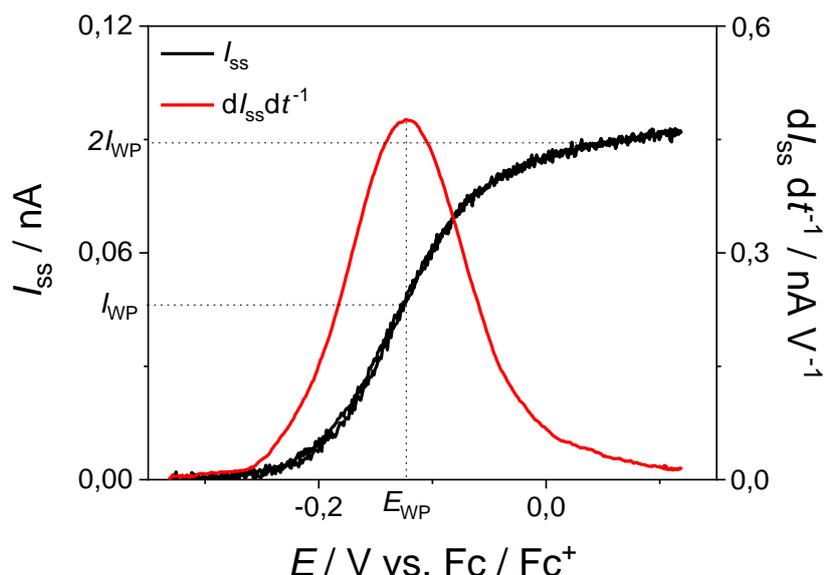


Abbildung 51: I / E - (schwarz) sowie $dI_{ss} dt^{-1} / E$ - (rot) Kurvenverläufe eines Voltammogramms von **4.3**; $c^0 = 0,046 \text{ mM}$, $\nu = 0,001 \text{ V s}^{-1}$.

Tabelle 24: I_{ss} / nA von **4.3** in Elektrolyt I.

ν / mV^{-1}	c^0 / mM				
	0,046	0,090	0,13	0,17	0,21
1	0,0885	0,158	0,242	0,321	0,380
2	0,0875	0,164	0,243	0,324	0,379
5	0,0887	0,175	0,231	0,330	0,374
10	0,0879	0,167	0,238	0,325	0,373
\emptyset	0,0882	0,166	0,239	0,325	0,377
σ	0,0006	0,007	0,005	0,004	0,004

5.3.2.7 Beispielrechnung zur Bestimmung von D und n

Mit den zuvor durch experimentelle Bestimmung ermittelten $I \cdot t^{1/2}$ und I_{ss} wird hier mit Hilfe der Gleichung 10 D exemplarisch für **4.3** ($c^0 = 0,21 \text{ mM}$) berechnet. Dafür wird der Mittelwert aus vier CA-Experimenten mit unterschiedlichen Pulslängen (Tab. 23, Methode B) bzw. der Mittelwert aus vier CV-UME-Experimenten mit unterschiedlichen ν (Tab. 24) verwendet. Sowohl A als auch r wurden zuvor in den Abschnitten 5.1.2 und 5.1.3 ermittelt und betragen $6,42 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ bzw. $4,95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

$$D = \left(\frac{i_{ss}}{i_{(t)} \cdot \sqrt{t}} \right)^2 \cdot \frac{A^2}{16 \cdot r^2 \cdot \pi}$$

$$D = \left(\frac{3,77 \cdot 10^{-10} \text{ A}}{3,26 \cdot 10^{-6} \text{ A} \sqrt{\text{s}}} \right)^2 \cdot \frac{(6,42 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2)^2}{16 \cdot (4,95 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 \cdot 3,14}$$

$$D = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot 411,71 \text{ cm}^2$$

$$D = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Mit dem erhaltenen D kann anschließend mit Hilfe der Gleichung 11 n ermittelt werden.

$$n = \frac{i_{ss}}{4 \cdot r \cdot F \cdot c^0 \cdot D}$$

$$n = \frac{3,77 \cdot 10^{-10} \text{ A}}{4 \cdot 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 96485,33 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}}$$

$$n = 2.10$$

Das für **4.3** ($c^0 = 0,21 \text{ mM}$) berechnete n liegt nahe einem Wert von 2,0 und bestätigt damit für diese Messung die Annahme eines Zwei-Elektronentransfers für das Signal A. Die Werte für n und D für **4.2 – 4.6** sind in der Tabelle 25 enthalten.

5.3.2.8 Simulation der Cyclovoltammogramme

Mit den jeweils berechneten D wurden unter Voraussetzung $n = 2$ für jedes Experiment Voltammogramme simuliert (Abb. 52), denn die für **4.2 – 4.6** ermittelten n liegen nahe einem Wert von 2,0 und bestätigen damit die Hypothese eines Zwei-Elektronentransfers (Tab. 25). Einen Anhaltspunkt für die Lage der $E_{0/+}^0$ und $E_{+/2+}^0$ bietet das \bar{E} (Tab. 25). Da weder die cyclischen Voltammogramme noch die differenziellen Pulsvoltammogramme eine Schulter oder Aufspaltung der Peakmaxima aufwiesen (Abb. 50), sollten die Potentiale der einzelnen Elektronentransfers nahe dem \bar{E} liegen. Die einzelnen, mittels CV ermittelten \bar{E} befinden sich dabei innerhalb der Standardabweichung der mittels DPV ermittelten Werte. Die $E_{0/+}^0$ - und $E_{+/2+}^0$ wurden so lange angepasst, bis die simulierten Voltammogramme gute Übereinstimmung mit den gemessenen Voltammogrammen für alle v und c^0 zeigten (Abb. 46 und 52).

Die $E_{0/+}^0$ von **4.2 – 4.6** sind annähernd identisch und weichen nur um wenige mV voneinander ab (Tab. 25.). Damit liegt das E^0 des ersten Oxidationsprozesses sehr nah am E^0 von **7**. Das E^0 des unsubstituierten **6** ist im Vergleich dazu um ca. 60 mV kleiner. Es ist möglich, dass der elektronenziehende Effekt der Amidogruppe, der zuvor bei der spektroskopischen Untersuchung der jeweiligen Präkursorliganden beobachtet wurde, die Oxidation von **4.2 – 4.6** und **7** erschwert. Denkbar ist auch eine sterische Hinderung der axialen Positionen der Komplexe oder eine durch Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Amidogruppe und dem Metallzentrum erzwungene Verzerrung der Struktur. Beide Effekte könnten die Lage der HOMO beeinflussen und damit die Formalpotentiale signifikant verändern.

Während die $E_{0/+}^0$ von **4.2** – **4.6** annähernd konstant sind, lässt sich für das $E_{+/2+}^0$ mit zunehmender Länge der Alkylkette des Linkers eine Tendenz zu negativeren Potentialen beobachten. Die daraus resultierenden ΔE^0 nehmen von 56 mV bei **4.2** nach 50 mV bei **4.6** ab. Die Aufspaltung der E^0 ist zwar gering, jedoch signifikant höher als der statistische Entropiewert von 35 mV, welcher bei dinuklearen Komplexen ohne Wechselwirkung erwartet wird, weshalb von einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ausgegangen werden kann. Die Abnahme des Wertes von ΔE^0 von **4.2** zu **4.6** deutet auf eine Schwächung der Wechselwirkung mit zunehmender Länge des Linkers hin. Dieser Effekt ist jedoch zu schwach ausgeprägt, als dass eine eindeutige Aussage möglich wäre. Zudem kann erwartet werden, dass bei zunehmender Länge des Linkers der hydrodynamische Radius ebenfalls zunimmt. [110], [111] Die damit verbundene Abnahme des D kann jedoch nicht beobachtet werden. D nimmt zwar von **4.2** nach **4.4** ab, bleibt jedoch von **4.4** nach **4.6** annähernd konstant (Tab. 25).

Für den Elektronentransferkoeffizienten $\alpha_{0/+}$ und $\alpha_{+/2+}$ wurde ein Wert von 0,5 eingesetzt. Durch den Übergang von dem reversiblen in den quasireversiblen Zustand bei $\nu > 0,5 \text{ Vs}^{-1}$ war es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransfers $k_{s(0/+)}$ und $k_{s(+/2+)}$ für **4.2** – **4.6** zu ermitteln, indem diese Werte für $0,5 \leq \nu \leq 2 \text{ Vs}^{-1}$ bis zu einer guten Übereinstimmung der gemessenen und simulierten I / E -Kurven für alle ν und c^0 angepasst wurden.

Tabelle 25: Ausgewählte elektrochemische Parameter von **4.2** – **4.6** in Elektrolyt I.^{a)}

	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
$\Delta E_p / \text{mV}^{\text{b)}$	77	80	72	73	73
$I_p^{\text{Red}} / I_p^{\text{Ox}}^{\text{c)}$	0,98	0,99	1,00	1,01	1,00
$\bar{E}_{(\text{CV})} / \text{V}^{\text{b)}$	-0,132 ± 0.003	-0,140 ± 0.003	-0,142 ± 0.003	-0,143 ± 0.004	-0,140 ± 0.005
$\bar{E}_{(\text{DPV})} / \text{V}^{\text{d)b)}$	-0,132 ± 0.004	-0,139 ± 0.003	-0,144 ± 0.004	-0,139 ± 0.003	-0,134 ± 0.005
$I \cdot t^{-1/2} / \mu\text{A s}^{-1/2}^{\text{e,f)}$	0,45	0,66	1,1	0,18	0,33
$I_{\text{ss}} / \text{nA}^{\text{e,g)}$	0,058	0,066	0,110	0,184	0,291
$D / 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}^{\text{h)}$	5,00 ± 0.19	4,52 ± 0.08	4,48 ± 0.23	4,50 ± 0.24	4,52 ± 0.14
$n^{\text{h)}$	2,00 ± 0.04	1,99 ± 0.05	2,05 ± 0.07	2,23 ± 0.17	2,07 ± 0.06
$E_{0/+}^0 / \text{V}^{\text{i)}$	-0,163	-0,165	-0,165	-0,161	-0,162
$E_{+/2+}^0 / \text{V}^{\text{i)}$	-0,107	-0,110	-0,110	-0,110	-0,112
$\Delta E^0 / \text{mV}^{\text{i)}$	56	55	55	51	50

a) Mittelwerte aus allen c^0 (für alle Methoden) und ν (für CV und CV-UME) oder Pulsdauer (für CA);

b) aus Voltammogrammen für die ein reversibler Elektronentransfer angenommen werden kann ($0,1 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$);

c) Mittelwerte für $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; d) korrigierte Peakmaxima aus den differentiellen Pulsvoltammogrammen;

e) $c^0_{(4.2)} = 0.030 \text{ mM}$, $c^0_{(4.3)} = 0.043 \text{ mM}$, $c^0_{(4.4)} = 0.058 \text{ mM}$, $c^0_{(4.5)} = 0.010 \text{ mM}$, $c^0_{(4.6)} = 0.020 \text{ mM}$;

f) aus CA ermittelte Daten für $0,1 \leq t \leq 3,5$;

g) aus CV-UME ermittelte Daten;

h) aus CA und CV-UME ermittelte D und n ;

i) aus den Simulationen ermittelte Parameter.

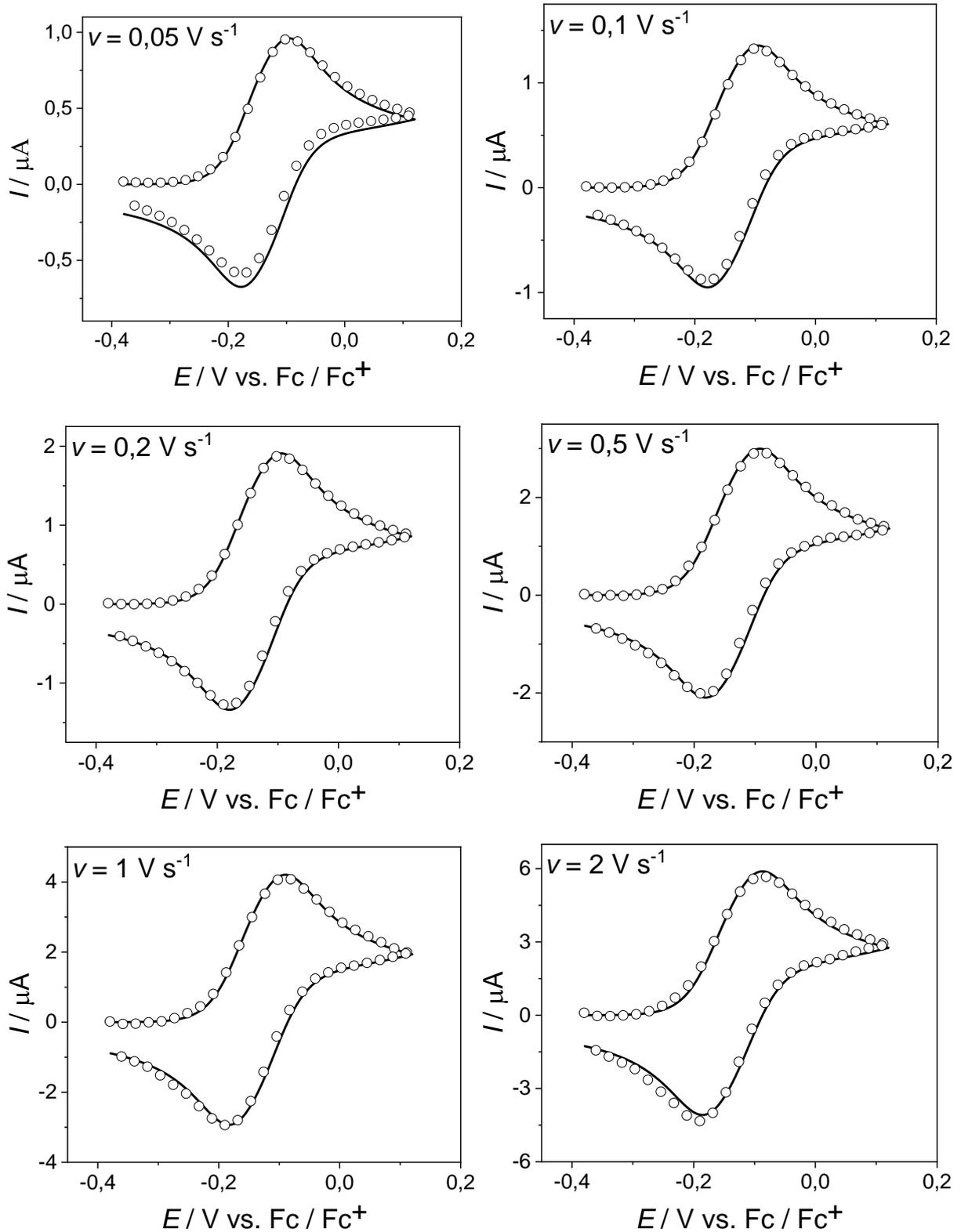


Abbildung 52: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **4.3** in Elektrolyt I; Formalpotentiale E^0 wie in Tabelle 25 sowie $c^0 = 0,066 \text{ mM}$, $k_{S(0/+)} = k_{S(+/2+)} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = \alpha_{(+/2+)} = 0,5$.

5.3.3 Elektrolyt II

5.3.3.1 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6

Die elektrochemische Charakterisierung von **4.2 – 4.6** mittels CV erfolgte in Elektrolyt II (MeCN / 0,01 M NBU₄[Al(pftb)₄]) unter gleichen Bedingungen wie zuvor in Elektrolyt I. Die Verwendung eines Leitsalzes mit einem schwach koordinierenden Anion wie [Al(pftb)₄]⁻ sollte, in Folge einer schwächeren Abschirmung der Ladung, die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren verstärken. Da dieser Effekt für die mononuklearen Komplexe nicht relevant ist, und aufgrund deren schlechter Löslichkeit in MeCN, wurde auf die Untersuchung von **6** und **7** in Elektrolyt II verzichtet. Der Verlauf der // *E*-Kurven von **4.3 – 4.6** ähnelt den in Elektrolyt I aufgenommenen Voltammogrammen (Abb. 53). Lediglich für **4.2** lässt sich eine Schulter im oxidativen wie auch reduktiven Teil der Kurven beobachten. Gleiches wurde in den differentiellen Pulsvoltammogrammen beobachtet, was auf eine stärkere Aufspaltung der Signale hindeutet.

Qualitativ lässt sich die Aufspaltung an den ΔE_p von **4.2 – 4.6** beobachten. Die Peakpotentialdifferenz liegt auch bei niedrigen ν bei über 100 mV und ist damit signifikant höher als die zuvor in Elektrolyt I beobachteten Werte (Tab. 30). Da die ΔE_p -Werte für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ vergleichsweise konstant bleiben, kann dennoch von einem elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer für $\nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ ausgegangen werden. Mit $I_p^{\text{Red}} / I_p^{\text{Ox}}$ nahe einem Wert von 1,0 ist auch die chemische Reversibilität für $0,05 \leq \nu \leq 1 \text{ V s}^{-1}$ für **4.2 – 4.6** gegeben.

Da der Wechsel des Leitsalzes offensichtlich keine Auswirkung auf die chemische sowie elektrochemische Reversibilität aller untersuchten Komplexe hat, wird die detaillierte Analyse des elektrochemischen Verhaltens für **4.2 – 4.6** erneut am Beispiel von **4.3** durchgeführt (Abb. 53). Für **4.2 – 4.6** werden die Daten der elektrochemischen Untersuchungen im Anhang (Abschnitt 9, Tab. 61 – Tab. 80) aufgeführt. Die Peakpotentialdifferenz von **4.3** ist für $\nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ höher als der theoretische Wert von 58 mV für einen Ein-Elektronentransfer [61], mit ca. 120 mV bei $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ aber auch deutlich höher als die in Elektrolyt I gemessenen Werte. Dies deutet auf eine stärkere Separation der beiden Elektronentransferschritte. Der Wert von ΔE_p bleibt jedoch für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ annähernd konstant, was für einen diffusionskontrollierten Elektronentransfer spricht, und nimmt anschließend moderat zu (Tab. 26). Auch die I_p^{Norm} -Werte sind unabhängig von c^0 und nehmen mit $\nu^{1/2}$ für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ linear zu (Tab. 27). Ab $\nu > 0,5 \text{ V s}^{-1}$ nimmt der konzentrationsnormierte Peakstrom jedoch überproportional zu, was sich insbesondere an der Auftragung des konzentrationsnormierten I_p^{Ox} gegen $\nu^{1/2}$ bemerkbar macht (Abb. 54). Bei dem Übergang vom elektrochemisch reversiblen in ein quasireversibles System, weichen diese Werte von der Regressionsgeraden in der Regel nach unten ab. In Abbildung 54 lässt sich jedoch das Gegenteil beobachten. Dies ist ein deutliches

Zeichen für den zunehmenden Einfluss der Adsorption. Durch eine Politur der Elektrode vor dem Experiment und nach jeder Änderung der Konzentration, konnte dieser Effekt jedoch verringert werden, was sich auch im $I_p^{\text{Red}} / I_p^{\text{Ox}}$ widerspiegelt. Das Peakstrom-verhältnis liegt für $\nu > 0,1 \text{ V s}^{-1}$ nahe einem Wert von 1,0 (Tab. 28). Nur für $\nu \leq 0,1 \text{ V s}^{-1}$ lässt sich eine Abweichung von mehr als 5 % beobachten. Bei $\nu \leq 0,1 \text{ V s}^{-1}$ machen sich die Kanten-diffusion und möglicherweise die Konvektion bemerkbar. [102] Aufgrund der vorangegangenen Diskussion muss erneut von zwei separaten Ein-Elektronentransfer-schritten mit einem geringen ΔE^0 ausgegangen werden. Daher wurde zunächst nur \bar{E} bestimmt (Tab. 29). Dieses liegt bei $-0,143 \pm 0,002 \text{ V}$ und ist für alle ν und c^0 annähernd konstant. Das mittels CV ermittelte \bar{E} wurde anhand der DPV bestätigt ($\bar{E}_{0(\text{DPV})} = -0,142 \pm 0,002 \text{ V}$).

Wie in Elektrolyt I kann hier für **4.2 – 4.6** von einem EE-Mechanismus ausgegangen werden. Und tatsächlich zeigen Simulationen mit den in Elektrolyt I ermittelten D - und k_s -Werten für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Voltammogrammen (Abb. 53, 55). Für $\nu \geq 1 \text{ V s}^{-1}$ macht sich der Adsorptionseffekt erneut bemerkbar. Dem durch die Diffusion aufrecht erhaltene Strom überlagert sich ein Strom, der mit adsorbierten Teilchen in Zusammenhang steht. Dadurch ist der Strom der gemessenen Voltammogramme höher als der mit c^0 simulierten I/E -Kurven. Die Diskrepanz zwischen den gemessenen und simulierten Reduktionspeaks bei $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ ist erneut eine Folge der Diffusion des Substrats weg von der Elektrode, was zuvor bei der Diskussion der $I_p^{\text{Red}} / I_p^{\text{Ox}}$ -Werte beobachtet wurde. Die Änderung des Leitsalzes hat damit keinen signifikanten Einfluss auf die D - und k_s -Werte.

Die Bestimmung der Formalpotentiale der einzelnen Elektronentransferschritte erfolgte erneut durch das Anpassen der $E_{0/+}^0$ - und $E_{+/2+}^0$ -Werte, bis die simulierten I/E -Kurven eine möglichst gute Übereinstimmung mit den gemessenen Voltammogrammen für alle ν und c^0 aufwiesen. Im Vergleich zum Elektrolyt I zeigen $E_{0/+}^0$ -Werte eine schwache Verschiebung zu negativeren Potentialen. Für $E_{+/2+}^0$ von **4.2** kann eine Verschiebung zu weniger negativen Potentialen beobachtet werden. Damit wird für **4.2** die intensivste Aufspaltung der Formalpotentiale beobachtet. Diese nimmt von **4.2** (84 mV) zu **4.3** (69 mV) zu **4.4** (65 mV) ab und bleibt anschließend konstant für **4.5** und **4.6** mit je 63 mV. Der Einfluss der Linkerlänge auf ΔE^0 ist in Elektrolyt II stärker ausgeprägt als in Elektrolyt I. Da die Wechselwirkung vergleichsweise schwach ist, bleibt die Abhängigkeit des ΔE^0 von m allerdings eine Hypothese. Eindeutig ist dagegen der Einfluss des Elektrolytwechsels auf die Aufspaltung der E^0 , was vermutlich auf die Fähigkeit des Leitsalzes zur Ionenpaarbildung zurückzuführen ist. [97], [98], [112] Das $E_{0/+}^0$ bleibt annähernd konstant, womit der Effekt der Ionenpaarbildung für den ersten Elektronentransfer vernachlässigbar ist. Aufgrund der schlechteren Abschirmung der Ladung am ersten Metallzentrum durch das $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Anion im Vergleich zum $[\text{PF}_6]^-$ erfolgt die

Oxidation des zweiten Metallzentrums bei deutlich höherem E_{+2+}^0 . Dies äußert sich in einer Verschiebung des E_{+2+}^0 von **4.2** zu **4.6** von ca. 30 mV sowie einer Zunahme der ΔE^0 -Werte der jeweiligen Komplexe von Elektrolyt I zu Elektrolyt II.

