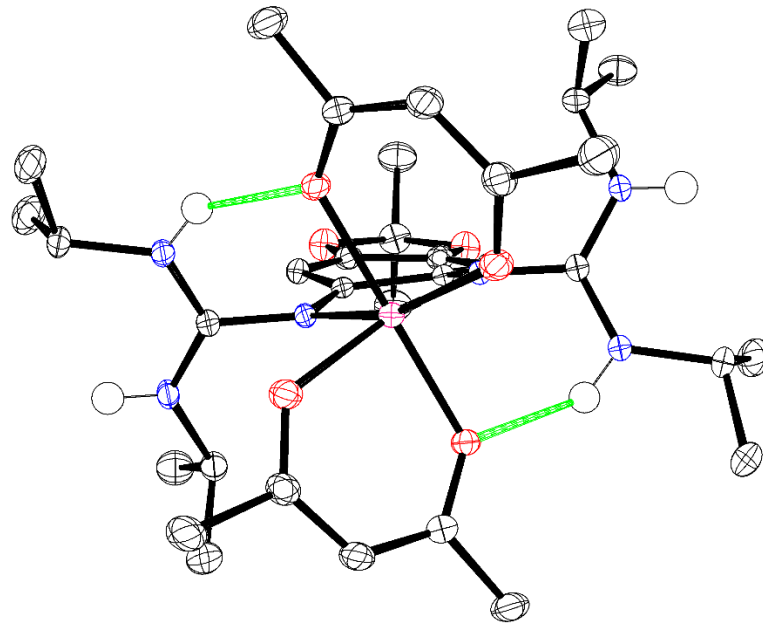

Steuerung von intramolekularen
Elektronentransferprozessen in Cobaltkomplexen
mit redoxaktiven Guanidinliganden



Inauguraldissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Lukas Lohmeyer
aus Westerstede

2022

Steuerung von intramolekularen
Elektronentransferprozessen in Cobaltkomplexen
mit redoxaktiven Guanidinliganden

Inauguraldissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Lukas Lohmeyer
aus Westerstede

Tag der Disputation: 11.11.2022

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

2022

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis Juni 2022 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Teile der Ergebnisse wurden von Patrick Maag, Eliane Engels und Sarah Lembke im Zuge von Forschungspraktika und Bachelorarbeiten unter meiner Anleitung erhalten.

Wesentliche Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht oder auf Fachkonferenzen vorgestellt.

Publikationen

- I. "1,2,5,6-Tetrakis(guanidino)-Naphthalenes: Electron Donors, Fluorescent Probes and Redox-Active Ligands"
L. Lohmeyer, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5834–5845.
- II. "Stimulation of Redox-Induced Electron Transfer by Interligand Hydrogen Bonding in a Cobalt Complex with Redox-Active Guanidine Ligand"
L. Lohmeyer, F. Schön, E. Kaifer, H.-J Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10415–10422; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10506–10514.
- III. "Switching From Metal- to Ligand-Based Oxidation in Cobalt Complexes with Redox-Active Bisguanidine Ligands"
L. Lohmeyer, E. Kaifer, M. Enders, H.-J Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11852–11867.
- IV. "Solvent-Induced Redox Isomerism of Cobalt Complexes with Redox-Active Bisguanidine Ligands"
L. Lohmeyer, E. Kaifer, H.-J Himmel, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8440–8454.
- V. "Interplay and Competition Between Two Different Types of Redox-Active Ligands in Cobalt Complexes: How to Allocate the Electrons?"
L. Lohmeyer, M. Werr, E. Kaifer, H.-J Himmel, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201789 (1–15).

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

Vorträge

- I. "Synthese und Redoxchemie von neuen Guanidino-funktionalisierten Aromaten auf Naphthalinbasis"
Skilizium, Lantsch/Lenz, Schweiz, **2019**.
- II. "1,2,5,6-Tetrakisguanidino-naphthalenes: Redox active Ligands, Fluorescent Probes and Aromatic Substitution Reactions"
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.
- III. "Redox chemistry of Bisguanidine Cobalt-acetylacetonate and hexafluoroacetylacetonate Complexes"
Skilizium, Portes du Soleil, Schweiz, **2022**.
- IV. "Intramolecular Electron Transfer in Cobalt Complexes with Redox-Active Bisguanidine Ligands"
17. Koordinationschemie-Treffen, Jena, **2022**.