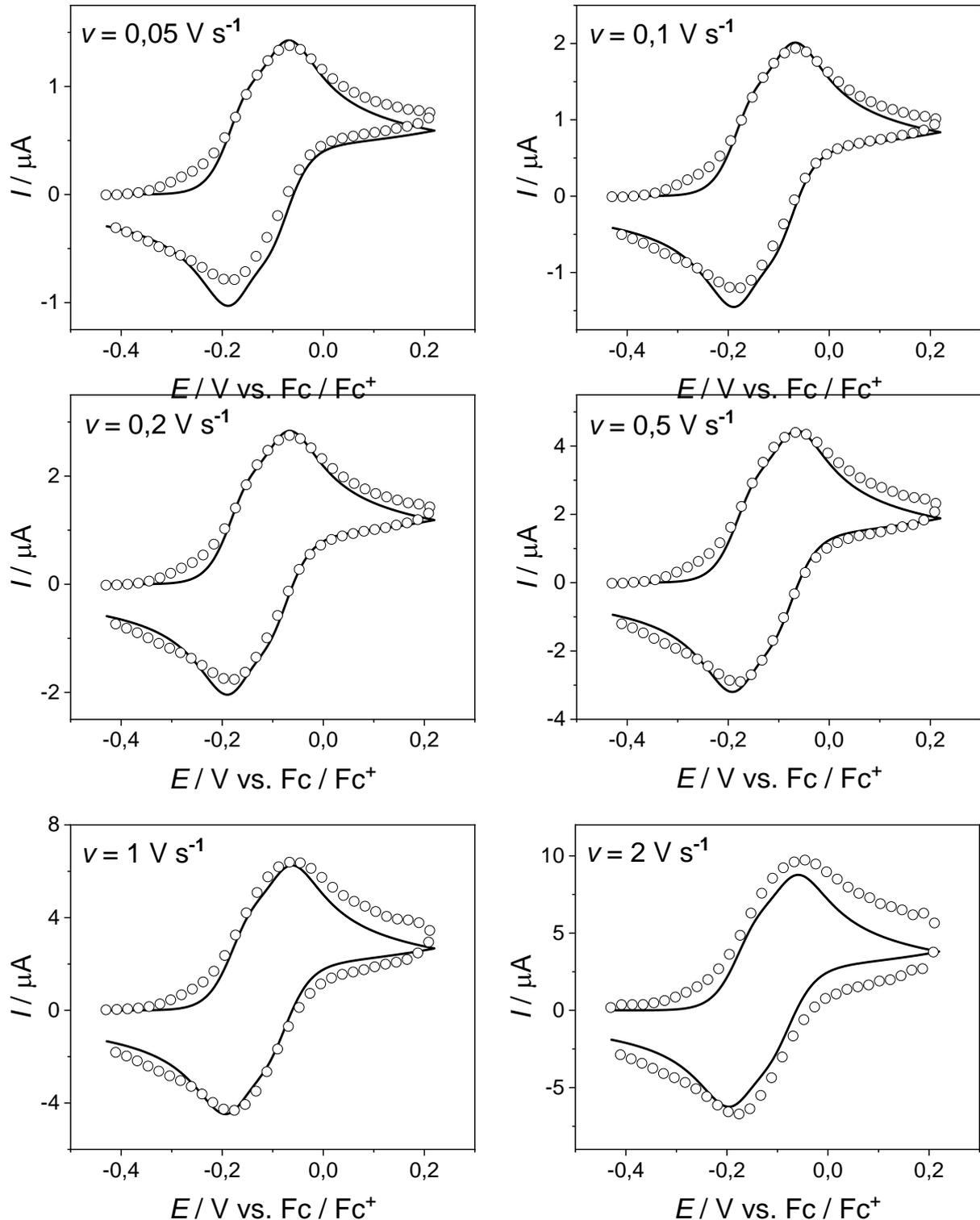


Abbildung 53: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **4.3** in Elektrolyt II; $c^0 = 0,10 \text{ mM}$, $k_{\text{S}(0/+)} = k_{\text{S}(+/2+)} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = \alpha_{(+/2+)} = 0,5$.

Tabelle 26: $\Delta E_p / V$ von 4.2 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	0,122	0,119	0,124	0,123	0,116
0,1	0,123	0,120	0,124	0,119	0,118
0,2	0,124	0,123	0,124	0,118	0,119
0,5	0,127	0,129	0,131	0,121	0,120
1	0,133	0,134	0,138	0,126	0,123
2	0,138	0,139	0,134	0,124	0,129

Tabelle 27: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von 4.2 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	1,86	1,79	1,97	1,89	1,92
0,1	1,88	1,78	1,97	1,91	1,91
0,2	2,00	1,80	2,00	1,92	1,92
0,5	2,03	1,85	2,05	1,94	1,94
1	2,05	1,98	2,14	2,00	2,00
2	2,08	2,27	2,32	2,09	2,15

Tabelle 28: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von 4.2 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	0,87	0,91	0,88	0,94	0,92
0,1	0,91	0,95	0,93	0,96	0,96
0,2	0,92	0,98	0,95	0,97	0,97
0,5	0,94	1,00	0,96	0,98	0,99
1	0,98	1,02	0,98	0,99	1,01
2	1,04	1,05	1,05	1,04	1,02

Tabelle 29: \bar{E} / V von 4.2 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	-0,141	-0,144	-0,142	-0,141	-0,142
0,1	-0,140	-0,145	-0,143	-0,145	-0,144
0,2	-0,141	-0,146	-0,144	-0,146	-0,142
0,5	-0,139	-0,146	-0,143	-0,146	-0,142
1	-0,139	-0,145	-0,143	-0,145	-0,141
2	-0,141	-0,145	-0,144	-0,145	-0,145

$\bar{E} = 0,143 \pm 0,002$

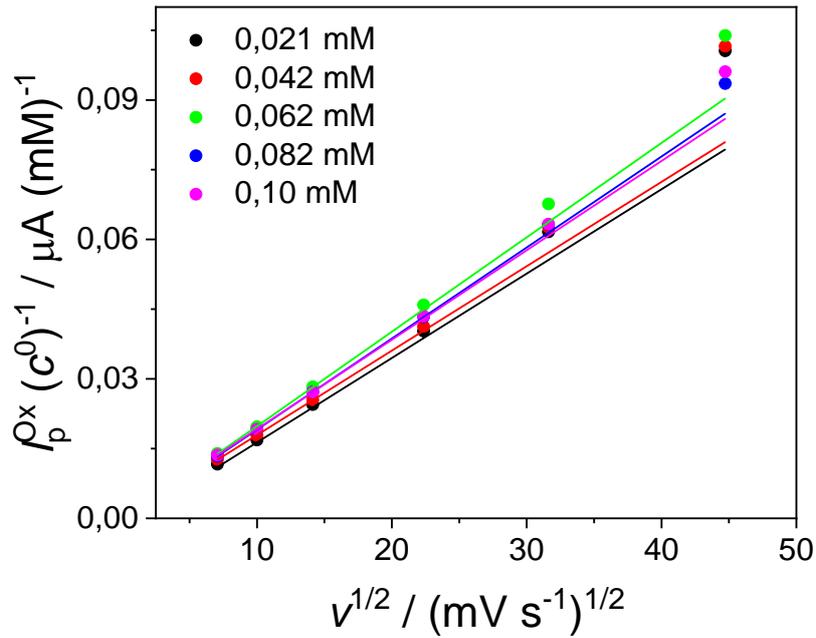


Abbildung 54: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten i_p^{Ox} von 4.2 von $v^{1/2}$ in Elektrolyt II.

Tabelle 30: Ausgewählte elektrochemische Parameter von 4.2 – 4.6 in Elektrolyt II^{a)}.

	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
$\Delta E_p / \text{mV}^b)$	116	105	94	90	90
$i_p^{\text{Red}} / i_p^{\text{Ox}}^c)$	0,97	1,05	1,03	1,02	1,03
$\bar{E}_{(CV)} / \text{V}^b)$	$-0,131 \pm 0,006$	$-0,146 \pm 0,004$	$-0,145 \pm 0,002$	$-0,146 \pm 0,004$	$-0,145 \pm 0,005$
$\bar{E}_{(DPV)} / \text{V}^d)$	$-0,143 \pm 0,004$	$-0,154 \pm 0,003$	$-0,147 \pm 0,001$	$-0,148 \pm 0,004$	$-0,147 \pm 0,005$
$E_{0/+}^0 / \text{V}^e)$	-0,170	-0,175	-0,180	-0,178	-0,175
$E_{+/2+}^0 / \text{V}^e)$	-0,086	-0,106	-0,115	-0,115	-0,112
$\Delta E^0 / \text{mV}^e)$	84	69	65	63	63

^{a)} Mittelwerte aus allen c^0 und v (für CV);

^{b)} aus Voltammogrammen für die ein reversibler Elektronentransfer angenommen werden kann ($0,1 \leq v \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$);

^{c)} Mittelwerte für $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$;

^{d)} korrigierte Peakmaxima aus den differentiellen Pulsvoltammogrammen;

^{e)} aus den Simulationen ermittelte Parameter.

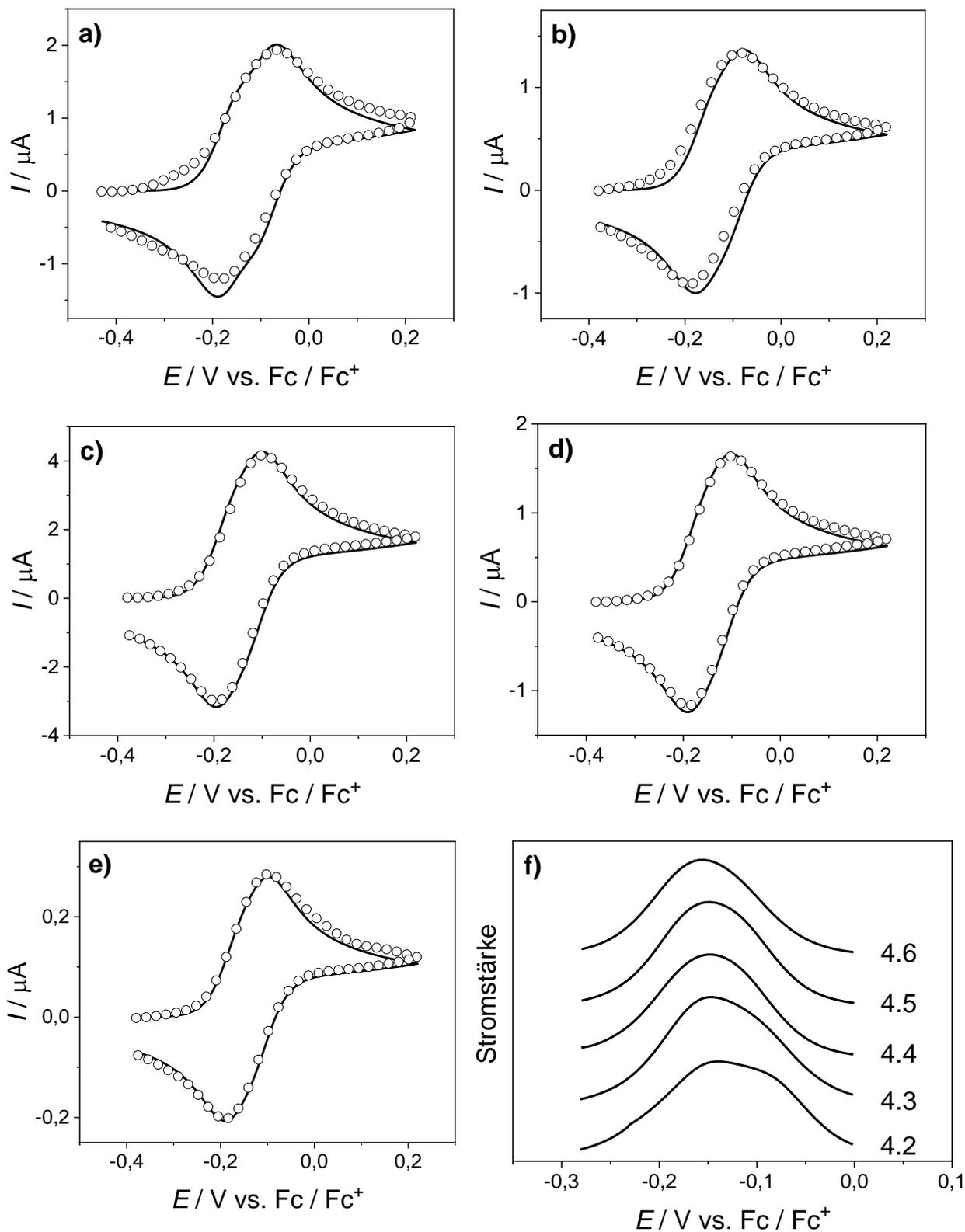


Abbildung 55: Voltammogramme von **4.2** – **4.6** in Elektrolyt II; experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Cyclovoltammogramme von **4.2** (a, $c^0 = 0,10 \text{ mM}$), **4.3** (b, $c^0 = 0,069 \text{ mM}$), **4.4** (c, $c^0 = 0,17 \text{ mM}$), **4.5** (d, $c^0 = 0,079 \text{ mM}$), **4.6** (e, $c^0 = 0,012 \text{ mM}$), $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $k_{\text{S}(0/+)} = k_{\text{S}(+/2+)} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = \alpha_{(+/2+)}$ = 0,5; f) konzentrationsnormierte differentielle Pulsvoltammogramme von **4.2** – **4.6**.

5.3.4 Elektrolyt III

Neben dem zuvor beschriebenen Einfluss des Leitsalzes wird nun die Wechselwirkung der Komplexe mit dem Lösungsmittel untersucht. Von dem in Elektrolyt III (DCM / 0,1 M NBu₄PF₆) verwendeten DCM mit seiner niedrigen Donorzahl und Polarität wird erwartet, die Ladung des Oxidationsprodukts schlechter abzuschirmen und damit ΔE^0 der dinuklearen Komplexe gegenüber den Elektrolyten mit MeCN als Lösungsmittel zu erhöhen. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf dinukleare Komplexe **4.2** – **4.6** besser verstehen zu können, wird in Analogie zum Elektrolyt I die Analyse der mononuklearen Komplexe **6** und **7** diskutiert. Da **6** und **7** in DCM deutlich besser löslich sind, war auch eine quantitative Auswertung möglich. Die Adsorption, welche in den Elektrolyten I und II bereits beobachtet wurde, trat in Elektrolyt III verstärkt auf. Der Effekt konnte aber erneut durch Politur der Elektrode vor dem Experiment und nach jeder Konzentrationsänderung soweit vermindert werden, dass eine Auswertung der Daten möglich ist.

5.3.4.1 Elektrochemische Charakterisierung von **6**

Die I / E -Kurven von **6** weisen in Elektrolyt III den für CV mit einem chemisch und elektrochemisch reversiblen Ein-Elektronentransfer charakteristischen Kurvenverlauf auf (Abb. 56). Die ΔE_p -Werte liegen für $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ bei ca. 78 mV und sind damit vergleichbar mit den in Elektrolyt I gemessenen Werten. Die Werte sind für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ annähernd konstant und nehmen mit $\nu \geq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ geringfügig zu, was für einen langsamen Übergang vom einem elektrochemisch reversiblen in einen quasireversiblen Elektronentransfer spricht (Tab. 31). Dieser Übergang lässt sich zudem an der Auftragung des konzentrationsnormierten i_p^{Ox} gegen $\nu^{1/2}$ beobachten (Abb. 57). So liegen die aufgetragenen Werte bei $\nu = 2 \text{ V s}^{-1}$ nur geringfügig unterhalb der Regressionsgeraden, welche einen elektrochemisch reversiblen Prozess beschreiben. Die Werte für i_p^{Norm} sind annähernd unabhängig von c^0 und ν (Tab. 33). Nur für die geringste Konzentration ($c^0 = 0,029 \text{ mM}$) fallen die Werte etwas niedriger aus, was auf Ungenauigkeiten bei der Zugabe des Substrats zurückgeführt werden kann. $i_p^{\text{Red}} / i_p^{\text{Ox}}$ liegt für alle ν nahe dem Wert von 1,0, womit die Oxidationsprodukte im Zeitfenster des Experiments chemisch stabil sind (Tab. 17) und der Effekt der Adsorption durch die Politur der Elektrode vernachlässigbar klein ist.

Das gemittelte Formalpotential von $0,116 \pm 0,002 \text{ V}$ (Tab. 34) wurde für $0,05 \leq \nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ ermittelt, da bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten von einem chemisch- und elektrochemisch reversiblen System ausgegangen werden kann, und mit Hilfe der differentiellen Pulsvoltammetrie ($E_{\text{DPV}}^0 = 0,114 \pm 0,001 \text{ V}$) bestätigt. Aus vier voneinander unabhängigen Messreihen wurde ein Formalpotential von $0,116 \pm 0,005 \text{ V}$ berechnet ($E_{\text{DPV}}^0 = 0,112 \pm 0,003 \text{ V}$).

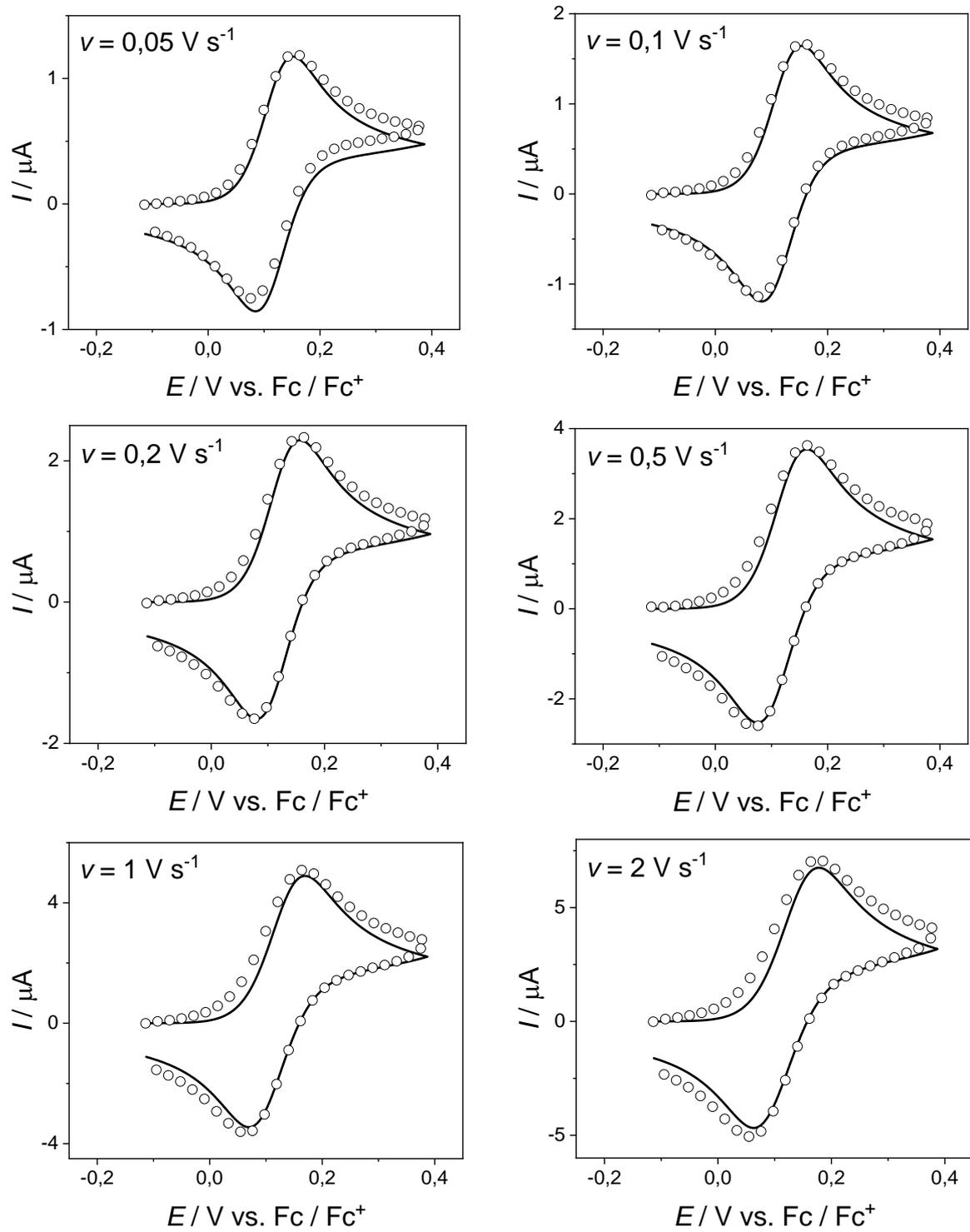


Abbildung 56: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **6** in Elektrolyt III; $c^0 = 0,11 \text{ mM}$, $k_s = 0,02 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = 0,5$.

Tabelle 31: $\Delta E_p / V$ von **6** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,029	0,057	0,084	0,11	0,14
0,05	0,070	0,075	0,078	0,074	0,076
0,1	0,072	0,078	0,080	0,077	0,078
0,2	0,074	0,081	0,083	0,082	0,082
0,5	0,078	0,089	0,095	0,092	0,093
1	0,089	0,099	0,098	0,100	0,097
2	0,099	0,105	0,107	0,111	0,109

Tabelle 32: I_p^{Red} / I_p^{Ox} von **6** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,029	0,057	0,084	0,11	0,14
0,05	0,94	0,95	0,93	0,96	0,96
0,1	0,97	1,00	0,97	1,01	1,00
0,2	0,98	1,01	0,99	1,03	1,01
0,5	1,02	1,04	1,01	1,05	1,03
1	0,99	1,04	1,00	1,06	1,03
2	0,99	1,06	1,01	1,07	1,04

Tabelle 33: $I_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **6** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,029	0,057	0,084	0,11	0,14
0,05	1,40	1,50	1,50	1,54	1,53
0,1	1,38	1,48	1,48	1,52	1,51
0,2	1,36	1,48	1,46	1,51	1,49
0,5	1,33	1,46	1,42	1,48	1,46
1	1,33	1,46	1,42	1,47	1,45
2	1,27	1,38	1,36	1,44	1,42

Tabelle 34: E^0 / V von **6** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,029	0,057	0,084	0,11	0,14
0,05	0,115	0,120	0,119	0,115	0,116
0,1	0,114	0,119	0,118	0,116	0,115
0,2	0,112	0,119	0,119	0,116	0,116
0,5	0,113	0,119	0,114	0,116	0,115
1	0,111	0,119	0,119	0,116	0,116
2	0,109	0,120	0,121	0,116	0,116

Ø 0,116 ± 0,003 (für $v \leq 2 V s^{-1}$)

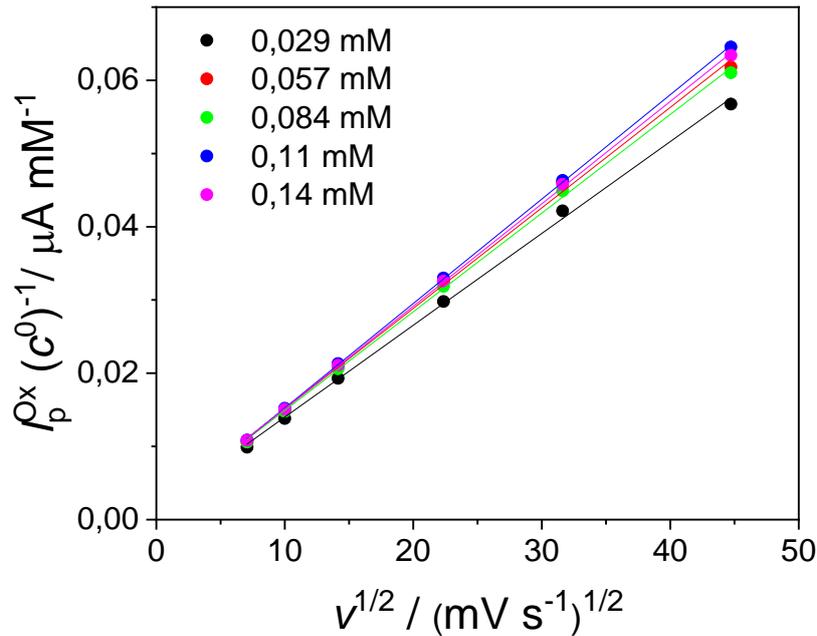


Abbildung 57: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten i_p^{ox} von **6** von $v^{1/2}$ in Elektrolyt III.

Gegenüber den Messungen in MeCN ($E^0 = -0,198 \pm 0,001$ V) ist das Formalpotential in Elektrolyt III um mehr als 300 mV erhöht und gegenüber dem in DMF gemessenem Wert ($E^0 = -0,439$ V) [45] sogar um mehr als um 550 mV. Die Verschiebung des Formalpotentials ist vermutlich auf die Koordination des Lösungsmittels an den axialen Positionen des Komplexes zurückzuführen. Mit zunehmender Donorstärke des Lösungsmittels wird die oxidierte Spezies besser stabilisiert, wodurch das erforderliche Oxidationspotential verringert wird. Auch wenn die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem elektronenärmeren Co(III)-Metallzentrum stärker sein sollte, darf die Interaktion mit der Co(II)-Spezies nicht vernachlässigt werden und wurde bereits in der Literatur beschrieben. [113]

Da **6** in DCM gut löslich ist, konnten mit der in Abschnitt 5.2.1.4 beschriebenen Methode *D* und *n* unabhängig voneinander ermittelt werden. Aus drei Messreihen mit jeweils fünf Konzentrationen wurde ein mittlerer Wert von $(8,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Zu der hohen Standardabweichung kommt es vermutlich durch den zuvor beschriebenen Adsorptionseffekt. Da die Experimente an der UME in einem zeitlich deutlich längeren Rahmen erfolgen, ist dieser Effekt hier deutlich stärker ausgeprägt. Trotz der hohen Abweichung zeigen die mit den ermittelten E^0 und *D* simulierten // *E*-Kurven eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Voltammogrammen für alle v und c^0 (Abb. 56). Mit $n = 1,05 \pm 0,03$ wird auch die Hypothese eines Ein-Elektronentransfers bestätigt. Die Geschwindigkeitskonstante k_s wurde erneut durch Simulation der Voltammogramme für $v > 0,5 \text{ V s}^{-1}$ bestimmt und beträgt $0,02 \text{ cm s}^{-1}$.

5.3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung von 7

Das elektrochemische Verhalten von **7** in Elektrolyt III ist in vielerlei Hinsicht vergleichbar mit dem zuvor beschriebenen Verhalten von **6** (Abb. 58). So liegen ΔE_p -Werte für $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ im Mittel bei ca. 76 mV, was auf einen Ein-Elektronentransfer hindeutet. Bis $v \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ sind die Werte annähernd konstant und nehmen anschließend moderat zu (Tab. 35). Der Elektronentransfer bleibt jedoch reversibel. Die Zunahme der ΔE_p -Werte mit zunehmender Konzentration bei $v = 2 \text{ V s}^{-1}$ ist dagegen ein Zeichen für eine unzureichende IR -Drop-Kompensation. Das $I_p^{\text{Red}} / I_p^{\text{Ox}}$ liegt für alle $v > 0,05 \text{ V s}^{-1}$ nahe dem Wert von 1,0, womit die chemische Stabilität der Oxidationsprodukte im Zeitfenster des Experiments gegeben ist (Tab. 36). I_p^{Norm} ist annähernd unabhängig von c^0 und v (Tab. 37) und die Auftragung des konzentrationsnormierten I_p^{Ox} gegen $v^{1/2}$ weist deutlich eine lineare Abhängigkeit auf und bestätigt damit die Annahme eines elektrochemisch reversiblen Elektronentransfers für $0,05 \leq v \leq 2 \text{ V s}^{-1}$ (Abb. 59).

Das ermittelte E^0 wurde aus fünf unterschiedlichen Konzentrationen anhand aller verwendeter v ermittelt und beträgt $0,017 \pm 0,001 \text{ V}$ (Tab. 38). Aus drei unabhängigen Messreihen wurde ebenfalls ein Wert $0,017 \pm 0,001 \text{ V}$ erhalten und mittels DPV bestätigt ($E_{\text{DPV}}^0 = 0,017 \pm 0,002 \text{ V}$). Auffällig ist, dass die Oxidation von **7** gegenüber von **6** in Elektrolyt III bei einem drastisch niedrigeren Potential erfolgt. Während in Elektrolyt I die Oxidation von **7** ($E_7^0 = -0,157 \text{ V}$) bei einem weniger negativem Potential als **6** ($E_6^0 = -0,198 \text{ V}$) erfolgte, ist das Formalpotential durch den Lösungsmittelwechsel gegenüber **6** um ca. 100 mV verringert. Es ist möglich, dass durch die Koordination der Amidogruppe des Linkers die Elektronendichte am Metall erhöht und das Oxidationsprodukt dadurch stabilisiert wird. Die Annahme der Wechselwirkung zwischen der Amidogruppe und dem Cobalt wurde bereits in der Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften von **6** in Abschnitt 4.4 gemacht und wird durch die elektrochemische Untersuchung gestützt. Da keine Konzentrationsabhängigkeit des E^0 beobachtet werden konnte, ist es nahe-liegend, dass die Koordination an eine der axialen Positionen intramolekular erfolgt und nicht unter Bildung eines Dimers. Die Unabhängigkeit des E^0 von v deutet zudem darauf hin, dass die Amidogruppe entweder bereits an die Co(II)-Spezies koordiniert vorliegt oder die Koordination so schnell erfolgt, dass keine Veränderung des I_p^{Ox} oder E_p^{Ox} beobachtet werden konnte.

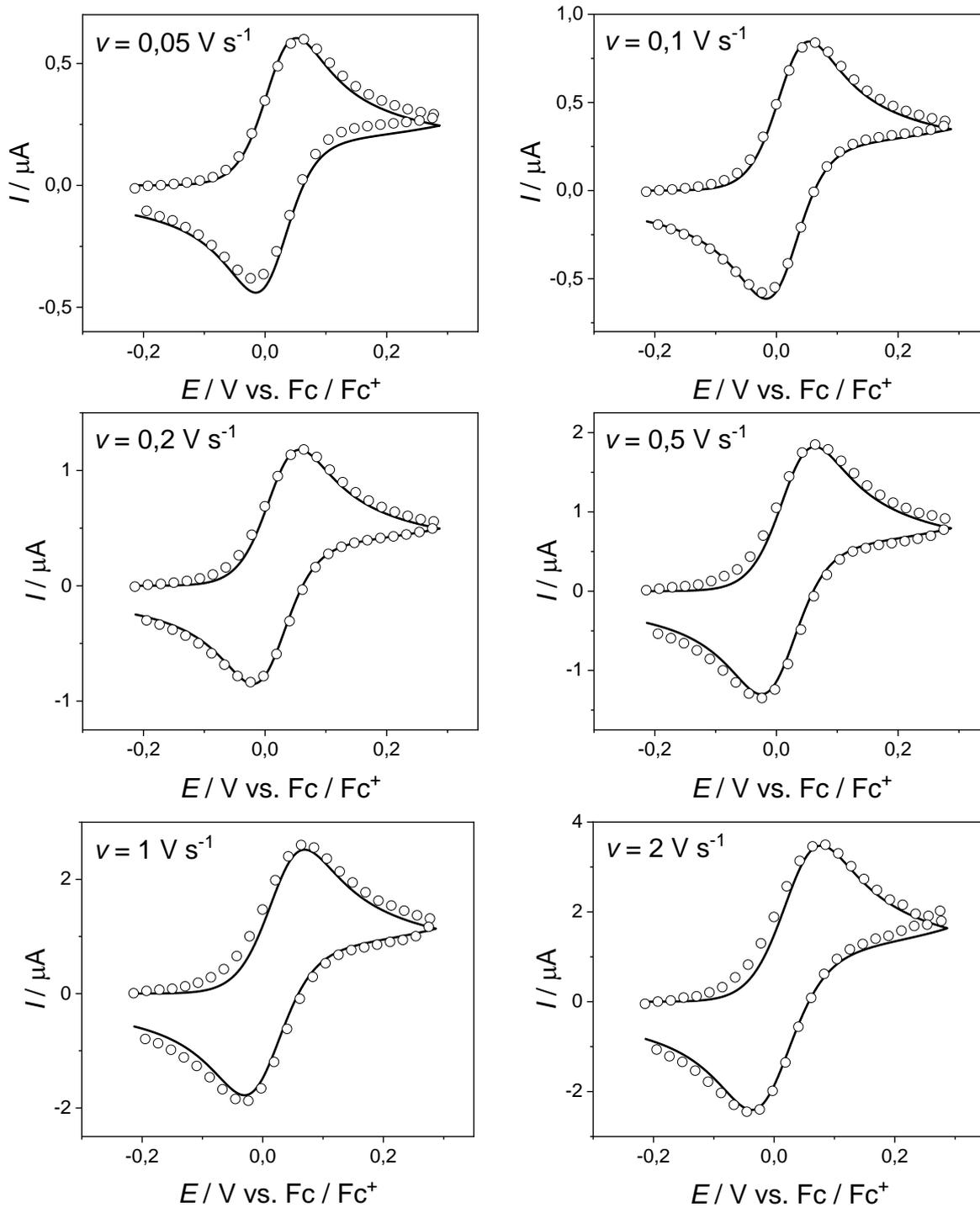


Abbildung 58: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **7** in Elektrolyt III; $c^0 = 0,069 \text{ mM}$, $k_s = 0,02 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = 0,5$.

Tabelle 35: $\Delta E_p / V$ von **7** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,069	0,20	0,33	0,46	0,59
0,05	0,074	0,075	0,073	0,075	0,075
0,1	0,075	0,075	0,076	0,075	0,076
0,2	0,077	0,074	0,076	0,078	0,079
0,5	0,078	0,074	0,079	0,082	0,084
1	0,081	0,080	0,082	0,087	0,088
2	0,086	0,087	0,093	0,095	0,097

Tabelle 36: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von **7** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,069	0,20	0,33	0,46	0,59
0,05	0,88	0,88	0,87	0,87	0,88
0,1	0,95	0,93	0,95	0,97	0,96
0,2	0,95	0,95	0,98	0,99	1,00
0,5	0,99	1,00	0,94	1,00	1,00
1	1,01	1,02	1,01	1,00	1,01
2	1,02	1,03	1,01	1,01	1,02

Tabelle 37: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **7** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,069	0,20	0,33	0,46	0,59
0,05	0,96	0,94	0,92	0,95	0,98
0,1	0,94	0,97	0,85	0,94	1,02
0,2	0,98	1,01	0,84	0,93	1,03
0,5	0,94	1,03	0,83	0,92	1,06
1	0,91	1,05	0,88	0,92	1,04
2	0,90	1,09	1,01	1,01	1,06

Tabelle 38: E^0 / V von **7** in Elektrolyt III.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,069	0,20	0,33	0,46	0,59
0,05	0,016	0,016	0,016	0,016	0,017
0,1	0,015	0,016	0,017	0,015	0,016
0,2	0,017	0,016	0,017	0,016	0,016
0,5	0,018	0,016	0,018	0,019	0,017
1	0,017	0,018	0,019	0,017	0,018
2	0,018	0,018	0,020	0,019	0,018

$\emptyset 0,017 \pm 0,001$

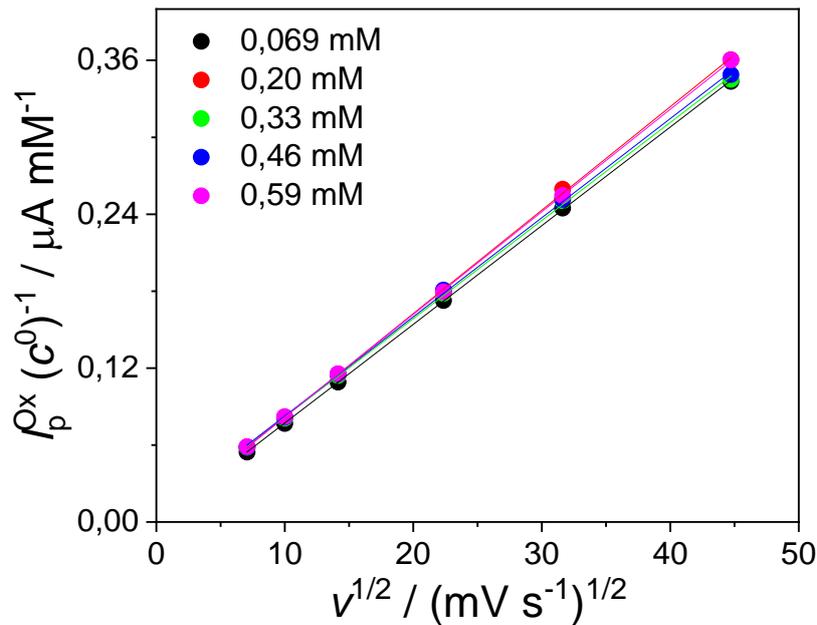


Abbildung 59: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten i_p^{ox} von $v^{1/2}$ in Elektrolyt III.

Bei dem Versuch, die Elektronenstöchiometrie zu überprüfen und den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, wurde bei den mit der Ultramikroelektrode aufgenommenen Voltammogrammen ein annähernd linearer Anstieg des Stroms beobachtet, so dass weder I_{ss} noch I_{WP} ermittelt werden konnten. Weder Messungen mit kleineren Konzentrationen, noch die Verminderung der Spannungsvorschubgeschwindigkeit führten zur Bildung eines stationären Stroms im Grenzstrombereich. Auch die Vergrößerung des Potentialfensters bis zum Signal B führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Eine mögliche Ursache könnte ein langsamer Elektronentransfer sein, der dazu führt, dass der I_{ss} sich nur langsam einstellt [63], [104]. Dies scheint der zuvor gemachten Beobachtung zu widersprechen. Denn auch bei $v = 2 \text{ V s}^{-1}$ wurde aufgrund der vergleichsweise niedrigen ΔE_p -Werte (Tab. 35) sowie bei der Auftragung des konzentrationsnormierten Stroms gegen $v^{1/2}$ (Abb. 59) ein elektrochemisch reversibler Elektronentransfer beobachtet, was für eine relativ schnelle Elektronenreaktion spricht. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Voltammogramme an einer GC-Elektrode aufgenommen wurden, während für CV-UME eine Platin-Ultramikroelektrode verwendet wurde. Das Material der Elektrode kann einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit des Ladungstransfers haben.

Daher wurde in diesem Fall D mit Hilfe der Cottrell-Gleichung (Gl. 7) aus den Chronoamperogrammen unter der Annahme eines Ein-Elektronentransfers ermittelt und beträgt $5,64 \pm 0,49 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die mit diesem D simulierten I/E -Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Voltammogrammen (Abb. 58).

5.3.4.3 Elektrochemische Charakterisierung von 4.2 – 4.6

Die Separation der einzelner Elektronentransferschritte, die sich in Elektrolyt II bei **4.2** in Form einer Signalschulter äußerte, ist in Elektrolyt III für alle dinuklearen Komplexe deutlich stärker ausgeprägt und führt für **4.3** sogar zu einer vollständigen Trennung der Peakpaare. Noch deutlicher fällt die Separation in differentiellen Pulsvoltammogrammen aus (Abb. 60). Die nur noch partielle Überlappung des ersten und zweiten Redox-Vorgangs macht eine direkte quantitative Analyse der cyclischen Voltammogramme unmöglich.

Bei dem Versuch durch eine kombinierte Analyse der CV-UME- und CA-Daten D und n unabhängig voneinander zu ermitteln, wurde der gleiche Effekt wie zuvor bei **7** beobachtet. Im Grenzstrombereich stellte sich bei keinem der dinuklearen Komplexe ein konstanter Stromfluss ein. Da für **4.2 – 4.6** aufgrund der Aufspaltung der Signale sowohl in cyclischen Voltammogrammen wie auch in differentiellen Pulsvoltammogrammen von einem Zwei-Elektronentransfer ausgegangen werden kann, wurde D aus den CA-Daten über die Cottrell-Gleichung unter der Annahme $n = 2$ ermittelt (Tab. 39). Die Diffusionskoeffizienten der dinuklearen Komplexe sind etwa um den Faktor zwei kleiner als D des monomolekularen **6**, geringfügig kleiner als D von **7** und nehmen mit Ausnahme von **4.3** mit zunehmender Linkerlänge ab. Die Abnahme des D ist vermutlich auf die Zunahme des hydrodynamischen Radius zurückzuführen. Eine genaue Aussage ist ohne die genaue Kenntnis der Struktur der Komplexe in der Lösung sowie wegen der hohen Standardabweichung der ermittelten Diffusionskoeffizienten jedoch nicht möglich. Ein Vergleich der D -Werte von **4.2 – 4.6** in den Elektrolyten I und III zeigt, dass die Diffusion in Elektrolyt I schneller erfolgt. Dies steht im Einklang mit der höheren dynamischen Viskosität des DCM ($\eta_{(\text{MeCN})} = 0,369 \text{ mPa s}^{-1}$; $\eta_{(\text{DCM})} = 0,413 \text{ mPa s}^{-1}$). [99]

Erneut wurden mit den ermittelten D -Werten die // E -Kurven von **4.2 – 4.6** simuliert und die E^0 sowie k_s -Werte der beiden Redoxvorgänge jeweils so lange angepasst, bis eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Voltammogrammen erreicht wurde. Für $\alpha_{0/+}$ und $\alpha_{+/2+}$ wurde jeweils ein Wert von 0,5 eingesetzt, da damit in den Elektrolyten I und II gute Ergebnisse erzielt wurden. Während die simulierten // E -Kurven für den ersten Elektronentransfer annähernd deckungsgleich mit den experimentell erhaltenen Voltammogrammen waren, konnte das Peakpaar des zweiten Elektronentransfer nur schlecht mit den verwendeten k_s - und α -Werten reproduziert werden (Abb. 60). Eine einfache Erklärung dafür wäre eine Folgereaktion (ECE-Mechanismus). Wenn das Oxidationsprodukt des ersten Elektronentransfers nicht stabil ist und sich zersetzt oder eine andere Reaktion angeht, würde dies dazu führen, dass für den zweiten Elektronentransfer nicht die gleiche Menge an Substrat zur Verfügung steht wie für den ersten. Der Peakstrom der zweiten Redox-Reaktion wäre damit ebenfalls geringer. In einem solchen Fall würde man jedoch erwarten, dass mit steigendem v

der Peakstrom ebenfalls zunimmt, sofern die elektrochemischen Vorgänge schneller erfolgen als die mögliche chemische Reaktion. Der Oxidationsstrom des zweiten Peaks nimmt mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit aber sogar ab, was dafür spricht, dass es sich nicht um eine chemische Folgereaktion nach dem ersten Elektronentransfer handelt.

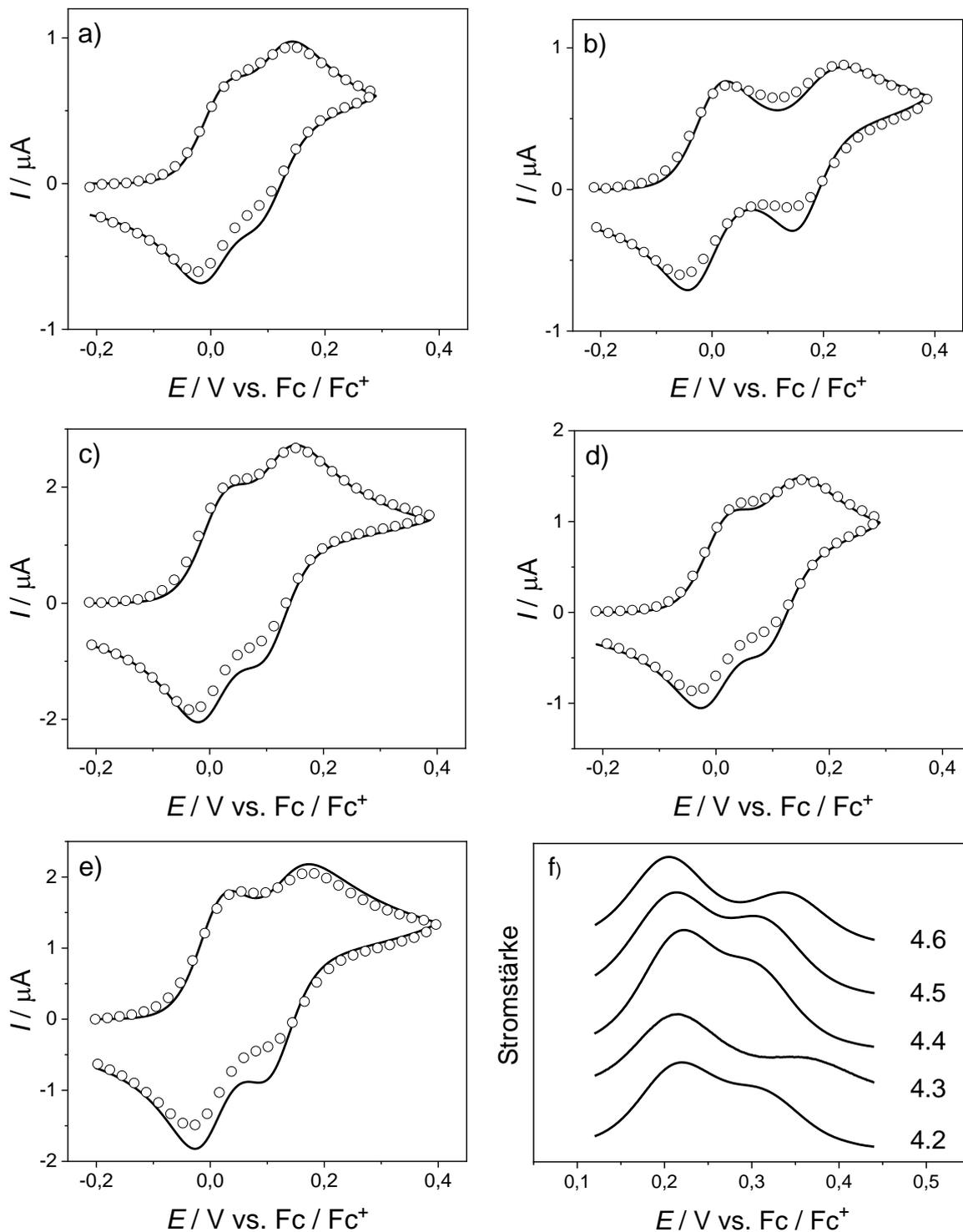


Abbildung 60: Voltammogramme von **4.2 – 4.6** in Elektrolyt III; experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Cyclovoltammogramme von **4.2** (a, $c^0 = 0,058 \text{ mM}$), **4.3** (b, $c^0 = 0,069 \text{ mM}$), **4.4** (c, $c^0 = 0,16 \text{ mM}$), **4.5** (d, $c^0 = 0,087 \text{ mM}$), **4.6** (e, $c^0 = 0,17 \text{ mM}$), $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $k_{\text{S}(0/+)} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.2}) = 0,008 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.3}) = 0,004 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.4}) = 0,008 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.5}) = 0,006 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.6}) = 0,004 \text{ cm s}^{-1}$; $\alpha_{(0/+)} = 0,5$, $\alpha_{(+/2+)} = 0,8$; f) konzentrationsnormierte differentielle Pulsvoltammogramme von **4.2 – 4.6**.