Posterbeiträge

- I. **L. Lohmeyer**, H.-J Himmel, "1,2,5,6-Tetrakisguanidinonaphthalene: Elektronendonoren, Fluoreszenzsonden und Redoxaktive Liganden"
16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg, **2020**.

Für meine Familie und Freunde

“Nobody ever figures out what life is all about, and it doesn't matter. Explore the world. Nearly everything is really interesting if you go into it deeply enough.”

Richard P. Feynman

Kurzzusammenfassung

Die Implementierung von redoxaktiven Liganden in Koordinationsverbindungen stellt ein aktuelles und schnell wachsendes Forschungsgebiet sowohl in der katalytischen Chemie als auch in den Materialwissenschaften dar. Die Ähnlichkeit der Elektronentransferprozesse in entsprechenden Komplexen zu biologischen Prozessen, welche in einer Vielzahl von Redoxenzymen ablaufen, liefert eine Inspiration für die Entwicklung ähnlicher Systeme. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Dissertation mit der Verwendung redoxaktiver Bis- und Tetraguanidinliganden in der Übergangsmetallchemie, speziell in Cobaltkomplexen. Eine umfassende Untersuchung der elektronischen Strukturen der verschiedenen Redoxzustände der Komplexe durch eine Vielzahl analytische Methoden steht im Zentrum dieser Arbeit.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt die Synthese und Untersuchung eines neuen Tetraguanidinliganden auf Naphthalinbasis. Das dargestellte System zeigt neben einer reversiblen Oxidierbarkeit in einem 2-Elektronenoxidationsschritt eine für diese Ligandensysteme erstmals beobachtete Fluoreszenz in protonierter Form. Weiterhin konnte durch Umsetzung des Liganden mit N-Halogeno-Succinimid/Phthalimid eine Substitution der aromatischen Wasserstoffatome unter selektiver Bildung des 3,7-Dihalogeno-4,8-Disuccinimido/Phthalimido-Produktes erreicht werden. Die umfassend untersuchte Komplexchemie des Ligandensystems unter Darstellung einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen (Zn^{II} , Cu^{II} , Pd^{II} , Co^{II}) bildet den Abschluss dieses Kapitels.

Motiviert durch die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Messungen der synthetisierten Cobaltacetylacetonato-Komplexe wurde das $Co(acac)_2$ -System im zweiten Teil dieser Arbeit auf die Stoffklasse der Bisguanidinliganden übertragen. Die Verwendung von unterschiedlichen Liganden mit verschiedenen Redoxpotentialen und der Möglichkeit zur Ausbildung intramolekularer Wechselwirkungen ergibt ein breites Feld an Komplexverbindungen mit faszinierender Redoxchemie. Für alle dargestellten acac-Komplexe verläuft der erste Redoxschritt metallzentriert und es werden diamagnetische Co^{III} -Komplexe erhalten. Für die Komplexe mit vollständig alkylierten Bisguanidinsubstituenten verläuft der zweite Redoxschritt dann ligandenzentriert und es werden Co^{III} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden erhalten. Für einen Komplex, welcher einen unvollständig alkylierten Bisguanidinliganden mit freien NH-Funktionen beinhaltet, kommt es im zweiten Oxidationsschritt zu einem Redox-Induzierten Intramolekularen Elektronentransfer (RIET) durch Stärkung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in dem erhaltenen Co^{II} -Komplex mit dikationischem Bisguanidinliganden. Diese Reaktion stellt das erste Beispiel für einen durch die Stärkung von Wasserstoffbrückenbindungen ausgelösten RIET dar.

Mittels Substitution der acac-Coliganden durch die Lewis-Basischeren Hexafluoroacetylacetonato-Coliganden lässt sich das Ergebnis der Redoxprozesse gezielt steuern. Für diese Komplexe laufen beide Redoxschritte ligandenzentriert ab. Ein monokationischer Co^{II} -Komplex mit radikalischem Bisguanidinliganden wurden mittels paramagnetischer NMR-Spektroskopie untersucht und die Art der magnetischen Wechselwirkungen der Spinzentren bestimmt.

Aufgrund der leichten Anpassbarkeit der Redoxpotentiale der Bisguanidinliganden konnte für einen zweifach oxidierten Trifluoracetylacetonato-Komplex, welcher einen Bisguanidinliganden mit hohem Redoxpotential ($E_{1/2}(1) = -0.17\text{ V}$) aufweist, eine lösungsmittelabhängige Redoxisomerie beobachtet werden. Eine Kombination aus Tieftemperatur-ESR-Experimenten und UV-vis-Messungen konnte das exklusive Vorliegen des Co^{III} -Isomers mit radikalischem Bisguanidinliganden in Dichlormethan zeigen. In Acetonitril und Tetrahydrofuran liegt dagegen fast ausschließlich das Co^{II} -Redoxisomer mit dikationischem Bisguanidinliganden vor.

Eine Substitution der Coliganden durch redoxaktive Dioxolenliganden führte zu Komplexen mit vier Redoxzentren, wodurch eine facettenreiche Redoxchemie ermöglicht wird. Es konnte gezeigt werden, dass sich die elektronische Struktur der Komplexe durch die Wahl der Coliganden gezielt beeinflussen lässt. Die Verwendung von Di-tertbutyl-Dioxolenliganden ergibt Co^{II} -Komplexe mit neutralem Bisguanidinliganden und zwei Semichinoncoliganden. Der Einsatz der elektronenärmeren Tetrachloro-Dioxolen-Coliganden führt in Folge der Komplexierung zu einen zweifachen intramolekularen Elektronentransfer und es werden Co^{III} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden und zwei Catecholato-Coliganden erhalten.

Die Verwendung redoxaktiver Guanidinliganden in der Cobaltchemie in Kombination mit der Variation der Coliganden ermöglicht also eine gezielte Steuerung von Elektronentransferprozessen und ebnet den Weg für eine vielfältige Redoxchemie mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.

Abstract

The implementation of redox-active ligands in coordination compounds represents a current and rapidly growing field of research in both catalytic chemistry and materials science. The similarity of electron transfer processes in corresponding complexes to biological processes, which occur in a variety of redox enzymes, provides inspiration in the development of similar systems. Against this background, the present dissertation deals with the use of redox-active bis- and tetraguanidine ligands in transition metal chemistry, especially in cobalt complexes. A comprehensive investigation of the electronic structures of the various redox states of the complexes by a variety of analytical methods is the focus of this work.

The first part of the present work describes the synthesis and investigation of a new naphthalene-based tetraguanidine ligand. The system presented shows, in addition to reversible oxidisability in a 2-electron oxidation step, fluorescence in protonated form observed for the first time for these ligand systems. Furthermore, by reacting the ligand with N-halide-succinimide/phthalimide, substitution of the aromatic hydrogen atoms could be achieved with selective formation of the 3,7-dihalide-4,8-disuccinimido/phthalimido product. The comprehensively studied complex chemistry of the ligand system with the presentation of a series of transition metal complexes (Zn^{II} , Cu^{II} , Pd^{II} , Co^{II}) forms the conclusion of this chapter.

Motivated by the results of cyclovoltammetric measurements of the synthesized cobalt acetylacetonato complexes, the $Co(acac)_2$ system was transferred to the class of bisguanidine ligands in the second part of this work. The use of different ligands with different redox potentials and the possibility to form intramolecular interactions results in a broad field of complex compounds with intriguing redox chemistry. For all acac complexes presented, the first redox step is metal-centered and diamagnetic Co^{III} complexes are obtained. For the complexes with fully alkylated bisguanidine substituents, the second redox step is then ligand centered and Co^{III} complexes with radical bisguanidine ligands are obtained. For a complex containing a partially alkylated bisguanidine ligand with free NH functions, a redox-induced intramolecular electron transfer (RIET) occurs in the second oxidation step due to stronger intramolecular hydrogen bonds in the obtained Co^{II} complex with dicationic bisguanidine ligand. This biomimetic reaction represents the first example of a RIET triggered by hydrogen bonding. By substituting the acac coligands with the more Lewis-basic hexafluoroacetylacetonato coligands, the outcome of the redox processes can be specifically controlled. For these complexes, both redox steps proceed in a ligand-centered manner. A monocationic Co^{II} complex with radical bisguanidine ligand was studied by paramagnetic NMR spectroscopy and the nature of the magnetic interactions of the spin centers were determined.