Erst durch die Anpassung der Parameter $\alpha_{(+/2+)}$ zu größerem und $k_{s(+/2+)}$ zu kleineren Werten war es möglich, die gemessenen Voltammogramme zu reproduzieren. Mit $\alpha_{(+/2+)} = 0,8$ und den in Abhängigkeit von v ermittelten k_s konnte eine gute Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Voltammogramme für alle v und c^0 erreicht werden (für **4.4** gezeigt in Abb. 61 und 62). Lediglich für den Reduktionsprozess fielen die Ströme der simulierten Kurven höher aus, was dem Substrat-Abtransport durch Kantendiffusion geschuldet ist [102]. Dieser Effekt wurde zuvor im Abschnitt 5.3.3.1 diskutiert und kann in den Simulationen nicht berücksichtigt werden. Mit zunehmendem v nimmt der Einfluss der Kantendiffusion ab. (Abb. 61)

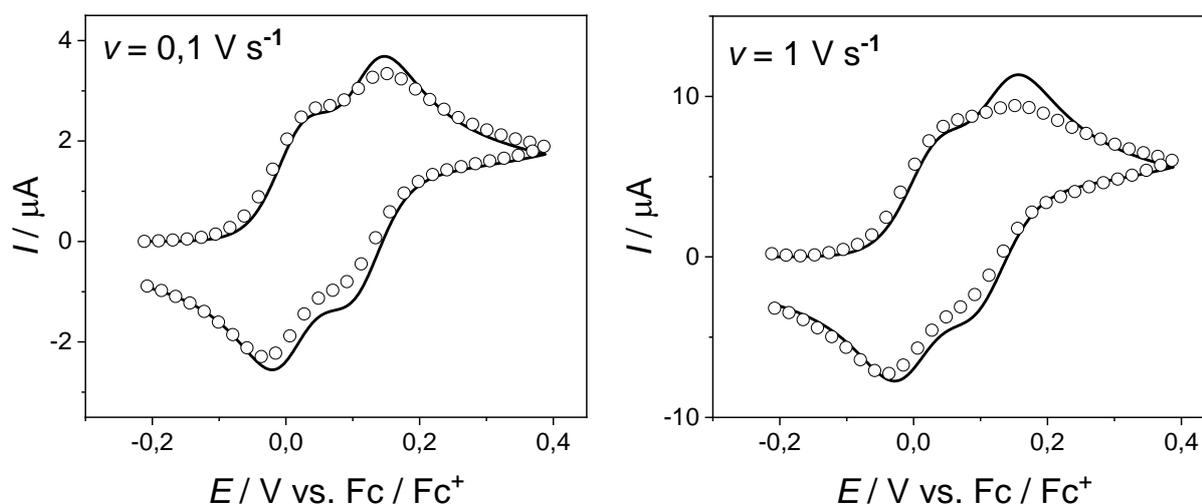


Abbildung 61: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Cyclovoltammogramme von **4.4** in Elektrolyt III; $c^0 = 0,20$ mM, $k_{s(0/+)} = k_{s(+/2+)} = 0,05$ cm s⁻¹, $\alpha_{(0/+)} = \alpha_{(+/2+)} = 0,5$.

Eine Änderung der Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_s und ein Elektronentransferkoeffizient $\alpha \neq 0,5$ wird häufig in Systemen beobachtet, in welchen die Reorganisationsenergie im Zusammenhang mit dem Ladungstransfer hoch ist. [114] Es ist möglich, dass in DCM, das nur schwach oder gar nicht an die axialen Positionen des Komplexes koordiniert, eine Reorganisation im Zusammenhang mit dem zweiten Ladungstransfer erfolgt. So könnte die Ladung durch die Koordination der Amidogruppe des Linkers stabilisiert werden. Diese Wechselwirkung ist in den Elektrolyten I und II unwahrscheinlich, da die axialen Positionen vermutlich durch MeCN besetzt sind, weshalb dieser Effekt in den zuvor verwendeten Elektrolyten nicht beobachtet wurde.

Aus den Simulationen wurden schließlich die Formalpotentiale beider Redox-Reaktionen ermittelt (Tab. 39). Die $E_{0/+}^0$ sind vergleichbar mit dem Formalpotential von **7** und damit deutlich geringer als E^0 von **6**. Verantwortlich dafür ist vermutlich die Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der Amidogruppe des Linkers, was im Abschnitt 5.3.4.2 diskutiert wurde. Mit zunehmender Linkerlänge nimmt das $E_{0/+}^0$ ab, was in den Elektrolyten I und II nicht beobachtet werden konnte. Neben der Wechselwirkung mit der Amidogruppe muss es also

einen weiteren Effekt geben, der die Elektronendichte am Cobalt erhöht. Möglich ist auch, dass mit längerer Linkerlänge die Wechselwirkung als Folge höherer Flexibilität und zusätzlicher Freiheitsgrade stärker ist.

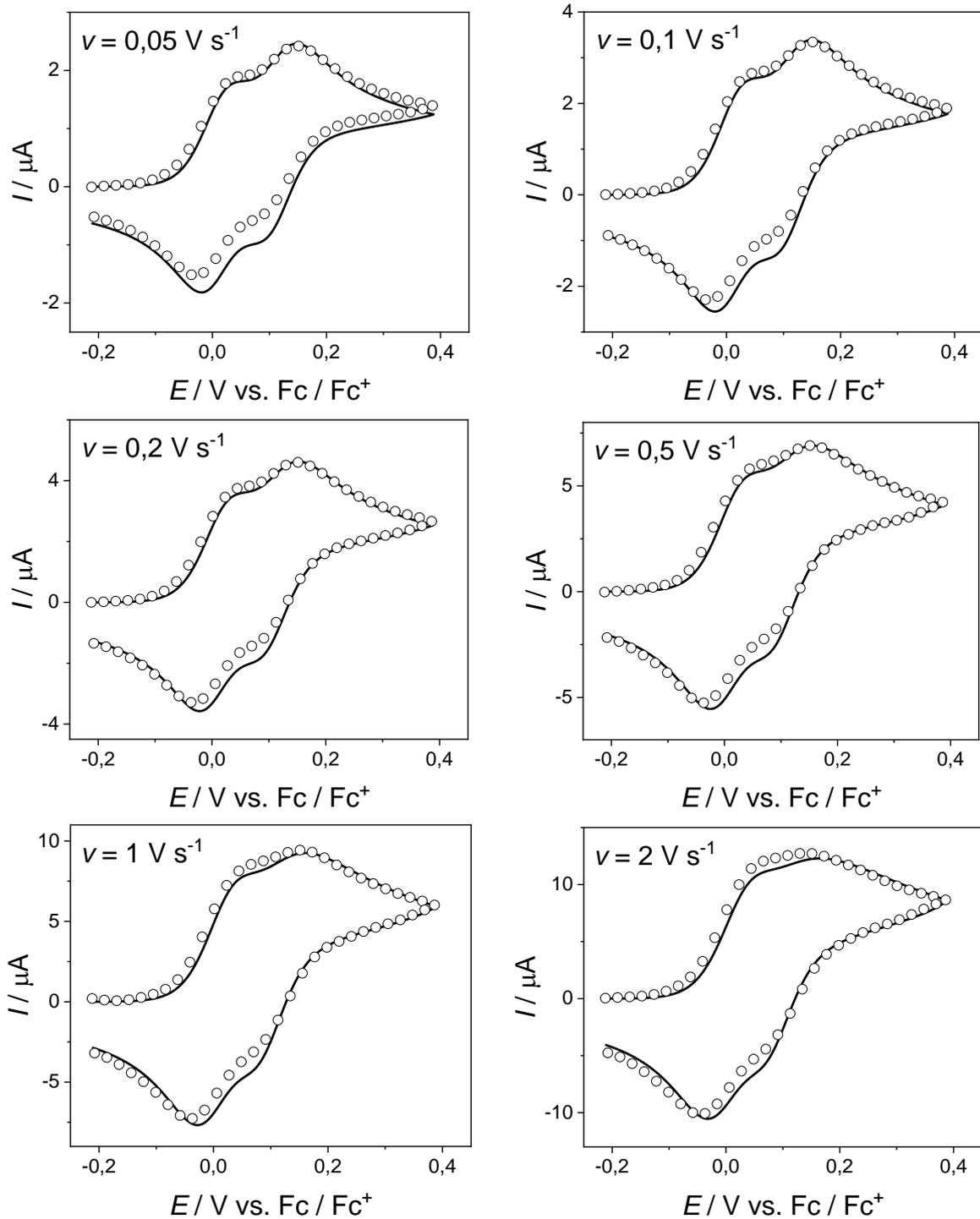


Abbildung 62: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **4.4** in Elektrolyt III; $c^0 = 0,20$ mM, $k_{S(0/+)} = 0,05$, $k_{S(+/2+)} = 0,008$ cm s⁻¹, $\alpha_{(0/+)} = 0,5$, $\alpha_{(+/2+)} = 0,8$.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Koordination der Amidogruppe an Cobalt nur bei einer bestimmten Konfiguration des Liganden möglich ist. Die koordinierenden Atome des vierzähligen Salen-Liganden (N_2O_2) haben eine quadratisch planare Konfiguration um das zentrale Cobalt(II). [91], [115] Die Ethylendiamin-Komponente weist eine Halbsessel- und der Salen-Ligand damit eine gestaffelte Konformation auf. [88] Die beiden CH_2 -Einheiten sind dabei nicht planar und flexibel. Bei den Verbindungen **7** und **4.2 – 4.6** ist ein Wasserstoffatom durch eine Amidogruppe substituiert (Abb. 63). Diese befindet sich nun in einer pseudo-axialen oder pseudo-äquatorialen Position. Aufgrund der Flexibilität dieses Fragments liegt ein dynamisches Gleichgewicht der beiden Konformere vor. Eine Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der Amidogruppe ist jedoch nur bei einer pseudo-axialen Position möglich. Im Fall einer pseudo-äquatorialen Position ist die Amidogruppe vom zentralen Cobalt-Atom weggerichtet. Faktoren, die das Gleichgewicht verschieben, haben somit auch einen Einfluss auf die Elektronendichte am Metallzentrum und damit auf das Formalpotential. Da für **4.2** mit der kürzesten Linkerkette eine starke sterische Hinderung zwischen den beiden $Co(II)$ -Salen-Einheiten erwartet werden kann, sollte die pseudo-äquatoriale Form thermodynamisch günstiger sein. Die Stabilisierung durch die Koordination der Amidogruppe wäre nicht gegeben, was zu einer Erhöhung des Formalpotentials führen würde. Für **4.6** mit der längsten untersuchten Linkerlänge und somit mehr Freiheitsgraden, sollte die sterische Hinderung schwächer ausfallen und die pseudo-axiale Position weniger gehindert sein. Die bessere Stabilisierung des Metallzentrums durch zusätzliche Elektronendichte würde ein niedrigeres $E_{0/+}^0$ zur Folge haben, als es bei **4.2** der Fall wäre.

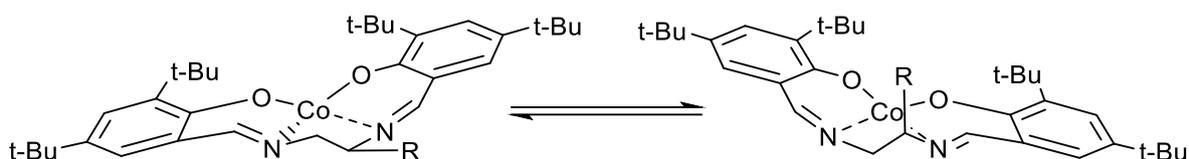


Abbildung 63: pseudo-äquatoriale (links) und pseudo-axiale Konformere der $Co(II)$ -Salen-Komplexe.

Beim Elektronentransfer wird das leichter oxidierbare Konformer bevorzugt, was eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Folge hat. Daher muss auch die Kinetik des Konformerengleichgewichts und gegebenenfalls sogar des Elektronentransfers in Betracht gezogen werden. Da in der Zeitskala der Experimente mit unterschiedlichen v keine Effekte einer homogenen Kinetik beobachtet werden konnte, wird von einer schnellen Einstellung des Konformerengleichgewichts ausgegangen. Das ermittelte E^0 wird in einem solchen Fall von der Gleichgewichtskonstante für die Umwandlung der Konformere beeinflusst. [61]

Die Formalpotentiale des zweiten Elektronentransfers von **4.2 – 4.6** liegen über 110 mV und damit bei deutlich höheren Potentialen als es für $E_{+/2+}^0$ in den Elektrolyten I und II der Fall war. Dies resultiert in einer signifikant stärkeren Aufspaltung der ΔE^0 -Werte (Tab. 39). Während in

den Elektrolyten I und II eine tendenzielle Abnahme des $E_{+/2+}^0$ mit zunehmender Linkerlänge beobachtet werden konnte, ist die Formalpotentialverschiebung der zweiten Oxidation in Elektrolyt III unsystematisch. Zur stärksten Aufspaltung der Peakpotentiale kommt es bei **4.3** mit $\Delta E^0 = 171$ mV (Tab. 39), was eine Folge der Stabilisierung der gemischtvalenteten Struktur oder der Destabilisierung des dikationischen Oxidationsprodukts ist. Des Weiteren können die für $E_{0/+}^0$ diskutierten dynamischen Effekte auch im zweiten Redoxprozess auftreten. Eine sichere Aussage ohne Kenntnis der genauen Struktur der Komplexe in der Lösung ist an dieser Stelle nicht möglich.

Somit erhärtet sich die Abschnitt 5.1 aufgestellte Hypothese. Nach der Oxidation eines der beiden Co(II)Salen-Einheiten kommt es zur elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren. Dies führt dazu, dass diese unterschiedliche Formalpotentiale aufweisen. In einem weniger polaren und weniger koordinierenden Lösungsmittel, kommt es in Folge der geringeren Abschirmung der Ladung zu einer stärkeren Wechselwirkung und somit zu einer stärkeren Aufspaltung der Formalpotentiale. Bei den untersuchten dinuklearen Komplexen ist die Wechselwirkung stärker ausgeprägt als in vergleichbaren Ni(II)Salen-Komplexen mit $m = 2$ und 4 (0,1 M NBu_4PF_6 / DCM) [102] oder auch bei den von Clarke et al. untersuchten bis-Co(II)Salen-Komplexen (0,1 M NBu_4ClO_4 / DCM) [116], bei welchen keine Aufspaltung der Peakpotentiale beobachtet werden konnte.

Tabelle 39: Ausgewählte elektrochemische Parameter von **4.2 – 4.6** in Elektrolyt III.

	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
$i \cdot t^{1/2} / \mu\text{A} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ^{a)}	0,320	0,812	0,783	0,313	0,594
$D / 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$4,57 \pm 0.16$	$4,10 \pm 0.24$	$4,56 \pm 0.24$	$4,00 \pm 0.13$	$3,86 \pm 0.17$
$E_{0/+}^0 / \text{V}$	0,015	0,011	0,005	0,000	0,000
$E_{+/2+}^0 / \text{V}$	0,123	0,182	0,122	0,112	0,139
$\Delta E^0 / \text{mV}$	108	171	117	112	139

^{a)} Aus CA ermittelte Daten für $0,1 \leq t \leq 3,5$; $c^0_{(4.2)} = 0,022$ mM, $c^0_{(4.3)} = 0,056$ mM, $c^0_{(4.4)} = 0,053$ mM, $c^0_{(4.5)} = 0,022$ mM, $c^0_{(4.6)} = 0,044$ mM

^{b)} aus CA ermittelte D -Werte;

ⁱ⁾ aus den Simulationen ermittelte Parameter.

5.3.5 Elektrolyt IV

Auf die Untersuchung von **6** und **7** in Elektrolyt IV wurde verzichtet, da der Einfluss des Leitsalzes das elektrochemische Verhalten der mononuklearen Komplexe nicht signifikant beeinträchtigen sollte. Für die dinukleare Komplexe **4.2** – **4.6** in Elektrolyt IV (DCM / 0,01 M $\text{NBu}_4[\text{Al}(\text{pftb})_4]$) wird ausgehend von den vorangegangenen Untersuchungen die stärkste Wechselwirkung zwischen den Metallzentren erwartet.

5.3.5.1 Elektrochemische Charakterisierung von **4.2** – **4.6**

Tatsächlich weisen cyclische Voltammogramme von **4.2** – **4.6** eine vollständige Separation der Peakpaare auf, was offensichtlich die Folge eines schrittweisen Zwei-Elektronentransfers mit starker Aufspaltung der Formalpotentiale ist (Abb. 64). Noch deutlicher ist die Aufspaltung in den differentiellen Pulsvoltammogrammen, mit jeweils zwei Peakmaxima, zu erkennen. Aufgrund der niedrigeren Intensität des zweiten Peakpaars in den cyclischen Voltammogrammen und des zweiten Peaks in den differentiellen Pulsvoltammogrammen kann erneut von $\alpha \neq 0,5$ ausgegangen werden. So wie in Elektrolyt II, bei dem der Wechsel des Leitsalzes keinen signifikanten Einfluss auf das Diffusionsverhalten des Substrats hatte, wurde die Simulation der Voltammogramme mit den im System III ermittelten D - und α -Werten durchgeführt. Die Formalpotentiale wurden den Voltammogrammen direkt entnommen. Die k_s -Werte der beiden Elektronentransferreaktionen dagegen wurden erneut durch die Anpassung der simulierten I/E -Kurven an die gemessenen Voltammogramme für $\nu > 0,5 \text{ V s}^{-1}$ ermittelt. Die dadurch erhaltenen simulierten Voltammogramme zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für alle Komplexe $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (Abb. 65).

Auch eine gute Übereinstimmung für alle gemessenen ν sowie für alle c^0 konnte mit den verwendeten Parametern erreicht werden (Ergebnisse für **4.2** sind exemplarisch in Abb. 65 angegeben). Die Abweichung der gemessenen von den simulierten Reduktionspeaks insbesondere bei kleineren ν hat vermutlich die gleiche Ursache wie in Elektrolyt III. Durch den größeren Potentialbereich, was bei einer stärkeren Aufspaltung der Peakpaare erforderlich war, macht sich der Kanteneffekt auch bei $\nu > 0,1 \text{ V s}^{-1}$ deutlich bemerkbar. [102] Bei $\nu \geq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ oder kleineren Messfenstern ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt.

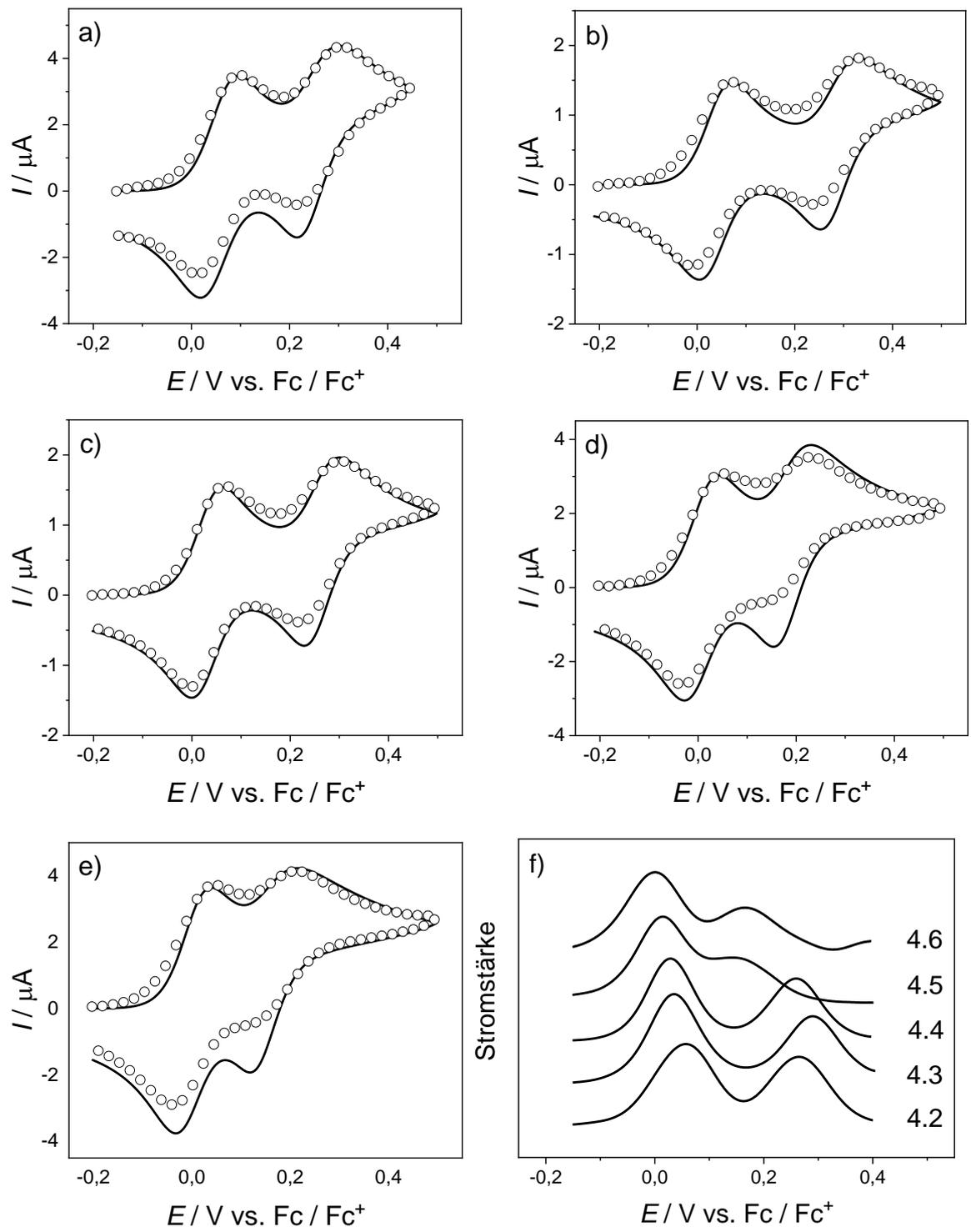


Abbildung 64: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Cyclovoltammogramme von **4.2** (a, $c^0 = 0,27 \text{ mM}$), **4.3** (b, $c^0 = 0,12 \text{ mM}$), **4.4** (c, $c^0 = 0,12 \text{ mM}$), **4.5** (d, $c^0 = 0,26 \text{ mM}$), **4.6** (e, $c^0 = 0,31 \text{ mM}$) in Elektrolyt IV, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $k_{\text{S}(0/+)} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.2}) = 0,005 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.3}) = 0,006 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.4}) = 0,008 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.5}) = 0,006 \text{ cm s}^{-1}$; $k_{\text{S}(+/2+)} (\mathbf{4.6}) = 0,003 \text{ cm s}^{-1}$; $\alpha_{(0/+)} = 0,5$, $\alpha_{(+/2+)} = 0,8$; f) konzentrationsnormierte differentielle Pulsvoltammogramme von **4.2** – **4.6**.