Due to the easy adaptability of the redox potentials of the bisguanidine ligands, a solvent-dependent redox isomerism was observed for a doubly oxidized trifluoroacetylacetonato complex containing a bisguanidine ligand with a high redox potential ($E_{1/2}(1) = -0.17$ V). A combination of low-temperature EPR experiments and UV-vis measurements was able to show the exclusive presence of the Co^{III} isomer with radical bisguanidine ligand in dichloromethane. In contrast, the Co^{II} redox isomer with dicationic bisguanidine ligand is almost exclusively present in acetonitrile and tetrahydrofuran.

Substitution of the coligands with redox-active dioxolene ligands led to complexes with four redox centers, allowing for a multifaceted redox chemistry. It was shown that the electronic structure of the complexes can be specifically influenced by the choice of coligands. The use of di-tert-butyl dioxolene ligands gives Co^{II} complexes with a neutral bisguanidine ligand and two semiquinone coligands. The use of the electron-poorer tetrachloro-dioxole coligands leads to a twofold intramolecular electron transfer during the complexation and Co^{III} complexes with radical bisguanidine ligand and two catecholate coligands are obtained.

Thus, the use of redox-active guanidine ligands in cobalt chemistry, in combination with the variation of coligands, enables the selective control of electron transfer processes and paves the way for a diverse redox chemistry with a wide range of applications.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Redoxaktive Liganden	1
1.1.1 Guanidinchemie und redoxaktive Guanidinsysteme	5
1.1.2 Intramolekulare Elektronentransferreaktionen und Redoxisomerie.....	12
1.2 Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Liganden.....	17
2 Motivation und Zielsetzung	23
3 Ergebnisse und Diskussion	26
3.1 Synthese und Reaktivität der Tetraguanidinliganden L1 und L2	26
3.1.1 Synthese und Eigenschaften der Liganden L1 und L2	26
3.1.2 Redoxchemie und Protonierungsverhalten.....	29
3.1.3 Aromatische Substitutionsreaktionen	36
3.1.4 Übergangsmetallkomplexchemie	42
3.2 Synthese, Redoxverhalten und Magnetochemie oktaedrische koordinierter Bisguanidincobaltkomplexe	54
3.2.1 Synthese und Eigenschaften der Bisguanidinliganden L3–L6	54
3.2.2 Synthese, Redoxverhalten und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Bisguanidincobaltacetylacetonatokomplexe	57
3.2.3 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch Dibenzoylmethanatoiliganden auf die Redoxchemie und die optischen Eigenschaften oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe.....	72
3.2.4 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch Hexafluoroacetylacetonatoiliganden auf die Redoxchemie und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe.....	79
3.2.5 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch Trifluoroacetylacetonatoiliganden auf die Redoxchemie und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe.....	103
3.2.6 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch redoxaktive σ - Dioxolenliganden auf die Redoxchemie und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe	129
4 Zusammenfassung	148
5 Experimenteller Teil	155
5.1 Arbeitsmethoden und Reagenzien.....	155
5.2 Analysemethoden.....	155
5.3 Quantenchemische Rechnungen.....	159
5.4 Synthesevorschriften	160

6 Literaturverzeichnis	232
7 Anhang	242
A Abkürzungsverzeichnis.....	242
B Symbolverzeichnis.....	245
C Kristallstrukturdaten.....	247
8 Danksagung	256
9 Eidesstattliche Versicherung	260