Das in Elektrolyt IV ermittelte $E_{0/+}^0$ von **4.6** liegt bei 0,000 V und damit beim gleichen Potential wie in Elektrolyt III. In beiden Elektrolyten nimmt das Formalpotential des ersten Elektronentransfers mit abnehmender Linkerlänge tendenziell zu (Tab. 40). In Elektrolyt IV ist diese Tendenz aber deutlich stärker ausgeprägt. Da das $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ deutlich größer als das $[\text{PF}_6]^-$ -Ion ist, [112] sollte das konformere Gleichgewicht durch den erhöhten sterischen Anspruch des Anions stärker beeinflusst werden. Das $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Ion sollte die Bindung der Amidogruppe an der axialen Position des Komplexes durch sterische Hinderung schwächen und das Oxidationspotential damit erhöhen. Bei Komplexen mit der kürzeren Linkerkette kommt es zur zusätzlichen sterischen Hinderung durch die zweite Co(II)Salen-Einheit, wie es bei Elektrolyt III im Abschnitt 5.3.4.3 bereits diskutiert wurde. Mit zunehmender Länge der Alkylkette sollte dieser Effekt abnehmen. Und tatsächlich nimmt das $E_{0/+}^0$ mit zunehmender Linkerlänge von **4.2** nach **4.6** ab. Vergleicht man die Oxidationspotentiale des ersten Elektronentransfers in den Systemen III und IV, so beträgt das $\Delta E_{0/+}^0$ von **4.2** 40 mV und nimmt von **4.3** (26 mV) zu **4.4** (24 mV) zu **4.5** (10 mV) zu **4.6** (0 mV) ab. Da die $E_{0/+}^0$ -Werte von **4.6** in den beiden Elektrolyten identisch sind, scheinen sowohl die sterische Hinderung durch die zweite Co(II)Salen-Einheit als auch die auf das Anion zurückzuführende keinen signifikanten Einfluss auf das $E_{0/+}^0$ zu haben.

Auch die unterschiedliche Konzentration der Leitsalze könnte die Potentialwerte beeinträchtigen. Dieser Effekt hat aber nach Barrière und Geiger nur einen geringen Einfluss. [97] Die Abhängigkeit des $E_{0/+}^0$ der Komplexe **4.2** – **4.6** von der Linkerlänge in Elektrolyten III und IV, das annähernd konstante $E_{0/+}^0$ in den Elektrolyten I und II sowie das elektrochemische Verhalten von **6** und **7** in den Elektrolyten I und III sprechen deutlich für das Auftreten einer Wechselwirkung zwischen der Amidogruppe und dem Metallzentrum.

Tabelle 40: Durch Simulationen der Cyclovoltammogramme ermittelte Parameter von **4.2** – **4.6** in Elektrolyt IV.

	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
$E_{0/+}^0 / \text{V}$	0,055	0,037	0,030	0,010	0,000
$E_{+/2+}^0 / \text{V}$	0,260	0,300	0,261	0,210	0,170
$\Delta E^0 / \text{mV}$	205	263	231	200	170

Die gute Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Voltammogrammen spricht auch dafür, dass die Kinetik der beiden Ladungstransferschritte von dem Wechsel des Leitsalzes nicht oder nur geringfügig beeinträchtigt wird. So konnten die in Elektrolyt III ermittelten $\alpha_{(0/+)}$, $\alpha_{(+/2+)}$ und $k_{\text{S}(0+)}$ übernommen werden, während die $k_{\text{S}(+/2+)}$ -Werte nur geringfügig angepasst werden mussten. Wie in Elektrolyt III läuft der zweite Elektronentransfer deutlich langsamer ab als der erste. Ein ähnliches Verhalten der k_{S} -Werte wurde bereits bei

den von Janisch et al. untersuchten bis-Ferrocen-Komplexen beobachtet, allerdings ohne eine Abweichung des α von 0,5. [98]

Der zweite Elektronentransfer erfolgt in Elektrolyt IV bei deutlich höheren Potentialen als es in Elektrolyt III beobachtet wurde, was die stärkste Aufspaltung der Formalpotentiale von allen vier Elektrolyten zur Folge hat (Tab. 40). Damit ähnelt das elektrochemische Verhalten der dinuklearen Salen-Komplexe des Cobalt(II) den bis-Ferrocen-Komplexen. [98], [103] Wie in Elektrolyt III ist die Potentialverschiebung des $E_{+/2+}^0$ von **4.2 – 4.6** in Elektrolyt IV jedoch unsystematisch. Dies folgt vermutlich aus einer deutlich komplexeren Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallzentrum, als es beim koordinativ und elektronisch gesättigtem Ferrocen der Fall ist.

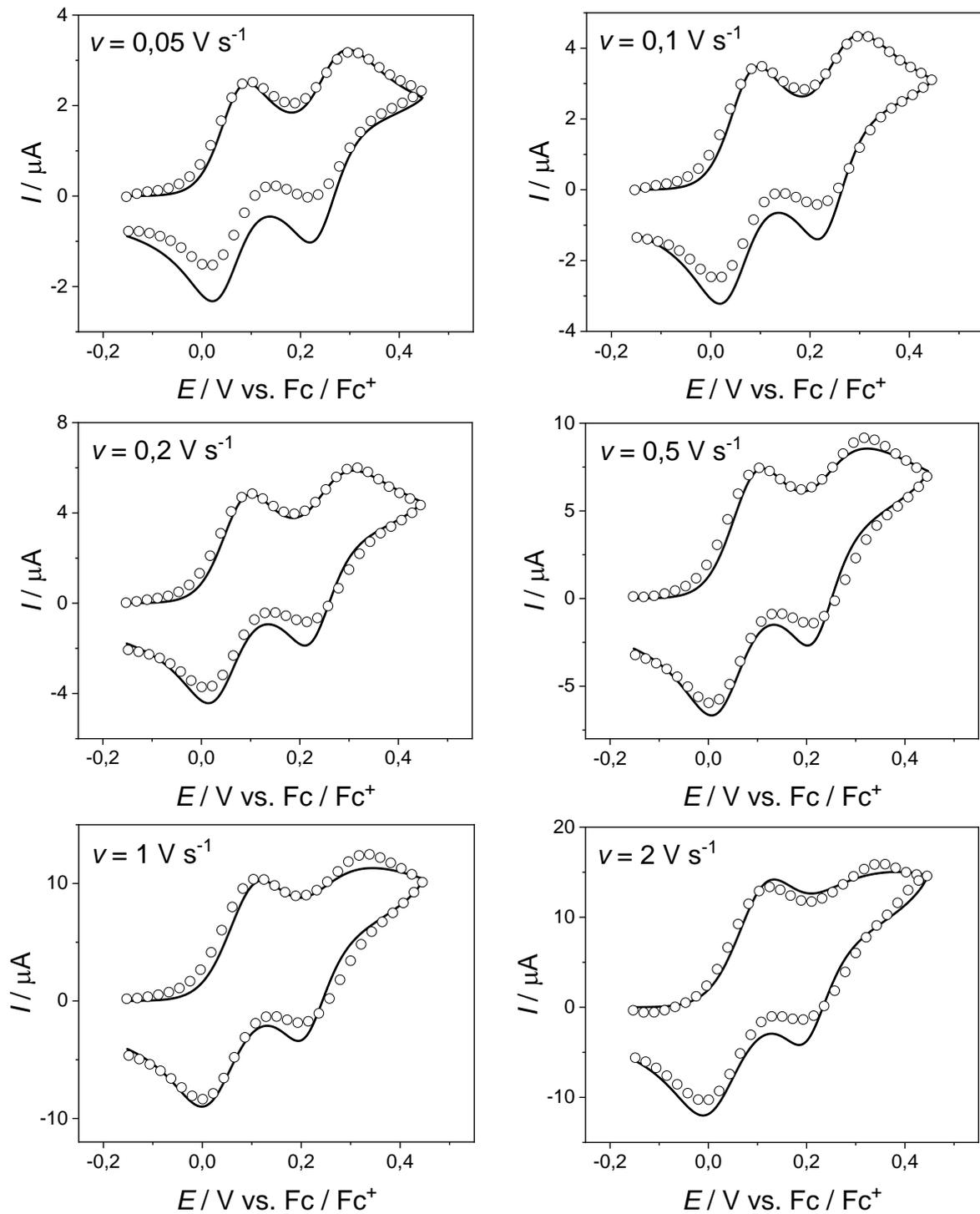


Abbildung 65: Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **4.2** in Elektrolyt IV; $c^0 = 0,27 \text{ mM}$, $k_{s(0/+)} = 0,05$, $k_{s(+2+)} = 0,005 \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_{(0/+)} = 0,5$, $\alpha_{(+2+)} = 0,8$.

6 Zusammenfassung

Die angestrebten dinuklearen Komplexe **4.2** – **4.6** wurden in vier Reaktionsstufen in hoher Reinheit hergestellt. Die Ausbeuten der einzelnen Synthesestufen konnten gegenüber den Originalvorschriften drastisch erhöht werden. Es wurde gezeigt, dass die Verbindungen **3.2** – **3.6** in Lösung nicht stabil sind und die Aufarbeitung möglichst schnell erfolgen muss. Die Versuche, die Ausbeuten der dritten Stufe zu erhöhen (**3.2** – **3.6**), indem das Zwischenprodukt der Reaktion isoliert oder über eine alternative Syntheseroute hergestellt wird, waren dagegen nicht erfolgreich. Die Auswertung spektroskopischer Untersuchungen weist eine Ähnlichkeit zwischen der elektronischen Struktur der dinuklearen Komplexe und dem mononuklearen Komplex **6** auf, was auf den Einfluss des Linkers zurückgeführt wird.

Die cyclovoltammometrische Untersuchung der Komplexe im Potentialbereich zwischen -2 und +2 V zeigt je nach der Anzahl der Metallzentren und dem verwendeten Elektrolyten drei bzw. vier Redoxreaktionen. Während im Potentialbereich A bzw. A' die Oxidation des Metallzentrums erfolgt, werden die Reaktionen im Signalbereich B und B' der Oxidation des Liganden zugeordnet. [117], [118] Es konnte gezeigt werden, dass die Elektronenstöchiometrie im Signalbereich A bzw. A' der Anzahl der Metallzentren entspricht. Auch wenn die cyclischen Voltammogramme der dinuklearen Komplexe nur *ein* Peakpaar und die differentiellen Pulsvoltammogramme nur *ein* Peakmaximum in den Elektrolyten I und II aufwiesen, bestätigte eine detaillierte Analyse der CA- und CV-UME-Daten die Hypothese eines schrittweisen Zwei-Elektronentransfers.

Während die Aufspaltung der Formalpotentiale in Elektrolyt I nur geringfügig höher ist als der entropische Faktor [96], führte die Verwendung eines Leitsalzes mit schwach koordinierendem Anion und eines weniger polaren Lösungsmittels mit einer niedrigen Donorzahl zu einer deutlich stärkeren Separation der Redoxreaktionen auf der Potentialskala. Die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren der dinuklearen Komplexe ist elektrostatischer Natur und erfolgt durch den Raum, da keine Konjugation zwischen den Salen-Einheiten vorliegt. Damit nimmt die Aufspaltung von Elektrolyt I zu II zu III zu IV tendenziell zu und hängt davon ab, wie gut die Ladung nach dem ersten Elektronentransfer vom Lösungsmittel bzw. dem Leitsalzanion abgeschirmt wird.

In den Elektrolyten I und II, bei welchen die axialen Positionen durch das Lösungsmittel besetzt werden, nimmt ΔE^0 mit zunehmender Linkerlänge ab, auch wenn der Effekt nur schwach ausgeprägt ist. Die stärkere Aufspaltung resultiert aus der Zunahme des Formalpotentials der zweiten Oxidation mit abnehmender Länge des Linkers, was in Elektrolyt II stärker ausgeprägt ist als in Elektrolyt I. Das Formalpotential der ersten Oxidation ist währenddessen für **4.2** – **4.6**

annähernd konstant und ist vergleichbar mit dem Oxidationspotential von **7**, was durch den Einfluss der Amidogruppe erklärt werden kann.

In den Elektrolyten III und IV, wo keine Koordination des Lösungsmittels an die axialen Positionen der Komplexe erfolgt, nimmt das Formalpotential des ersten Elektronentransfers von **4.2** – **4.6** mit zunehmender Länge des Linkers ab. Die Stabilisierung der Oxidationsprodukte erfolgt durch die Koordination der Amidogruppe an das Metallzentrum. Die Intensität der Wechselwirkung hängt einerseits von der Lage des Konformerengleichgewichts und andererseits von der gegenseitigen sterischen Hinderung der Co(II)Salen-Segmente ab. Ein ähnlicher Stabilisierungseffekt wird bei dem mononuklearen **7**, jedoch nicht bei **6** in Elektrolyt III beobachtet.

Die Abhängigkeit des Formalpotentials des zweiten Elektronentransfers von der Linkerlänge in den Elektrolyten III und IV ist dagegen unsystematisch. Neben den zuvor beschriebenen Effekten kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, die aufgrund schlechterer Abschirmung der Ladung im Vergleich zu den Elektrolyten I und II deutlich stärker ausfällt. Neben der Aufspaltung der Formalpotentiale hat dies Auswirkungen auf die Kinetik des Elektronentransfers, was sich in unterschiedlichen k_s -Werten äußert. Die während des zweiten Oxidationsprozesses ablaufende intramolekulare Reorganisation führt zu $\alpha_2 \neq 0,5$. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers wurde bereits bei bis-Ferrocen-Komplexen beobachtet. [98] Die unterschiedlichen Transferkoeffizienten des Elektronentransfers der einzelnen Oxidationsschritte im Cobalt-Fall deuten dagegen auf eine komplexe Wechselwirkung zwischen den koordinativ- und elektronisch ungesättigten Co(II)Salen-Segmenten der dinuklearen Komplexe hin.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders beschrieben, in Argonatmosphäre unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde vor Gebrauch durch Säulen mit P_2O_5 , Al_2O_3 , KOH-Plätzchen sowie einem R3-11-Katalysator der Firma BASF geleitet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vom Chemikalienlager der Universität Tübingen bezogen. DCM wurde jeweils über P_2O_5 sowie K_2CO_3 destilliert und über aktiviertem basischem Al_2O_3 (aktiviert bei $230^\circ C$ unter vermindertem Druck) gelagert. Das für elektrochemische Zwecke verwendete DCM wurde durch mehrmaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff und anschließendem Anlegen eines Vakuums von Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Technik). MeCN wurde sukzessive über P_2O_5 , CaH_2 und erneut P_2O_5 destilliert. Die Lagerung erfolgte über aktiviertem Molekularsieb (3 \AA). DMF wurde erst mit aktiviertem Molekularsieb (3 \AA) vorgetrocknet, jeweils dreimal destilliert und über aktiviertem Molekularsieb (3 \AA) gelagert. Das verwendete Molekularsieb wurde bei $150^\circ C$ unter Vakuum aktiviert und unter einer Argonatmosphäre gelagert. Die für elektrochemische Zwecke verwendeten Lösungsmittel MeCN und DMF wurden mittels Argon von Sauerstoff befreit. Ethanol wurde über Magnesiumpulver unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert. DIPEA wurde unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Für alle Synthesen und Analysen wurde vollentsalztes Wasser verwendet.

Die verwendeten Reagenzien wurden über Alfa Aesar, Fluka, Merck/VWR, Sigma Aldrich oder TCI bezogen.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Spektroskopische und spektrometrische Methoden

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem Bruker Ultra Shield 400 NMR-Spektrometer ausgerüstet mit einem 5 mm ATM-Probenkopf bei 400,11 MHz (^1H) und 100.61 MHz (^{13}C) aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in ppm relativ zu TMS (^1H , ^{13}C) angegeben und das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard genutzt. ^{13}C -NMR-Spektren wurden durchgehend Breitband- ^1H -entkoppelt aufgenommen.

Massenspektren wurden am TSQ 70 Triplequadrupol-Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT im ESI-Modus in Methanol aufgenommen.

Elementaranalysen wurden am EuroEA der Firma HEKAtech von Mitarbeitern des AK Ziegler durchgeführt.

FT-IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer aufgenommen. Für die FT-IR-Messungen wurde reines KBr als Einbettmatrix verwendet.

ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ESR 300E Spektrometer in Dünnschichtröhrchen aus Quarz ($d \approx 1$ mm) unter Argonatmosphäre aufgenommen.

7.2.2 Elektrochemische Methoden

Für die Durchführung elektrochemischer Experimente wurde ein Eco-Autolab PGSTAT100 Potentiostat mit der Steuerungssoftware GPES 4.9.007 von Metrohm (Filderstadt) verwendet. Die Messungen wurden unter Argonatmosphäre in einer Glaszelle (Messvolumen ca. 7 ml) mit einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung bei 17 °C durchgeführt. Alle Cyclovoltammogramme sind, soweit nicht anders angegeben, grundstromkorrigiert. Die im Experiment bestimmten Formalpotentiale wurden für das jeweilige Lösungsmittel gegen den Potentialstandard Fc/Fc⁺ referenziert (Elektrolyt I und II: $E^0_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} = -0,082 \pm 0,001$ V, Elektrolyt III: $E^0_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} = 0,212 \pm 0,001$ V, Elektrolyt IV: $E^0_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} = 0,303 \pm 0,003$ V vs. Ag/Ag⁺). Als Arbeitselektroden wurden in Teflon gefasste Pt- (Metrohm, Modell Nr.: 6.1204.310) und GC-Scheibenelektroden (Metrohm, Modell Nr.: 6.1204.300) mit einem nominellen Radius von ca. 1,5 mm sowie eine in Glas gefasste Pt-Mikroelektrode (BioanalyticalSystems, MF-2005) mit einem nominellen Radius von ca. 5 µm verwendet. Die elektroaktive Fläche der Elektroden wurde über Kalibrierung durch Messungen in einem 0,1 M NBu₄PF₆/DCM Fc/Fc⁺-System ($D_{(\text{Fc})} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ cm s⁻¹) ermittelt. Als Referenzelektrode wurde eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode mit einem Ag/AgClO₄-System (0,01 M in einer 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN-Lösung) verwendet. [119]

7.3 Synthesen

7.3.1 Darstellung der Verbindung 5

In einem inertisierten Rundkolben wurden 5,00 g (21,3 mmol, 2,00 Äquiv.) 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd in 50 ml Ethanol suspendiert und mit 0,712 ml (10,7 mmol, 1,00 Äquiv.) Ethylendiamin versetzt. Bei der Zugabe bildete sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, der Rückstand zwei Mal mit kaltem Ethanol gewaschen und unter Vakuum bei 40 °C getrocknet. Die Reaktion ergab 4,98 g an gelbem Pulver.

Ausbeute: 95 %.

ESI-MS: $m/z = 493,4$ ($M + H^+$).

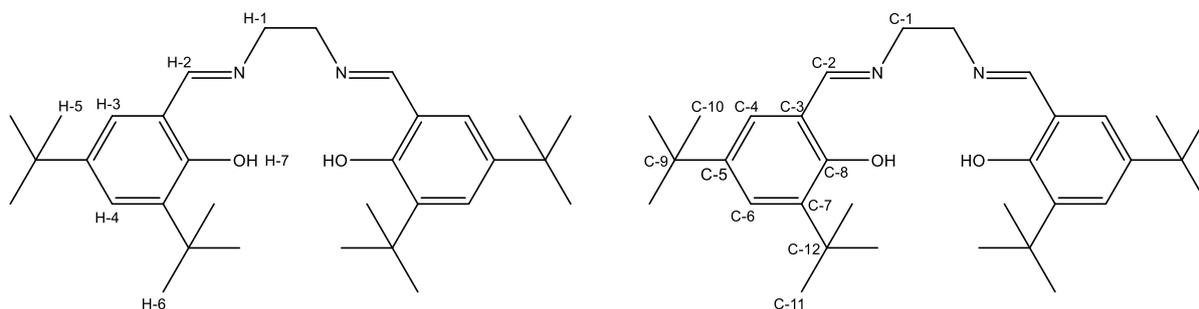
EA: gem.: N (5,73 %), C(78,12 %), H (9,77 %); ber.: N (5,69 %), C(78,00 %), H (9,82 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 236, 266, 332.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (sw, C–H, Ph), 2995 (st), 2964 (st, CH_2), 2912 (st, CH_2), 2870 (st, CH_2), 2561, (br/sw, O–H), 1630 (st, C=N), 1595 (st, C=N), 1481 (m), 1467 (m), 1439 (m), 1392 (m), 1321 (sw), 1294 (m), 1271 (m), 1254 (m), 1213 (m), 1173 (m), 1132 (sw), 1041 (m), 974 (sw), 931 (sw), 879 (m), 839 (m), 773 (m, C=C), 729 (sw), 712 (sw), 644 (sw), 588 (w), 547 (sw), 515 (sw), 445 (sw), 410 (sw).

$^1\text{H-NMR}$ (DCM- d_2 , 400,16 MHz): δ (ppm) 1,28 (18H, s, H-5); 1,42 (18H, s, H-6); 3,93 (4H, s, H-1); 7,09 (2H, d, $^4J_{\text{CH}}$ = 2,45 Hz, H-3); 7,36 (2H, d, $^4J_{\text{CH}}$ = 2,45 Hz, H-4); 8,40 (2H, s, H-2); 13,68 (2H, s, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCM- d_2 , 100,63 MHz): 29,71 (C-11); 31,76 (C-10); 34,56 (C-9); 35,47 (C-12); 60,15 (C-1); 118,44 (C-3); 126,65 (C-4); 127,56 (C-6); 136,99 (C-7); 140,74 (C-5); 158,52 (C-8); 168,21 (C-2).



7.3.2 Darstellung der Verbindung 6

In einem inertisierten Rundkolben wurde 1,00 g (2,03 mmol, 1 Äquiv.) **5** in 40 ml abs. Ethanol suspendiert und mit einer Lösung von 0,506 g (2,03 mmol, 1 Äquiv.) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat in 6 ml abs. Ethanol versetzt. Bereits bei der Zugabe bildete sich ein orangener Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden unter Rückfluss und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter Schutzgas abfiltriert, mit kaltem abs. Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die Reaktion ergab 1,06 g an orangemem Pulver.

Ausbeute: 95 %.

ESI-MS: $m/z = 549,3$ (M^+).

HRMS: $m/z_{(gem)} = 549,28846$ m/z ; $m/z_{(ber)} = 549,28858$ m/z .

EA: gem.: N (5,13 %), C(69,78 %), H (8,54 %); ber.: N (5,10 %), C(69,92 %), H (8,44 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 248, 354, 414, 450-550(br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (sw), 3001 (sw), 2953 (st), 2904 (m), 2866 (m), 1610 (st), 1599 (st), 1546 (w), 1527 (st), 1462 (m), 1439 (m), 1423 (sw), 1383 (sw), 1362 (m), 1313 (m), 1270 (m), 1255 (m), 1232 (sw), 1201 (m), 1176 (m), 1134 (sw), 1088 (m), 1058 (sw), 1025 (sw), 939 (m), 871 (m), 833 (sw), 787 (m), 746 (sw), 640 (sw), 545 (sw), 426 (m), 418 (m).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): $g = 4,36$; (Toluol : DCM : Pyridin; 9 : 1 : 0,1): $g=2,00$

7.3.3 Darstellung der Verbindung 7

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 0,25 g (0,23 mmol, 1 Äquiv.) *N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-2,3-diiminopropionsäure-undec-10-enylamid in 10 ml abs. Ethanol gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 0,07 g (0,27 mmol, 1,2 Äquiv.) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat versetzt. Während der Zugabe bildete sich eine rot-braune Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 60°C gerührt, anschließend eingeeengt und der Rückstand mit 50 ml abs. Dichlormethan versetzt. Die Lösung wurde drei Mal mit jeweils 30 ml entgastem VE-Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und bei 30 °C unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der rot-braune Rückstand wurde 16 Stunden lang unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Reaktion ergab 0,25 g an rot-braunem Pulver.

Ausbeute: 91 %;

ESI-MS: $m/z = 744,45$ (M^+).

HRMS: $m/z_{(gem)} = 744.44971$ m/z ; $m/z_{(ber)} = 744.45089$ m/z .

EA: gem.: N (5,71 %), C(71,04 %), H (9,27 %); ber.: N (5,64 %), C(70,94 %), H (9,07 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 229, 363, 426, 450-550(br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3050 (sw), 2957 (st), 2907 (st), 2870 (st), 1617 (st), 1590 (st), 1524 (st), 1461 (mtl), 1430 (mtl), 1408 (sw), 1387 (sw), 1361 (mtl), 1318 (mtl), 1254 (mtl), 1235 (sw), 1201 (mtl), 1176 (mtl), 1025 (mtl), 916 (mtl), 868 (mtl), 841 (sw), 787 (mtl), 746 (sw), 640 (sw), 545 (sw), 472 (sw), 438 (sw), 416 (mtl).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): g = 2,00 (Oktett)

7.3.4 Darstellung der Verbindung 1

In einen 250 ml Rundkolben mit Calciumchlorid-Trockenrohr wurden 5,35 g (38,1 mmol, 1 Äquiv.) 2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid sowie 25,0 g (115 mmol, 3 Äquiv.) Di-*tert*-butyldicarbonat gegeben und in einer Mischung aus 100 ml Dioxan sowie 50 ml einer 1 M Natronlauge suspendiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur sieben Tage gerührt.

Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Bildung eines farblosen Niederschlags eingengt. Der Lösung wurde filtriert, der Rückstand in 400 ml Ethylacetat gelöst und die Lösung jeweils drei Mal mit 200 ml einer 3 mM Zitronensäurelösung sowie drei Mal mit 200 ml VE-Wasser gewaschen.

Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der viskose Rückstand wurde aus einer Hexan / Ethylacetat-Lösung (1:2, v:v) bei 8°C über Nacht umkristallisiert. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde eingengt und erneut auf 8°C gekühlt. Die letzten beiden Schritte wurden wiederholt bis kein Produkt mehr im Filtrat ausfiel. Der gewonnene farblose Feststoff wurde 24 Stunden lang bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Die Reaktion ergab 7,00 g (60 %) an einem farblosen Pulver.

Ausbeute: 60 %;

ESI-MS: m/z = 305,19 (M + H⁺), 327,21 (M + Na⁺).

EA: gem.: N (9,24 %), C(51,53 %), H (8,02 %); ber.: N (9,20 %), C(51,30 %), H (9,20 %).

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm) 1,39 + 1,40 (18H, s, s, -CH₃); 3,50 (2H, m, -CH₂-); 4,26 (1H, m, -CH-); 6,15 (1H, s, -NH-).

7.3.5 Darstellung der Verbindungen 2.2 – 2.6

Allgemeine Vorschrift: In einem inertisierten Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Calciumchlorid-Trockenrohr wurden 1 Äquiv. *N,N'*-Di-*tert*-butyloxycarbonyl-2,3-diaminopropionsäure sowie 1 Äquiv. Benzo-triazol-1-yloxy-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat (PyBOB) vorgelegt und im trockenem Dichlormethan sowie 2 Äquiv Diisopropylethylamin gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,5 Äquiv. des jeweiligen 1,*m*-Alkylendiamins hinzugegeben und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, was zur Bildung eines gelblichen Niederschlags führte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und unter Rückfluss in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Diethylether (2:1) gelöst. Die Lösung wurde jeweils drei Mal mit einer 0,1 M Ammoniumchlorid-Lösung sowie VE-Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, was zur Bildung eines farblosen Niederschlags führte. Der Niederschlag wurde in Ethanol bei 6°C umkristallisiert und 24 Stunden lang unter Vakuum bei 60°C getrocknet.

2.2:

Ausbeute: 77 %.

ESI-MS: $m/z = 633,39 (M_{2,2} + H^+)$.

EA: gem.: N (13,08 %), C(53,26 %), H (8,23 %); ber.: N (13,28 %), C(53,15 %), H (8,28 %).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 1,37 (36H, s, H-1/H-2), 3,07 (4H, m, H-8), 3,18 (4H, m, H-5), 3,95 (2H, m, H-6), 6,56 (2H, d, H-4), 6,73 (2H, t, t, H-3), 7,89 (2H, m, H-7).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 28,13 / 28,17 (C-1 / C-2), 38,14 (C-10), 41,84 (C-7), 54,84 (C-8), 77,94 / 78,22 (C-3 / C-4), 155,09 (C-6), 155,78 (C-5), 170,02 (C-9).

2.3:

Ausbeute: 25 %.

ESI-MS: $m/z = 646,41 (M_{2,3} + H^+)$.

EA: gem.: N (13,06 %), C(53,92 %), H (8,51 %); ber.: N (12,99 %), C(53,85 %), H (8,42 %).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 1,35 / 1,36 (36H, s, H-1 / H-2), 1,46 (2H, H-9), 3,04 (4H, m, H-8), 3,16 (4H, m, H-5), 3,92 (2H, m, H-6), 6,62 (2H, d, H-4), 6,73 (2H, t, H-3), 7,82 (2H, m, H-7).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 28,10 / 28,14 (C-1 / C-2), 30,70 (C-11), 38,14 (C-10), 41,81 (C-7), 53,57 (C-8), 77,89 / 78,20 (C-3 / C-4), 155,13 (C-6), 155,71 (C-5), 170,07 (C-9).

2.4:

Ausbeute: 83 %.

ESI-MS: $m/z = 660,43 (M_{2,4} + H^+)$.

EA: gem.: N (12,64 %), C(54,51 %), H (8,41 %); ber.: N (12,72 %), C(54,53 %), H (8,54 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 1,37 / 1,37 (36H, s, H-1 / H-2), 1,37 (4H, H-9), 3,01 (4H, m, H-8), 3,13 (4H, m, H-5), 3,94 (2H, m, H-6), 6,58 (2H, d, H-4), 6,70 (2H, t, H-3), 7,77 (2H, m, H-7).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 28,13 / 28,17 (C-1 / C-2), 30,67 (C-11), 38,16 (C-10), 41,90 (C-7), 54,92 (C-8), 77,67/ 78,17 (C-3 / C-4), 155,08 (C-6), 155,70 (C-5), 169,88 (C-9).

2.5:

Ausbeute: 82 %.

ESI-MS: m/z = 675,45 (M_{2,5} + H⁺).

EA: gem.: N (12,72 %), C(55,28 %), H (8,51 %); ber.: N (12,45 %), C(55,17 %), H (8,66 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 1,22 (2, H-10) 1,36 / 1,37 (36H, s, H-1 / H-2), 1,36 (4H, H-9), 3,01 (4H, m, H-8), 3,15 (4H, m, H-5), 3,95 (2H, m, H-6), 6,61 (2H, d, H-4), 6,70 (2H, t, H-3), 7,77 (2H, m, H-7).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 25,93 (C-12), 28,14 / 28,17 (C-1 / C-2), 28,62 (C-11), 38,46 (C-10), 41,88 (C-7), 54,90 (C-8), 77,77 / 78,16 (C-3 / C-4), 155,08 (C-6), 155,70 (C-5), 169,81 (C-9).

2.6:

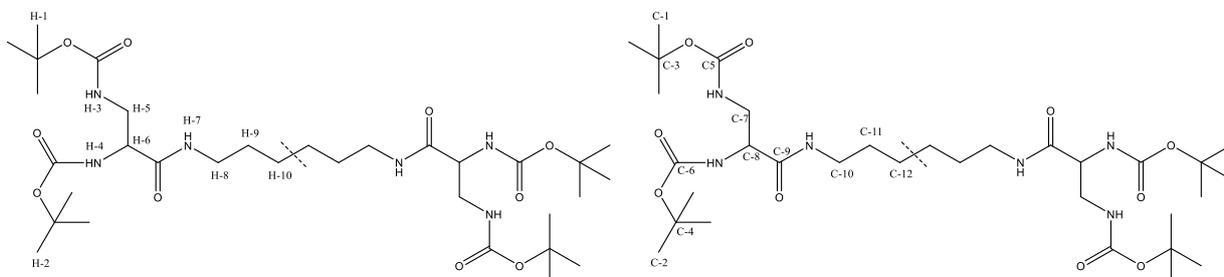
Ausbeute: 81 %.

ESI-MS: m/z = 649,46 (M_{2,6} + H⁺).

EA: gem.: N (12,31 %), C(55,81 %), H (8,80 %); ber.: N (12,20 %), C(55,80 %), H (8,78 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 1,22 (4, H-10) 1,36 / 1,37 (36H, s, H-1 / H-2), 1,36 (4H, H-9), 3,02 (4H, m, H-8), 3,14 (4H, m, H-5), 3,93 (2H, m, H-6), 6,59 (2H, d, H-4), 6,69 (2H, t, H-3), 7,77 (2H, m, H-7).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400,16 MHz): δ (ppm): 25,96 (C-12), 28,15 / 28,19 (C-1 / C-2), 28,91 (C-11), 38,45 (C-10), 41,70 (C-7), 54,92 (C-8), 77,86 / 78,13 (C-3 / C-4), 155,07 (C-6), 155,68 (C-5), 169,81 (C-9).



7.3.6 Darstellung der Verbindungen 3.2 – 3.6.

Allgemeine Vorschrift: In einem inertisierten 100 ml Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre jeweils 1 Äquiv. der Verbindungen **2.2 – 2.6** vorgelegt und in trockenem Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wurde mit 120 Äquiv. wasserfreier TFA versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, was zur Bildung einer klaren orangenen Lösung führte. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 60 °C unter Argonatmosphäre entfernt.

Der viskose braune Rückstand wurde unter Argonatmosphäre in trockenem Methanol gelöst und mit Diisopropylethylamin auf einen pH von 5 bis 6 gebracht. Anschließend wurde die Lösung im Argongegenstrom mit 6 Äquiv. 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd versetzt und zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Ablauf der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit DIPEA auf einen pH-Wert von 8 bis 9 gebracht. Das Lösungsmittel wurde bei 60°C unter Argonatmosphäre entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die Lösung wurde jeweils zwei Mal mit einer 0,1 M Ammoniumchlorid-Lösung sowie VE-Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und erneut vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit.

Der gebildete gelbe Niederschlag wurde unter Rückfluss in Ethanol gelöst und bei 6°C umkristallisiert. Das Gemisch wurde abfiltriert und der Rückstand 24 Stunden lang unter Vakuum bei 60 °C getrocknet. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und erneut gekühlt. Dadurch wurden mehrere Chargen eines gelben Pulvers erhalten.

3.2:

Ausbeute: 65 %;

ESI-MS: m/z = 1097,77 ($M_{3.2} + H^+$).

EA: gem.: N (7,71 %), C(71,27 %), H (9,09 %); ber.: N (7,66 %), C(74,41 %), H (9,18 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 223, 264, 332.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3431 (sw), 3300 (mtl), 3095 (sw), 2958 (st), 2908 (st), 2870 (st), 2561 (sw, br), 1653 (st), 1626 (st), 1594 (sw), 1560 (mtl), 1520 (sw), 1468 (st), 1441 (st), 1392 (mtl), 1362 (sw), 1321 (sw), 1273 (st), 1252 (st), 1201 (mtl), 1174 (st), 1134 (sw), 1115 (sw), 1047 (sw), 1026 (sw), 984 (sw), 877 (mtl), 829 (mtl), 804 (mtl), 771 (mtl), 728 (sw), 711 (sw), 644 (mtl), 542, 505, 470 (sw), 407 (mtl).

$^1\text{H-NMR}$ (DCM- d_2 , 600,13 MHz): δ (ppm): 1,24 (18H, s, H-2), 1,25 (18H, s, H-4), 1,38 (18H, s, H-1), 1,42 (18H, s, H-3), 3,48 (4H, m, H-16), 3,87 (2H, m, H-13), 4,14 (2H, m, H-14), 4,19 (2H, m, H-13'), 6,78 (2H, m, H-15), 7,01 (2H, m, $^4J_{\text{HH}} = 2,32$ Hz, H-6), 7,07 (2H, m, $^4J_{\text{HH}} = 2,32$ Hz, H-8), 7,33 (2H, d, $^4J_{\text{HH}} = 2,08$ Hz, H-5), 7,40 (2H, d, d, $^4J_{\text{HH}} = 2,08$ Hz, H-7), 8,27 (2H, s, H11), 8,35 (2H, s, H-12), 12,62 (2H, s, s, H-9), 13,30 (2H, s, s, H-10).

¹³C-NMR (DCM-d₂, 600,13 MHz): δ (ppm): 29,38 (C-1), 29,46 (C-3), 31,37 (C-4), 31,43 (C-2), 34,06 (C-8), 34,10 (C-7), 34,99 (C-5), 35,05 (C-8), 40,01 (C-26), 62,02 (C-23), 73,55 (C-24), 117,59 (C-20), 117,66 (C-14), 126,10 (C-13), 126,98 (C-19), 127,25 (C-11), 128,25 (C-17), 136,64 (C-10), 136,78 (C-16), 140,09 (C-12), 140,82 (C-18), 157,68 (C-15), 157,97 (C-9), 168,40 (C-21), 170,29 (C-25), 170,37 (C-22).

3.3:

Ausbeute: 54 %;

ESI-MS: m/z = 1111,79 (M_{3,3} + H⁺).

EA: gem.: N (7,54 %), C(74,83 %), H (9,41 %); ber.: N (7,56 %), C(74,55%), H (9,25 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 223, 266, 333.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430 (sw), 3315 (mtl), 3095 (sw), 2958 (st), 2910 (st), 2868 (st), 1655 (st), 1626 (st), 1595 (sw), 1558 (mtl), 1524 (sw), 1470 (st), 1441 (st), 1392 (mtl), 1361 (st), 1321 (sw), 1273 (st), 1250 (st), 1201 (mtl), 1175 (st), 1134 (sw), 1115 (sw), 1051 (sw), 1026 (sw), 984 (sw), 878 (mtl), 829 (mtl), 804 (mtl), 771 (mtl), 729 (mtl), 712 (sw), 644 (mtl), 586 (sw), 544 (sw), 540 (sw), 503 (sw), 471 (sw), 431 (sw), 408 (mtl).

¹H-NMR (DCM-d₂, 600,13 MHz): δ (ppm): 1,25 (18H, s, H-2), 1,26 (18H, s, H-4), 1,38 (18H, s, H-1), 1,42 (18H, s, H-3), 1,67 (2H, m, H-17), 3,38 (4H, m, H-16), 3,95 (2H, d, H-13), 4,20 (2H, H-14), 4,22 (2H, H-13'), 6,61 (2H, H-15), 7,03 (2H, ⁴J_(HH) = 2,20 Hz, H-6), 7,10 (2H, ⁴J_(HH) = 2,20 Hz, H-8), 7,34 (2H, ⁴J_(HH) = 2,32 Hz, H-5), 7,40 (2H, ⁴J_(HH) = 2,32 Hz, H-7), 8,34 (2H, s, H-11), 8,40 (2H, s, H-12), 12,67 (2H, s, H-9), 13,29 (2H, s, H-10).

¹³C-NMR (DCM-d₂, 600,13 MHz): δ (ppm): 30,84 (C-27), 29,35 (C-1), 29,42 (C-3), 31,38 (C-4), 31,42 (C-2), 34,06 (C-6), 34,11 (C-7), 34,98 (C-5), 35,04 (C-8), 39,31 (C-26), 62,20 (C-23), 73,76 (C-24), 117,60 (C-20), 117,68 (C-14), 126,08 (C-13), 126,91 (C-19), 127,26 (C-11), 128,17 (C-17), 136,63 (C-10), 136,77 (C-16), 140,01 (C-12), 140,74 (C-18), 157,73 (C-15), 157,99 (C-9), 168,44 (C-21), 169,93 (C-25), 170,15 (C-22).

3.4:

Ausbeute: 52 %;

ESI-MS: m/z = 1125,80 (M_{3,4} + H⁺).

EA: gem.: N (7,40 %), C(74,58 %), H (9,31 %); ber.: N (7,47 %), C(74,69 %), H (9,31 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 224, 266, 334.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3049 (sw), 2955 (st), 2906 (st), 2868 (st), 1729 (sw), 1678 (sw), 1612 (st), 1587 (st), 1525 (st), 1462 (tlm), 1429 (mtl), 1408 (sw), 1387 (mtl), 1360 (mtl), 1317 (mtl), 1270 (mtl), 1254 (mtl), 1201 (mtl), 1176 (mtl), 1134 (sw), 1095 (sw), 1026 (sw), 916 (sw), 868 (sw), 843 (sw), 787 (mtl), 746 (sw), 640 (sw), 546 (sw), 426 (mtl), 401 (mtl).

¹H-NMR (DCM-d₂, 600,13 MHz): δ (ppm): 1,25 (18H, s, H-2), 1,26 (18H, s, H-4), 1,38 (18H, s, H-1), 1,40 (18H, s, s, H-3), 1,52 (4H, H-17), 3,28 (4H, m, H-16), 3,93 (2H, m, H-13), 4,22

(2H, H-14), 4,25 (2H, m, H-13'), 6,41 (2H, m, H-15), 7,03 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,27$ Hz, H-6), 7,10 (2H, d, d, $^4J_{(HH)} = 2,27$ Hz, H-8), 7,34 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,20$ Hz, H-5)), 7,40 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,20$ Hz, H-7), 8,34 (2H, s, H-11), 8,38 (2H, s, H-12), 12,70 (2H, s, H-9), 13,32 (2H, s, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCM- d_2 , 600,13 MHz): δ (ppm): 30,51 (C-27), 29,34 (C-1), 29,38 (C-3), 31,37 (C-4), 31,42 (C-2), 34,06 (C-6), 34,12 (C-7), 34,99 (C-5), 35,03 (C-8), 39,27 (C-26), 62,22 (C-23), 73,68 (C-24), 117,54 (C-20), 117,65 (C-14), 126,10 (C-13), 126,88 (C-19), 127,20 (C-11), 128,24 (C-17), 136,59 (C-10), 136,81 (C-16), 140,06 (C-12), 140,87 (C-18), 157,69 (C-15), 157,97 (C-9), 168,37 (C-21), 169,66 (C-25), 170,07 (C-22).

3.5:

Ausbeute: 73 %;

ESI-MS: $m/z = 1139,82$ ($M_{3,5} + H^+$).

EA: gem.: N (7,39 %), C(73,58 %), H (9,29 %); ber.: N (7,37 %), C(74,83 %), H (9,38 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 220, 265, 333.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (sw), 2955 (st), 2906 (st), 2868 (st), 1684 (sw), 1672 (sw), 1609 (sw), 1611 (st), 1585 (st), 1526 (st), 1463 (mtl), 1431 (mtl), 1408 (sw), 1387 (sw), 1360 (mtl), 1317 (mtl), 1265 (mtl), 1254 (mtl), 1232 (sw), 1201 (mtl), 1176 (mtl), 1134 (sw), 1093 (sw), 1026 (sw), 931 (sw), 916 (sw), 872 (sw), 843 (sw), 787 (sm), 746 (sw), 640 (sw), 550 (sw), 457 (sw), 436 (mtl), 424 (sw), 410 (mtl).