1 Einleitung und Kenntnisstand

Betrachtet man die Entwicklung der metallorganischen Chemie in den letzten Jahrzehnten, lässt sich den edlen Übergangsmetallen eine dominierende Rolle zuschreiben.^[1] Der 2010 verliehene Nobelpreis für Chemie unterstreicht hierbei die Bedeutung und den großen katalytischen Nutzen dieser Metalle in der modernen Chemie.^[2] Grundlage für die katalytische Reaktivität dieser Systeme stellen metallzentrierte 2-Elektronenredoxschritte dar.^[2-3] Die verwendeten Liganden geben hier in der Regel die elektronische und geometrische Struktur der Komplexe vor, werden jedoch nicht an den Elektronentransferprozessen beteiligt.^[4-6] Im Zuge der zunehmenden Etablierung von unedleren, kostengünstigeren Übergangsmetallen in katalytischen Systemen, welche häufig von Radikalreaktionen begleitet werden, rückten redoxaktive Liganden, welche als Elektronenreservoir dienen, in den Mittelpunkt der Forschung.^[7-10] Die Befähigung dieser Liganden aktiv an Redoxprozessen teilzunehmen und die Zuschauerrolle abzulegen ist ebenfalls ein grundlegendes Konzept in einer Vielzahl von biologischen Redoxprozessen.^[11] Die Applikation dieser redoxaktiven organischen Liganden in Übergangsmetallkomplexen eröffnet ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten, sowohl im Bereich der Katalyse als auch in der Entwicklung neuer Materialien.^[12-15] Speziell oktaedrisch koordinierte Cobalt-Komplexe mit redoxaktiven Liganden erfuhren in den letzten Jahrzehnten, aufgrund der drastischen Änderung der magnetischen und optischen Eigenschaften beim Übergang vom *high-spin* Co^{II} zum *low-spin* Co^{III} Zustand, intensive Aufmerksamkeit.^[16-18] In diesen Komplexen spielen intramolekulare Elektronentransferprozesse zwischen dem Metall und dem redoxaktiven Liganden eine entscheidende Rolle. Das Verständnis über den Ablauf solcher elektronischen Umwandlungen und die Möglichkeit zur Beeinflussung und Steuerung dieser Prozesse, sowohl durch Modifikation der Ligandensysteme, als auch durch Änderung der äußeren Bedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur oder Druck, stellt ein zentrales Ziel für die Entwicklung von Katalysatoren, der Darstellung biomimetischer Systeme sowie neuer schaltbarer Funktionsmaterialien dar.

1.1 Redoxaktive Liganden

Betrachtet man klassische Koordinationsverbindungen, wie das von *Alfred Werner* synthetisierte cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]Cl (**a**) (Abb. 1.1), lässt sich die Oxidationsstufe des Metalls eindeutig bestimmen. Es handelt sich um einen Co^{III}-Komplex. Die Liganden sind folglich nicht redoxaktiv.^[7,19] Jørgensen bezeichnete diese Art von Liganden als „unschuldig“ und stellte den Leitsatz auf, dass Liganden dann als „unschuldig“ zu bezeichnen sind, wenn sich

die Oxidationsstufe des Metalls eindeutig vorhersagen lässt.^[19] Betrachtet man nun den von *Gray* synthetisierten Nickel-Dithiolenkomplex (**b**), zeigt sich für diese Verbindung eine ligandenzentrierte Redoxaktivität.^[20–22] Unter der Annahme eines „unschuldigen“ Liganden würde hier die Bestimmung der Oxidationsstufe des Nickelatoms zu einem Fehler führen und nicht mit den spektroskopischen Daten übereinstimmen. Tatsächlich handelt es sich bei dem Komplex **b** um einen quadratisch-planar koordinierten Ni^I-Komplex mit zwei radikalischen anionischen Liganden. Die ungepaarten Elektronen des Diradikals zeigen weiterhin eine starke antiferromagnetische Kopplung.^[21] Nach Jørgensen zeigen die Liganden hier also ein „nicht-unschuldiges“-Verhalten.