$^1\text{H-NMR}$ (DCM- d_2 , 600,13 MHz): δ (ppm): 1,26 (2H, m, H-18), 1,25 (18H, s, H-2), 1,26 (18H, s, H-4), 1,37 (18H, s, H-1), 1,40 (18H, s, H-3), 1,49 (4H, m, H-17), 3,25 (4H, m, H-16), 3,96 (2H, m, H-13), 4,24 (2H, m, H-14), 4,26 (2H, m, H-13'), 6,32 (2H, m, H-15), 7,04 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,20$ Hz, H-6), 7,11 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,20$ Hz, H-8), 7,35 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,20$ Hz, H-5), 7,41 (2H, d, $^4J_{(HH)} = 2,20$ Hz, H-7), 8,36 (2H, s, H-11), 8,41 (2H, s, H-12), 12,70 (2H, s, H-9)), 13,32 (2H, s, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCM- d_2 , 600,13 MHz): δ (ppm): 25,98 (C-28), 29,71 (C-27), 29,34 (C-1), 29,37 (C-3), 31,36 (C-4), 31,41 (C-2), 34,05 (C-6), 34,12 (C-7), 34,98 (C-5), 35,03 (C-8), 39,19 (C-26), 62,31 (C-23), 73,64 (C-24), 117,53 (C-20), 117,65 (C-14), 126,10 (C-13), 126,87 (C-19), 127,20 (C-11), 128,27 (C-17), 136,58 (C-10), 136,83 (C-16), 140,05 (C-12), 140,89 (C-18), 157,69 (C-15), 157,98 (C-9), 168,37 (C-21), 169,52 (C-25), 170,00 (C-22).

3.6:

Ausbeute: 49 %;

ESI-MS: $m/z = 1153,72$ ($M_{3,6} + H^+$).

EA: gem.: N (7,27 %), C(74,85 %), H (9,57 %); ber.: N (7,28 %), C(74,96 %), H (9,44 %).

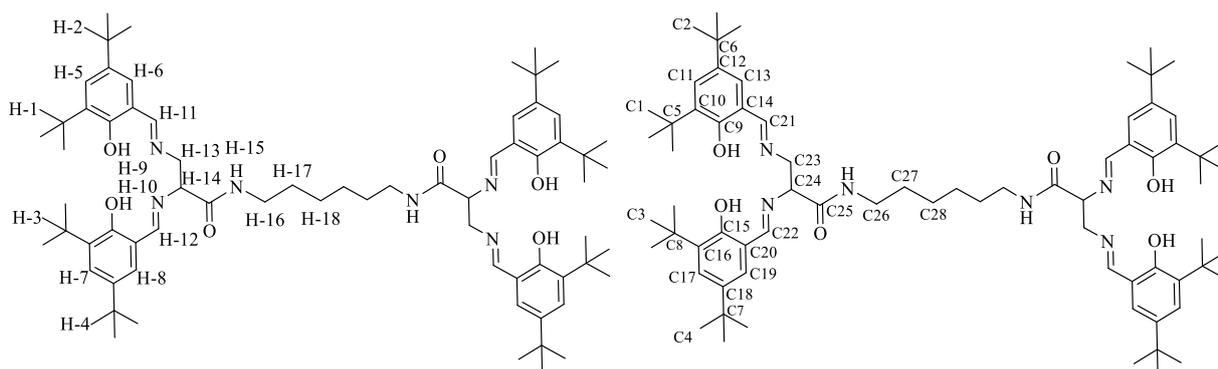
UV-Vis (DCM): λ (nm) = 220, 265, 333.

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (mtl/br), 3315 (mtl/br), 3095 (sw), 2958 (st), 2908 (st), 2868 (st), 2708 (sw/br), 1655(st), 1626 (st), 1594 (mtl), 1558 (mtl), 1470 (st), 1441 (st), 1392

(mtl), 1362 (st), 1321 (sw), 1273 (st), 1250 (st), 1201 (mtl), 1174 (mtl), 1134 (sw), 1114 (sw), 1051 (sw), 1026 (sw), 984 (sw), 966 (sw), 930 (sw), 878 (sw), 828 (mtl), 804 (mtl), 771 (mtl), 729 (sw), 712 (sw), 644 (mtl), 586 (sw), 503 (sw), 471 (sw), 431 (sw), 426 (sw), 409 (sw).

¹H-NMR (DCM-d₂, 600,13 MHz): δ (ppm): 1,26 (4H, m, H-2), 1,27 (18H, s, H-2), 1,29 (18H, s, H-4), 1,41 (18H, s, H-1), 1,43 (18H, s, H-3), 1,49 (4H, m, H-17), 3,30 (4H, m, H-16), 3,96 (2H, m, H-13), 4,21 (2H, m, H-14), 4,26 (2H, m, H-13'), 6,30 (2H, m, H-15), 7,03 (2H, d, ⁴J_(HH)= 2,38 Hz, H-6), 7,11 (2H, d, ⁴J_(HH)= 2,38 Hz, H-8), 7,36 (2H, d, ⁴J_(HH)= 2,38 Hz, H-5), 7,43 (2H, d, ⁴J_(HH)= 2,38 Hz, H-7), 8,35 (2H, s, H-11), 8,40 (2H, s, H-12), 12,69 (2H, s, H-9), 13,36 (2H, s, H-10).

¹³C-NMR (DCM-d₂, 600,13 MHz): δ (ppm): 26,08 (C-28), 29,29 (C-27), 29,37 (C-1), 29,38 (C-3), 31,37 (C-4), 31,43 (C-2), 34,06 (C-6), 34,12 (C-7), 34,99 (C-5), 35,04 (C-8), 39,17 (C-26), 62,32 (C-23), 73,71 (C-24), 117,58 (C-20), 117,68 (C-14), 126,10 (C-13), 126,87 (C-19), 127,19 (C-11), 128,23 (C-17), 136,60 (C-10), 136,84 (C-16), 140,05 (C-12), 140,89 (C-18), 157,72 (C-15), 158,00 (C-9), 168,37 (C-21), 169,50 (C-25), 169,95 (C-22).



7.3.7 Darstellung der Verbindungen 4.2 – 4.6

Allgemeine Vorschrift: In einen inertisierten Schlenkolben wurde unter Argonatmosphäre 1 Äquiv. des Präkursor-liganden **3.2 – 3.6** gegeben, in entgastem Ethanol suspendiert und fünf Minuten mit Argon entgast. Anschließend wurde die Suspension mit 2 Äquiv. Cobalt(II)acetat-tetrahydrat versetzt. Während der Zugabe bildete sich eine rot-braune Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang bei 60°C gerührt und anschließend unter Argonatmosphäre stark eingeengt. Die Lösung wurde mit Dichlormethan versetzt und drei Mal mit entgastem VE-Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit abs. DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und unter reduziertem Druck bei 30°C vom Lösungsmittel befreit, was zur Bildung eines rot-braunen Feststoffs führte. Dieser wurde 16 Stunden lang unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, was zur Bildung einer tief roten kristallinen Substanz führte.

4.2:

Ausbeute: 91 %;

HRMS: $m/z_{(\text{gem.})} = 1209,59580$; $m/z_{(\text{ber.})} = 1209,59715$.

EA: gem.: N (6.81 %), C(67.08 %), H (8.06 %); ber.: N (6.93 %), C(67.42 %), H (7,99 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 246, 362, 424, 450 – 550 (br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3047 (sw), 2955 (st), 2906 (st), 2868 (st), 2359 (mtl), 1614 (st), 1589 (st), 1525 (st), 1461 (mtl), 1431 (mtl), 1408 (sw), 1387 (sw), 1360 (mtl), 1319 (mtl), 1254 (mtl), 1201 (mtl), 1176 (mtl), 1025 (mtl), 916 (mtl), 868 (mtl), 841 (sw), 787 (mtl), 746 (sw), 640 (sw), 545 (sw), 472 (sw), 420 (mtl).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): $g = 2,00$ (Oktett)

4.3:

Ausbeute: 91 %;

HRMS: $m/z_{(\text{gem.})} = 1224,61511$; $m/z_{(\text{ber.})} = 1224,62063$.

EA: gem.: N (5,71 %), C(71,04 %), H (9,27 %); ber.: N (5,64 %), C(70,94 %), H (9,07 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 246, 364, 425, 450 – 550 (br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3051 (sw), 2955 (st), 2906 (st), 2868 (st), 1675 (sw), 1614 (st), 1587 (st), 1525 (st), 1462 (mtl), 1431 (mtl), 1408 (sw), 1387 (sw), 1360 (mtl), 1319 (mtl), 1254 (mtl), 1202 (sw), 1176 (mtl), 1095 (sw), 1026 (sw), 931 (sw), 916 (sw), 867 (sw), 840 (sw), 787 (mtl), 746 (sw), 673 (sw), 640 (sw), 546 (sw), 420 (mtl).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): $g = 2,00$ (Oktett)

4.4:

Ausbeute: 81 %;

HRMS: $m/z_{(\text{gem.})} = 1238,63381$; $m / z_{(\text{ber.})} = 1238,63628$.

EA: gem.: N (6,77 %), C(67,40 %), H (8,14 %); ber.: N (6,78 %), C(67,83 %), H (8,13 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 248, 367, 426, 450 – 550 (br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3049 (sw), 2955 (st), 2906 (st), 2868 (st), 1729 (sw), 1678 (sw), 1612 (st), 1587 (st), 1525 (st), 1462 (tlm), 1429 (mtl), 1408 (sw), 1387 (mtl), 1360 (mtl), 1317 (mtl), 1270 (mtl), 1254 (mtl), 1201 (mtl), 1176 (mtl), 1134 (sw), 1095 (sw), 1026 (sw), 916 (sw), 868 (sw), 843 (sw), 787 (mtl), 746 (sw), 640 (sw), 546 (sw), 426 (mtl), 401 (mtl).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): $g = 2,00$ (Oktett)

4.5:

Ausbeute: 64 %;

HRMS: $m/z_{(\text{gem.})} = 1252,65030$; $m / z_{(\text{ber.})} = 1252,65193$.

EA: gem.: N (6,83 %), C(67,94 %), H (8,27 %); ber.: N (6,70 %), C(68,03 %), H (8,20 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 248, 370, 426, 450 – 550 (br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (sw), 2955 (st), 2906 (st), 2868 (st), 1684 (sw), 1672 (sw), 1609 (sw), 1611 (st), 1585 (st), 1526 (st), 1463 (mtl), 1431 (mtl), 1408 (sw), 1387 (sw), 1360 (mtl), 1317 (mtl), 1265 (mtl), 1254 (mtl), 1232 (sw), 1201 (mtl), 1176 (mtl), 1134 (sw), 1093 (sw), 1026 (sw), 931 (sw), 916 (sw), 872 (sw), 843 (sw), 787 (sm), 746 (sw), 640 (sw), 550 (sw), 457 (sw), 436 (mtl), 424 (sw), 410 (mtl).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): $g = 2,00$ (Oktett)

4.6:

Ausbeute: 63 %;

HRMS: $m/z_{(\text{gem.})} = 1266,66617$; $m / z_{(\text{ber.})} = 1266,66758$.

EA: gem.: N (6,45 %), C(68,32 %), H (8,52 %); ber.: N (6,63 %), C(68,23 %), H (8,27 %).

UV-Vis (DCM): λ (nm) = 224, 367, 426, 450 – 550 (br).

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3051 (w), 2955 (s), 2906 (m), 2868 (s), 1698 (s), 1614 (s), 1583 (s), 1525 (s), 1462 (m), 1427 (m), 1406 (w), 1387 (w), 1360 (m), 1317 (w), 1265 (m), 1253 (m), 1201 (m), 1176 (m), 1132 (w), 1095 (w), 1026 (w), 941 (w), 868 (m), 841 (w), 787 (m), 746 (w), 640 (w), 547 (w), 509 (w), 420 (w), 414 (w).

ESR (Toluol : DCM; 9 : 1): $g = 2,00$ (Oktett)

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Schiff, *Ann. Suppl.*, 3, 343, 1864.
- [2] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 410-421, 2004.
- [3] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Liebigs Ann.*, 503, 84-130, 1933.
- [4] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 13, 252-260, 1938.
- [5] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science*, Bd. 299, 1691-1693, 2003.
- [6] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 106, 3987-4043, 2006.
- [7] E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7606-7617, 1885.
- [8] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2309-2320, 1986.
- [9] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2801-2803, 1990.
- [10] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Asymmetry*, 2, 481-494, 1990.
- [11] T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, 41, 3647-3651, 2000.
- [12] J. A. Miller, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem.*, 114, 3077-3080, 2002.
- [13] J. A. Miller, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2953-2956, 2002.
- [14] H. Reiss, H. Shalit, V. Vershinin, N. Y. More, H. Forckosh, D. Pappo, *J. Org. Chem.*, 84, 7950-7960, 2019.
- [15] S. Condon, C. Cannes, F. Bedioui, *J. Chem.*, 1-6, 2019.
- [16] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5897-5898, 1995.
- [17] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 5326-5327, 1993.
- [18] Y. N. Belokon, M. North, T. Parsons, *Org. Lett.*, 2, 1617-1619, 2000.
- [19] G. Huang, M. Ke, Y. Tao, F. Chen, *J. Org. Chem.*, 85, 5321-5329, 2020.
- [20] Z. Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 102, 3543-3578, 2002.
- [21] T. Belser, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.*, 350, 967-971, 2008.
- [22] B. A. Clendenin, J. A. Miranda, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14, 7995-8013, 2019.
- [23] S. Mukhopadhyay, O. Basu, A. Kar, S. K. Das, *Inorg. Chem.*, 59, 472-483, 2020.
- [24] S. Realista, P. Ramgi, B. d. P. Cardoso, A. I. Melato, A. S. Viana, M. J. Calhorda, P. N. Martinho, *Dalton Trans.*, 45, 14725-14733, 2016.
- [25] S. Verma, R. I. Kureshy, T. Roy, M. Kumar, A. Das, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, H. C. Bajaj, *Catal. Commun.*, 61, 78-82, 2015.
- [26] B. Feldscher, A. Stammeler, H. Bögge, T. Glaser, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 388-397, 2013.
- [27] R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3604-3607, 2000.
- [28] R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.*, 112, 3750-3753, 2000.
- [29] T. Roy, S. Barik, M. Kumar, R. I. Kureshy, B. Ganguly, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, H. C. Bajaj, *Catal. Sci. Technol.*, 4, 3899-3908, 2014.
- [30] R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8825-8834, 1999.
- [31] A. C. W. Leung, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Macromolecules*, 36, 5051-5054, 2003.

- [32] H. Houjou, M. Kamura, Y. Nagano, M. Ito, S. Aomori, M. Oh-e, *Org. Electron.*, 14, 3472-3476, 2013.
- [33] J. K. H. Hui, Z. Yu, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7980-7983, 2007.
- [34] J. K. H. Hui, Z. Yu, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem.* 2007, 119, 8126-8129, 2007.
- [35] S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2354-2364, 2008.
- [36] S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Angew. Chem.*, 120, 2388–2399, 2008.
- [37] R. M. Clarke, T. Storr, *Dalton Trans.*, 43, 9380-9391, 2014.
- [38] D. E. White, P. M. Tadross, Z. Lu, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron*, 70, 4165-4180, 2014.
- [39] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1374-1377, 2002.
- [40] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.*, 114, 1432–1435, 2002.
- [41] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2687-2688, 2001.
- [42] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem.*, 96, 392-400, 1974.
- [43] A. Kapturkiewicz, B. Behr, *Inorg. Chim. Acta*, 69, 247-251, 1983.
- [44] A. Kapturkiewicz, B. Behr, *J. Electroanal. Chem.*, 163, 189-198, 1984.
- [45] A. Nishinaga, K. Tajima, B. Speiser, E. Eichhorn, A. Rieker, H. Ohya- Nishiguchi, K. Ishizu, *Chem. Lett.*, 1403-1406, 1991.
- [46] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, *Z. anorg. allg. Chem.*, 623, 810-817, 1997.
- [47] E. Eichhorn, „Analyse thermodynamischer Parameter von Solvensaustauschreaktionen an N,N-Bis-(2-oxybenzyliden)ethylendiiminatokobalt(II) mit elektroanalytischen Methoden,“ *Dissertation, Universität Tübingen*, 1995.
- [48] M. E. Furrow, S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, 63, 6776-6777, 1889.
- [49] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1307-1315, 2002.
- [50] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 107, 2388-2410, 2007.
- [51] T. Kurahashi, H. Fujii, *Inorg. Chem.*, 52, 3908-3919, 2013.
- [52] A. Kochem, H. Kanso, B. Baptiste, H. Arora, C. Philouze, O. Jarjays, H. Vezin, D. Luneau, M. Orio, F. Thomas, *Inorg. Chem.*, 51, 10557-10571, 2012.
- [53] M. Orio, O. Jarjays, H. Kanso, C. Philouze, F. Neese, F. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 4989-4992, 2010.
- [54] M. Orio, O. Jarjays, H. Kanso, C. Philouze, F. Neese, F. Thomas, *Angew. Chem.*, 122, 5109-5112, 2010.
- [55] A. Schank, *Diplomarbeit Universität Tübingen*, 27-31, 2011.
- [56] R. F. Winter, *Organometallics*, 33, 4517-4536, 2014.
- [57] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 322-327, 1948.
- [58] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 327-338, 1948.
- [59] A. Ševčík, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13, 349 - 377, 1948.
- [60] W. Vielstich, *2. Instrumentenkunde*, 71, 29-36, 1963.
- [61] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706-723, 1964.
- [62] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, 15, 21-26, 1981.
- [63] J. Heinze, *Angew. Chem.*, 105, 1327-1349, 1993.
- [64] H. J. Haase, *Elektrochemische Stripping-Analyse: Eine Einführung für Praktiker*, Weinheim: VCH-Verlag, 1996.

- [65] H. W. Nürnberg, Differentielle Pulspolarographie, Pulsvoltammetrie und Pulsinversvoltammetrie, Analytiker Taschenbuch, 2, Heidelberg, 1981, 211.
- [66] E. P. Parry, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 37, 1634-1637, 1965.
- [67] J. Wang, Analytical Electrochemistry, New-York: Wiley, 1994.
- [68] N. Petersen, J. W. Raebiger, J. S. Miller, *J. Solid State Chem.*, 159, 403-406, 2001.
- [69] V. T. Kasumov, F. Köksal, *Spectrochimica Acta*, 61, 225-231, 2005.
- [70] V. T. Kasumov, S. Özlap-Yaman, E. Tas, *Spectrochimica Acta*, 62, 716-720, 2005.
- [71] J. R. Zamian, E. R. Dockal, *Transition Met. Chem.*, 21, 370-376, 1996.
- [72] J. Raunecker, „Synthese und Charakterisierung von brückensubstituierten Übergangsmetall-Salen-Komplexen,“ *Zulassungsarbeit, Universität Tübingen*, 37, 2009.
- [73] O. Signorini, E. R. Dockal, G. Castellano, G. Olivia, *Polyhedron*, 15, 245-255, 1996.
- [74] S. Zolezzi, A. Decinti, E. Spodine, *Polyhedron*, 18, 897-904, 1999.
- [75] R. C. Felicio, E. T. G. Cavalheiro, E. R. Dockal, *Polyhedron*, 20, 261-268, 2001.
- [76] K. Gutierrez, J. Corchado, S. Lin, Z. Chen, D. M. P. Cruz, *Inorg. Chim. Acta*, 474, 118-127, 2018.
- [77] F. Dogan, M. Ulusoy, O. F. Öztürk, I. Kaya, B. Salih, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 96, 267-276, 2009.
- [78] M. T. Räisänen, P. d. Almeida, K. Meinander, M. Kemell, I. Mutikainen, M. Leskelä, T. Repo, *Thin Solid Films*, 516, 2948-2956, 2008).
- [79] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, S. Romera, E. R. Dockal, *Polyhedron*, 26, 1373-1382, 2007.
- [80] B. Rhodes, S. Rowling, P. Tidswell, S. Woodward, S. M. Brown, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 116, 375-384, 1997.
- [81] J. Welby, L. N. Rusere, J. M. Tanski, L. A. Tyler, *Inorg. Chim. Acta*, 362, 14005-1411, 2009.
- [82] A. Pui, C. Policar, J. P. Mahy, *Inorg. Chim. Acta*, 360, 2139-2144, 2007.
- [83] A. Böttcher, H. Elias, E. G. Jäger, H. Langfelderova, M. Mazur, L. Müller, H. Paulus, P. Pelikan, M. Rudolph, M. Valko, *Inorg. Chem.*, 32, 4131-4138, 1993.
- [84] H. Kanso, R. M. Clarke, A. Kochem, H. Arora, C. Philouze, O. Jarjeyes, T. Storr, F. Thomas, *Inorg. Chem.*, 59, 5133-5148, 2020.
- [85] A. Zelewsky, H. Fierz, *Helv. Chim. Acta*, 56, 977-980, 1973.
- [86] B. B. Wayland, M. E. Abd-Elmageed, L. F. Mehne, *Inorg. Chem.*, 14, 1456-1469, 1975.
- [87] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 419-424, 1973.
- [88] T. Katsuki, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 437-444, 2004.
- [89] B. Speiser, H. Stahl, *Angew. Chem.*, 107, 1222-1224, 1995.
- [90] B. Speiser, H. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1086-1089, 1995.
- [91] R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.*, 79, 139-179, 1979.
- [92] A. Berkefeld, *persönliche Mitteilung*.
- [93] G. Jeschke, „Einführung in die ESR-Spektroskopie,“ *Vorlesungs-Skript, ETH Zürich*, 2006.

- [94] H. Takashima, C. Hirai, K. Tsukahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1629-1634, 2005.
- [95] N. Srinivasan, A. Yurek-George, A. Ganesan, *Mol. Divers.*, 9, 291–293, 2005.
- [96] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2 Hrgs., New York: John Wiley and Sons. Inc., 2001.
- [97] F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3980-3989, 2006.
- [98] J. Janisch, R. Klinkhammer, A. Ruff, J. Schäfer, B. Speiser, C. Wolf, *Electrochim. Acta*, 110, 608-618, 2013.
- [99] D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Organic Solvents*, Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [100] P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, P. L. Fabre, D. de Montauzon, *Electrochim. Acta*, 30, 1485-1490, 1985.
- [101] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quinones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.*, 15, 1996-1976, 2009.
- [102] A. Schank, B. Speiser, A. Stickel, *J. Electroanal. Chem.*, 779, 173-145, 2016.
- [103] M. T. Speidel, *Dissertation, Universität Tübingen*, 121-124, 2020.
- [104] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 23, 831-847, 1984.
- [105] W. L. Jolly, *Inorganic Syntheses*, New-York: McGraw-Hill, 1968, 120-122.
- [106] O. Duschek, V. Gutmann, *Monatsh. Chem.*, 104 (4), 990-997, 1973.
- [107] M. P. Mousavi, P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, Nr. 85 (19), 8895-8901, 2013.
- [108] J. Janisch, A. Ruff, B. Speiser, C. Wolf, J. Zigelli, S. Benthin, H. A. Mayer, *J. Solid State Electrochem.*, 15, 2083-2094, 2011.
- [109] H. Kanso, R. M. Clarke, A. Clarke, H. Arora, C. Philouze, O. Jarayes, T. Storr, F. Thomas, *Inorg. Chem.*, 59, 5133-5148, 2020.
- [110] N. G. Tsierkezos, *J. Solution Chem.*, 36, 289-302, 2007.
- [111] M. Wojdyr, *J. Appl. Crystallogr.*, 1126-1128, 2010.
- [112] M. P. Stewart, L. M. Paradee, I. Raabe, N. Trapp, J. S. Slattery, I. Krossing, W. E. Geiger, *J. Fluorine Chem.*, 131, 1091-1095, 2010.
- [113] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, H. Stahl, *Inorg. Chem.*, 36, 3307-3317, 1997.
- [114] R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2336-2344, 1965.
- [115] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 419-424, 1973.
- [116] R. M. Clarke, K. Hazin, J. R. Thompson, D. Savard, K. E. Prosser, T. Storr, *Inorg. Chem.*, 55, 762-774, 2016.
- [117] M. V. Novozhilova, E. A. Smirnova, J. A. Polozhentseva, J. A. Danilova, I. A. Chepurnaya, M. P. Karushev, V. V. Malev, A. M. Timonov, *Electrochim. Acta*, 282, 105-115, 2018.
- [118] X. Zhuang, K. Oyaizu, Y. Niu, K. Koshika, X. Chen, H. Nishide, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 669-676, 2010.
- [119] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.*, 13, 42-44, 1994.