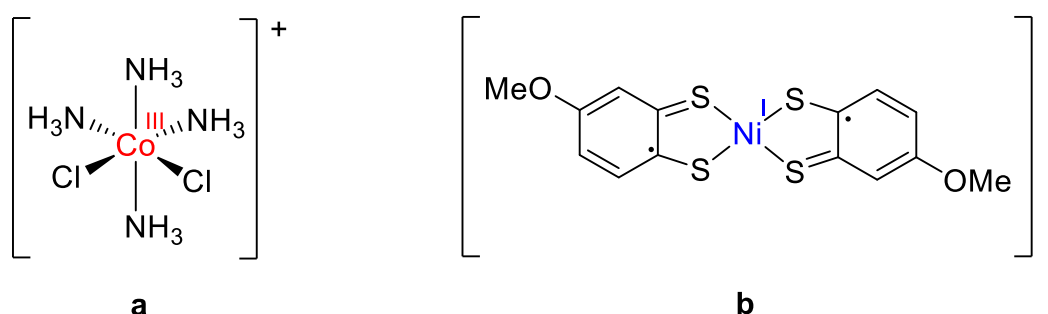


Abbildung 1.1: Elektronische Strukturen der Komplexe $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ und $\text{Ni}(\text{tdt})_2^-$.^[7,20–22]

Tatsächlich lässt sich die Oxidationsstufe des Metalls in diesem Komplex und in einer Vielzahl weiterer durch Zuhilfenahme moderne analytischer, experimenteller und computerbasierter Methoden jedoch eindeutig bestimmen.^[23] Jørgensens Definition gilt also strenggenommen nur für Systeme, in denen eine eindeutige Bestimmung der Oxidationsstufe des Metalls aus Prinzip nicht möglich ist, beispielsweise in Komplexen in denen intermediäre Ligandenstrukturen vorliegen.^[7] Liganden an denen ein eindeutig definierter Redoxprozess stattfindet, werden folglich als „redoxaktiv“ bezeichnet.^[24]

Redoxaktive Liganden bieten also neben der Beeinflussung der sterischen und elektronischen Struktur von Komplexen die Möglichkeit, einen Teil der Elektronendichte des Komplexes zu delokalisieren, und stellen neben dem Metallzentrum ein weiteres Zentrum für Redoxprozesse dar.^[25] Sie sind also in der Lage aktiv an Redoxreaktionen sowie Bindungsknüpfung- und Bindungsbruchreaktionen teilzunehmen.^[26] Ursächlich für diese Eigenschaft sind die energetisch höher liegenden HOMO-Niveaus (oder alternativ tiefliegenden LUMO-Niveaus) der Liganden im Vergleich zu nicht redoxaktiven Liganden. Der Elektronentransfer findet dann über einen invertierten Bindungsprozess statt.^[27] Auf dieser Grundlage sowie der Tatsache, dass viele Redoxprozesse in Enzymen über redoxaktive Liganden vermittelt werden, erfuhren diese in den letzten Jahren ein stetig steigendes Maß an Aufmerksamkeit.

Verbreitete redoxaktive Liganden stellen Derivate des σ -Catecholats^[28] (**c**) und davon abgeleitet des Amidophenolats^[29–31] (**d**) (Abb. 1.2) dar. Diese lassen sich in zwei 1-Elektronenoxidationsschritten reversibel, zunächst zum Semichinon und dann zum entsprechenden Chinon oxidieren. Eine weitere Klasse, speziell in der Katalyse verwendeter redoxaktiver Liganden sind die Derivate des Bis-Iminopyridins^[32] (**e**).