9 Anhang

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.2** in Elektrolyt I.

Tabelle 41: $\Delta E_p / V$ von **4.2** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,048	0,064	0,079
0,05	0,076	0,077	0,077	0,078	0,074
0,1	0,076	0,076	0,077	0,077	0,076
0,2	0,076	0,077	0,078	0,077	0,078
0,5	0,076	0,078	0,077	0,081	0,079
1	0,074	0,080	0,080	0,084	0,082
2	0,072	0,078	0,082	0,093	0,093

Tabelle 42: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von **4.2** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,048	0,064	0,079
0,05	0,87	0,84	0,79	0,81	0,81
0,1	0,93	0,88	0,86	0,87	0,90
0,2	1,02	0,95	0,93	0,93	0,96
0,5	1,08	1,00	0,98	0,97	1,00
1	1,14	1,03	1,01	0,99	1,02
2	1,14	1,04	1,02	1,01	1,03

Tabelle 43: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.2** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,048	0,064	0,079
0,05	2,16	2,32	2,43	2,38	2,20
0,1	2,16	2,32	2,35	2,36	2,42
0,2	2,10	2,27	2,30	2,32	2,38
0,5	2,06	2,21	2,26	2,27	2,35
1	2,00	2,18	2,21	2,22	2,30
2	1,99	2,10	2,15	2,13	2,26

Tabelle 44: \bar{E} / V von 4.2 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,048	0,064	0,079
0,05	-0,135	-0,130	-0,133	-0,132	-0,132
0,1	-0,134	-0,130	-0,132	-0,132	-0,132
0,2	-0,135	-0,130	-0,133	-0,133	-0,132
0,5	-0,136	-0,131	-0,134	-0,132	-0,131
1	-0,139	-0,130	-0,134	-0,132	-0,132
2	-0,143	-0,130	-0,139	-0,136	-0,133
$\bar{E} 0,133 \pm 0,003$					

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von 4.3 in Elektrolyt I.

Tabelle 45: $\Delta E_p / V$ von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	0,080	0,082	0,082	0,081	0,081
0,1	0,080	0,082	0,082	0,081	0,083
0,2	0,079	0,080	0,084	0,084	0,083
0,5	0,080	0,089	0,091	0,091	0,085
1	0,084	0,095	0,094	0,095	0,093
2	0,087	0,093	0,098	0,097	0,097

Tabelle 46: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	1,01	0,98	0,95	0,94	0,94
0,1	1,05	1,01	0,98	0,97	0,97
0,2	1,07	1,03	0,99	0,99	0,98
0,5	1,10	1,05	1,00	1,00	1,00
1	1,14	1,06	1,03	1,02	1,02
2	1,23	1,13	1,10	1,07	1,06

Tabelle 47: $i_p^{\text{Norm}} / \mu\text{A s}^{1/2}(\text{mV}^{1/2} \text{mM})^{-1}$ von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	1,93	2,06	2,06	2,07	2,08
0,1	1,92	2,04	2,02	2,04	2,06
0,2	1,93	2,04	2,02	2,04	2,04
0,5	1,93	2,01	1,99	2,02	2,01
1	1,93	2,05	1,98	1,99	2,01
2	1,92	2,02	1,93	1,95	2,01

Tabelle 48: \bar{E} / V von 4.3 in Elektrolyt I.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	-0,135	-0,136	-0,136	-0,138	-0,135
0,1	-0,138	-0,137	-0,137	-0,138	-0,135
0,2	-0,137	-0,137	-0,139	-0,138	-0,134
0,5	-0,139	-0,136	-0,137	-0,137	-0,133
1	-0,143	-0,141	-0,139	-0,138	-0,133
2	-0,143	-0,140	-0,139	-0,136	-0,133
$\bar{E} = 0,137 \pm 0,003$					

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von 4.4 in Elektrolyt I.

Tabelle 49: $\Delta E_p / \text{V}$ von 4.4 in Elektrolyt I.

$v / \text{V s}^{-1}$	c^0 / mM				
	0,045	0,088	0,13	0,17	0,21
0,05	0,074	0,072	0,070	0,074	0,075
0,1	0,072	0,071	0,072	0,074	0,076
0,2	0,070	0,073	0,074	0,076	0,078
0,5	0,072	0,072	0,078	0,080	0,087
1	0,078	0,076	0,084	0,084	0,093
2	0,074	0,077	0,087	0,092	0,096

Tabelle 50: $i_p^{\text{Red}} / i_p^{\text{Ox}}$ von 4.4 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,045	0,088	0,13	0,17	0,21
0,05	0,93	0,94	0,94	0,94	0,95
0,1	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98
0,2	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99
0,5	1,00	0,99	0,99	0,98	0,99
1	1,02	1,00	0,99	0,98	0,99
2	1,06	1,00	0,99	0,98	0,98

Tabelle 51: $i_p^{\text{Norm}} / \mu A s^{1/2} (\text{mV}^{1/2} \text{mM})^{-1}$ von 4.4 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,045	0,088	0,13	0,17	0,21
0,05	2,46	2,55	2,53	2,58	2,56
0,1	2,49	2,56	2,54	2,59	2,56
0,2	2,53	2,60	2,56	2,61	2,56
0,5	2,66	2,66	2,60	2,63	2,55
1	2,87	2,79	2,68	2,71	2,59
2	3,19	3,02	2,82	2,82	2,62

Tabelle 52: \bar{E} / V von 4.4 in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,045	0,088	0,13	0,17	0,21
0,05	-0,146	-0,143	-0,146	-0,142	-0,143
0,1	-0,147	-0,143	-0,146	-0,142	-0,143
0,2	-0,147	-0,142	-0,146	-0,141	-0,142
0,5	-0,147	-0,141	-0,144	-0,141	-0,142
1	-0,147	-0,140	-0,144	-0,140	-0,140
2	-0,144	-0,138	-0,142	-0,136	-0,138
$\bar{E} = -0,143 \pm 0,003$					

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.5** in Elektrolyt I.

Tabelle 53: $\Delta E_p / V$ von **4.5** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,087	0,10	0,12	0,13	0,14
0,05	0,074	0,073	0,074	0,073	0,073
0,1	0,072	0,074	0,073	0,074	0,074
0,2	0,071	0,074	0,074	0,075	0,075
0,5	0,073	0,075	0,076	0,076	0,078
1	0,078	0,080	0,078	0,082	0,080
2	0,074	0,082	0,084	0,084	0,084

Tabelle 54: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von **4.5** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,087	0,10	0,12	0,13	0,14
0,05	0,83	0,87	0,89	0,90	0,93
0,1	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99
0,2	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01
0,5	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01
1	0,98	1,00	1,00	1,00	1,01
2	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01

Tabelle 55: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.5** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,087	0,10	0,12	0,13	0,14
0,05	2,35	2,32	2,34	2,35	2,34
0,1	2,29	2,28	2,29	2,30	2,31
0,2	2,28	2,27	2,28	2,29	2,30
0,5	2,29	2,27	2,28	2,28	2,29
1	2,34	2,31	2,30	2,29	2,29
2	2,39	2,34	2,34	2,30	2,31

Tabelle 56: \bar{E} / V von **4.5** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,087	0,10	0,12	0,13	0,14
0,05	-0,149	-0,148	-0,146	-0,144	-0,142
0,1	-0,150	-0,148	-0,145	-0,143	-0,141
0,2	-0,150	-0,148	-0,145	-0,143	-0,142
0,5	-0,150	-0,147	-0,144	-0,142	-0,141
1	-0,150	-0,147	-0,144	-0,142	-0,142
2	-0,146	-0,144	-0,143	-0,141	-0,138

$\bar{E} = 0,145 \pm 0,003$

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.6** in Elektrolyt I.

Tabelle 57: $\Delta E_p / V$ von **4.6** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	0,074	0,076	0,074	0,073	0,074
0,1	0,074	0,076	0,073	0,073	0,073
0,2	0,076	0,074	0,073	0,074	0,076
0,5	0,091	0,086	0,072	0,076	0,089
1	0,082	0,082	0,082	0,080	0,089
2	0,080	0,080	0,082	0,084	0,091

Tabelle 58: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von **4.6** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	0,95	0,93	0,95	0,95	0,94
0,1	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99
0,2	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
0,5	1,04	0,99	0,97	0,99	0,98
1	0,98	0,99	0,99	0,98	0,99
2	0,98	0,98	1,00	0,98	0,97

Tabelle 59: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.6** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	2,20	2,30	2,39	2,43	2,40
0,1	2,24	2,32	2,40	2,43	2,40
0,2	2,27	2,35	2,45	2,46	2,42
0,5	2,27	2,42	2,56	2,53	2,48
1	2,43	2,52	2,65	2,61	2,51
2	2,63	2,71	2,87	2,75	2,63

Tabelle 60: \bar{E} / V von **4.6** in Elektrolyt I.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,040	0,053	0,066	0,078	0,091
0,05	-0,141	-0,144	-0,141	-0,145	-0,145
0,1	-0,142	-0,144	-0,141	-0,146	-0,143
0,2	-0,142	-0,145	-0,140	-0,143	-0,144
0,5	-0,141	-0,145	-0,140	-0,145	-0,145
1	-0,142	-0,142	-0,138	-0,146	-0,142
2	-0,142	-0,140	-0,134	-0,146	-0,141

$\bar{E} = 0,143 \pm 0,002$

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.2** in Elektrolyt II.

Tabelle 61: $\Delta E_p / V$ von **4.2** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	0,122	0,119	0,124	0,123	0,116
0,1	0,123	0,120	0,124	0,119	0,118
0,2	0,124	0,123	0,124	0,118	0,119
0,5	0,127	0,129	0,131	0,121	0,120
1	0,133	0,134	0,138	0,126	0,123
2	0,138	0,139	0,134	0,124	0,129

Tabelle 62: I_p^{Red} / I_p^{Ox} von **4.2** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	0,87	0,91	0,88	0,94	0,92
0,1	0,91	0,95	0,93	0,96	0,96
0,2	0,92	0,98	0,95	0,97	0,97
0,5	0,94	1,00	0,96	0,98	0,99
1	0,98	1,02	0,98	0,99	1,01
2	1,04	1,05	1,05	1,04	1,02

Tabelle 63: $I_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.2** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	1,86	1,79	1,97	1,89	1,92
0,1	1,88	1,78	1,97	1,91	1,91
0,2	2,00	1,80	2,00	1,92	1,92
0,5	2,03	1,85	2,05	1,94	1,94
1	2,05	1,98	2,14	2,00	2,00
2	2,08	2,27	2,32	2,09	2,15

Tabelle 64: \bar{E} / V von **4.2** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,021	0,042	0,062	0,082	0,10
0,05	-0,141	-0,144	-0,142	-0,141	-0,142
0,1	-0,140	-0,145	-0,143	-0,145	-0,144
0,2	-0,141	-0,146	-0,144	-0,146	-0,142
0,5	-0,139	-0,146	-0,143	-0,146	-0,142
1	-0,139	-0,145	-0,143	-0,145	-0,141
2	-0,141	-0,145	-0,144	-0,145	-0,145
$\bar{E} = -0,143 \pm 0,002$					

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.3** in Elektrolyt II.

Tabelle 65: $\Delta E_p / V$ von **4.3** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,024	0,047	0,069	0,091	0,11
0,05	0,108	0,104	0,105	0,106	0,106
0,1	0,106	0,106	0,106	0,107	0,106
0,2	0,106	0,104	0,104	0,109	0,107
0,5	0,105	0,104	0,108	0,113	0,112
1	0,104	0,109	0,112	0,121	0,121
2	0,091	0,110	0,116	0,138	0,135

Tabelle 66: I_p^{Red} / I_p^{Ox} von **4.3** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,024	0,047	0,069	0,091	0,11
0,05	1,00	0,94	0,95	0,98	0,98
0,1	1,04	0,99	0,99	1,03	1,02
0,2	1,07	1,02	1,02	1,04	1,05
0,5	1,11	1,04	1,05	1,12	1,08
1	1,14	1,07	1,08	1,14	1,11
2	1,19	1,10	1,09	1,14	1,13

Tabelle 67: $I_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.3** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,024	0,047	0,069	0,091	0,11
0,05	1,90	1,94	1,93	1,93	2,00
0,1	1,92	1,94	1,93	1,91	2,00
0,2	1,99	1,97	1,94	1,90	2,02
0,5	2,14	2,04	1,97	1,89	2,07
1	2,35	2,13	2,00	1,90	2,17
2	2,62	2,24	2,03	1,96	2,39

Tabelle 68: \bar{E} / V von **4.3** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,024	0,047	0,069	0,091	0,11
0,05	-0,150	-0,143	-0,142	-0,143	-0,142
0,1	-0,151	-0,144	-0,142	-0,144	-0,144
0,2	-0,151	-0,146	-0,142	-0,146	-0,143
0,5	-0,153	-0,144	-0,141	-0,144	-0,142
1	-0,155	-0,144	-0,140	-0,144	-0,140
2	-0,160	-0,144	-0,139	-0,144	-0,141
$\bar{E} = 0,145 \pm 0,004$					

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von 4.4 in Elektrolyt II.

Tabelle 69: $\Delta E_p / V$ von 4.4 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,047	0,081	0,11	0,14	0,17
0,05	0,093	0,093	0,091	0,096	0,094
0,1	0,093	0,092	0,094	0,095	0,094
0,2	0,092	0,095	0,095	0,097	0,096
0,5	0,097	0,097	0,098	0,099	0,098
1	0,098	0,103	0,107	0,102	0,106
2	0,104	0,107	0,115	0,113	0,118

Tabelle 70: i_p^{Red} / i_p^{Ox} von 4.4 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,047	0,081	0,11	0,14	0,17
0,05	0,97	0,97	0,94	0,96	0,96
0,1	1,01	1,01	0,99	1,01	1,01
0,2	1,03	1,02	1,02	1,03	1,04
0,5	1,07	1,05	1,05	1,06	1,07
1	1,10	1,07	1,07	1,08	1,09
2	1,14	1,09	1,10	1,11	1,12

Tabelle 71: $i_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von 4.4 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,047	0,081	0,11	0,14	0,17
0,05	2,44	2,49	2,49	2,51	2,45
0,1	2,44	2,48	2,46	2,44	2,41
0,2	2,47	2,49	2,44	2,43	2,39
0,5	2,49	2,49	2,43	2,39	2,33
1	2,55	2,52	2,42	2,38	2,30
2	2,66	2,56	2,42	2,35	2,24

Tabelle 72: \bar{E} / V von 4.4 in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,047	0,081	0,11	0,14	0,17
0,05	-0,148	-0,143	-0,144	-0,145	-0,146
0,1	-0,149	-0,145	-0,145	-0,146	-0,146
0,2	-0,148	-0,143	-0,147	-0,146	-0,146
0,5	-0,150	-0,144	-0,146	-0,146	-0,146
1	-0,149	-0,144	-0,146	-0,143	-0,146
2	-0,150	-0,144	-0,147	-0,143	-0,144

$\bar{E} = 0,145 \pm 0,002$

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.5** in Elektrolyt II.

Tabelle 73: $\Delta E_p / V$ von **4.5** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,049	0,064	0,079
0,05	0,090	0,090	0,091	0,090	0,089
0,1	0,093	0,091	0,091	0,090	0,088
0,2	0,090	0,088	0,089	0,089	0,089
0,5	0,087	0,093	0,091	0,091	0,091
1	0,095	0,089	0,091	0,091	0,095
2	0,084	0,091	0,093	0,095	0,095

Tabelle 74: I_p^{Red} / I_p^{Ox} von **4.5** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,049	0,064	0,079
0,05	0,98	0,98	0,98	0,96	0,97
0,1	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01
0,2	1,03	1,03	1,02	1,02	1,03
0,5	1,06	1,05	1,02	1,03	1,03
1	1,08	1,05	1,03	1,03	1,04
2	1,09	1,05	1,04	1,05	1,05

Tabelle 75: $I_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.5** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,049	0,064	0,079
0,05	2,14	2,16	2,15	2,07	2,08
0,1	2,15	2,16	2,14	2,07	2,07
0,2	2,19	2,18	2,16	2,08	2,07
0,5	2,25	2,21	2,19	2,10	2,09
1	2,36	2,29	2,24	2,14	2,11
2	2,56	2,40	2,32	2,20	2,14

Tabelle 76: \bar{E} / V von **4.5** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,017	0,033	0,049	0,064	0,079
0,05	-0,150	-0,144	-0,141	-0,147	-0,146
0,1	-0,151	-0,144	-0,141	-0,148	-0,146
0,2	-0,150	-0,145	-0,142	-0,148	-0,146
0,5	-0,155	-0,143	-0,140	-0,148	-0,146
1	-0,149	-0,143	-0,140	-0,147	-0,144
2	-0,151	-0,143	-0,140	-0,146	-0,143

$\bar{E} = 0,146 \pm 0,004$

Zusammenstellung der Daten aus elektrochemischen Untersuchungen von **4.6** in Elektrolyt II.

Tabelle 77: $\Delta E_p / V$ von **4.6** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,012	0,027	0,041	0,055	0,064
0,05	0,094	0,093	0,096	0,094	0,092
0,1	0,092	0,092	0,093	0,092	0,093
0,2	0,093	0,093	0,095	0,096	0,095
0,5	0,097	0,095	0,095	0,100	0,098
1	0,097	0,095	0,101	0,108	0,105
2	0,087	0,097	0,106	0,110	0,108

Tabelle 78: I_p^{Red} / I_p^{Ox} von **4.6** in Elektrolyt II.

$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,012	0,027	0,041	0,055	0,064
0,05	0,99	0,97	0,91	0,97	0,99
0,1	1,00	1,01	0,99	1,02	1,03
0,2	1,03	1,02	1,02	1,04	1,05
0,5	1,08	1,05	1,04	1,06	1,07
1	1,04	1,03	1,04	1,07	1,07
2	1,07	1,03	1,04	1,07	1,09

Tabelle 79: $I_p^{Norm} / \mu A s^{1/2} (mV^{1/2} mM)^{-1}$ von **4.6** in Elektrolyt II.

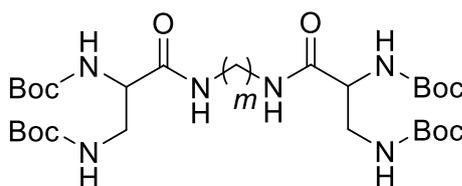
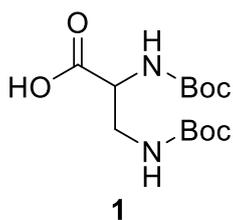
$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,012	0,027	0,041	0,055	0,064
0,05	2,26	2,31	2,29	2,18	2,29
0,1	2,37	2,32	2,23	2,19	2,28
0,2	2,42	2,33	2,22	2,19	2,26
0,5	2,42	2,34	2,24	2,19	2,24
1	2,70	2,46	2,31	2,23	2,25
2	2,86	2,58	2,36	2,29	2,25

Tabelle 80: \bar{E} / V von **4.6** in Elektrolyt II.

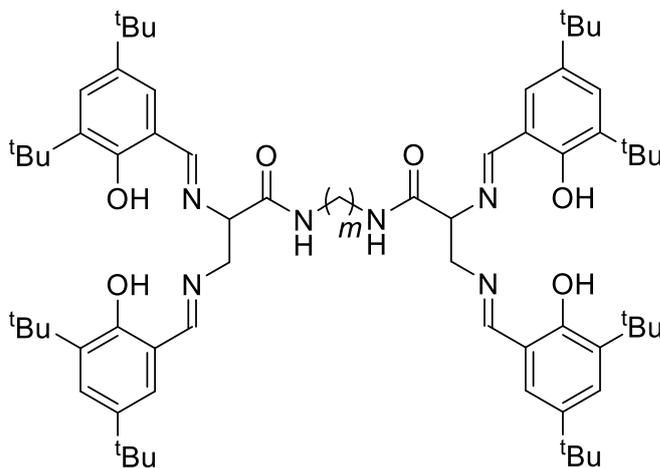
$v / V s^{-1}$	c^0 / mM				
	0,012	0,027	0,041	0,055	0,064
0,05	-0,144	-0,139	-0,144	-0,147	-0,152
0,1	-0,144	-0,138	-0,144	-0,148	-0,152
0,2	-0,142	-0,139	-0,146	-0,147	-0,151
0,5	-0,141	-0,138	-0,143	-0,146	-0,150
1	-0,141	-0,137	-0,141	-0,144	-0,149
2	-0,139	-0,135	-0,141	-0,142	-0,147

$\bar{E} = 0,145 \pm 0,005$

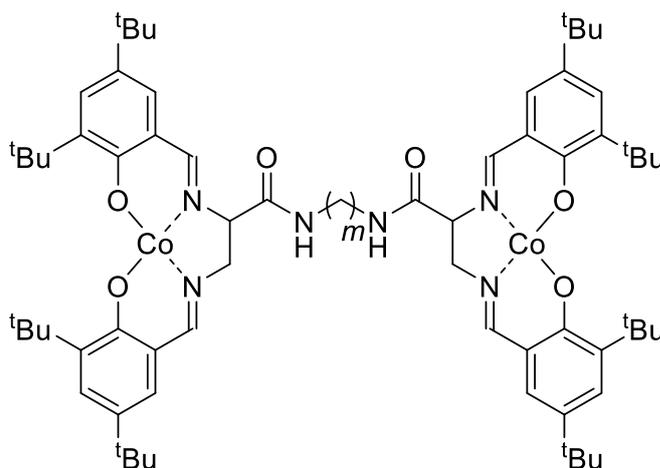
Übersicht der synthetisierten Verbindungen



2.2: $m = 2$
2.3: $m = 3$
2.4: $m = 4$
2.5: $m = 5$
2.6: $m = 6$



3.2: $m = 2$
3.3: $m = 3$
3.4: $m = 4$
3.5: $m = 5$
3.6: $m = 6$



4.2: $m = 2$
4.3: $m = 3$
4.4: $m = 4$
4.5: $m = 5$
4.6: $m = 6$