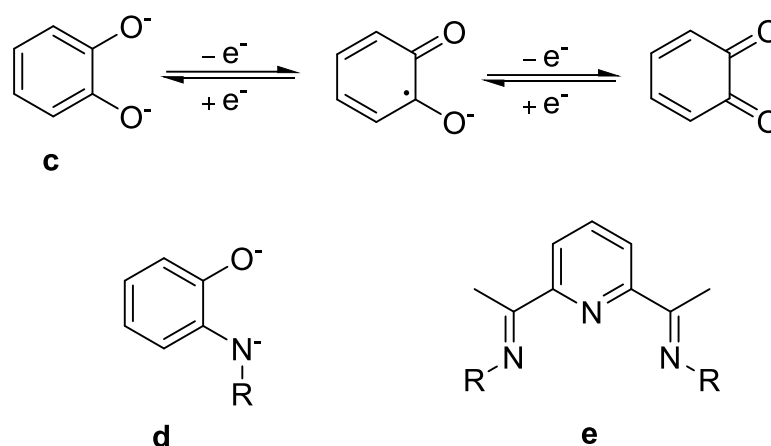
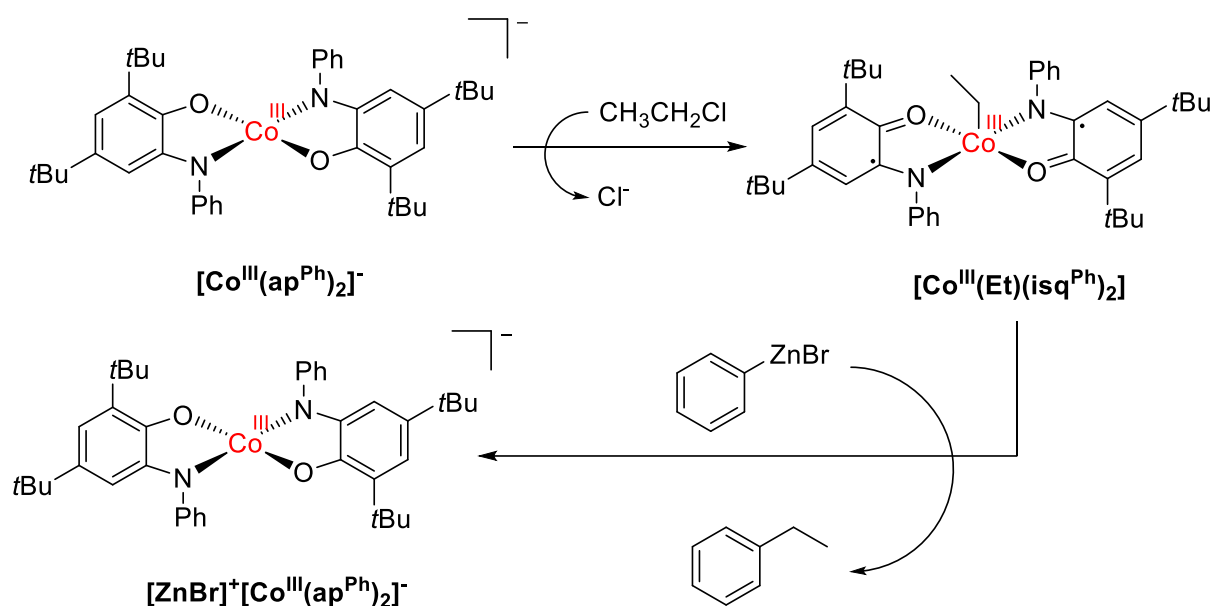


Abbildung 1.2: Auswahl redoxaktiver Ligandensysteme und Oxidationsstufen des σ -Catecholats (**c**).^[28,29–32]

Während edle Übergangsmetalle wie Palladium, Platin oder Iridium nahezu ausschließlich in 2-Elektronenoxidationsschritten oxidiert werden, was beispielsweise durch die stabilen Redoxstufen des Iridiums (Ir^{I} , Ir^{III} und Ir^{V}) verdeutlicht werden kann, zeigen sich für die unedleren Metalle häufig 1-Elektronenoxidationsschritte. So finden sich für Cobalt zum Beispiel die stabilen Oxidationsstufen Co^{I} , Co^{II} und Co^{III} .^[7,33] Folglich neigen Katalysereaktionen und Elektronentransferreaktionen in Komplexen mit diesen Metallen zu der Entstehung von radikalischen Intermediaten. Diese Reaktionen, auch wenn synthetisch durchaus wertvoll, finden aufgrund der geringen kinetischen Barriere von Radikalreaktionen und der daraus resultierenden geringen Selektivität nur wenig Anwendung.^[34] An dieser Stelle können redoxaktive Liganden diese Intermediate stabilisieren oder als Quelle für weitere Elektronen in Katalysereaktionen verwendet werden.

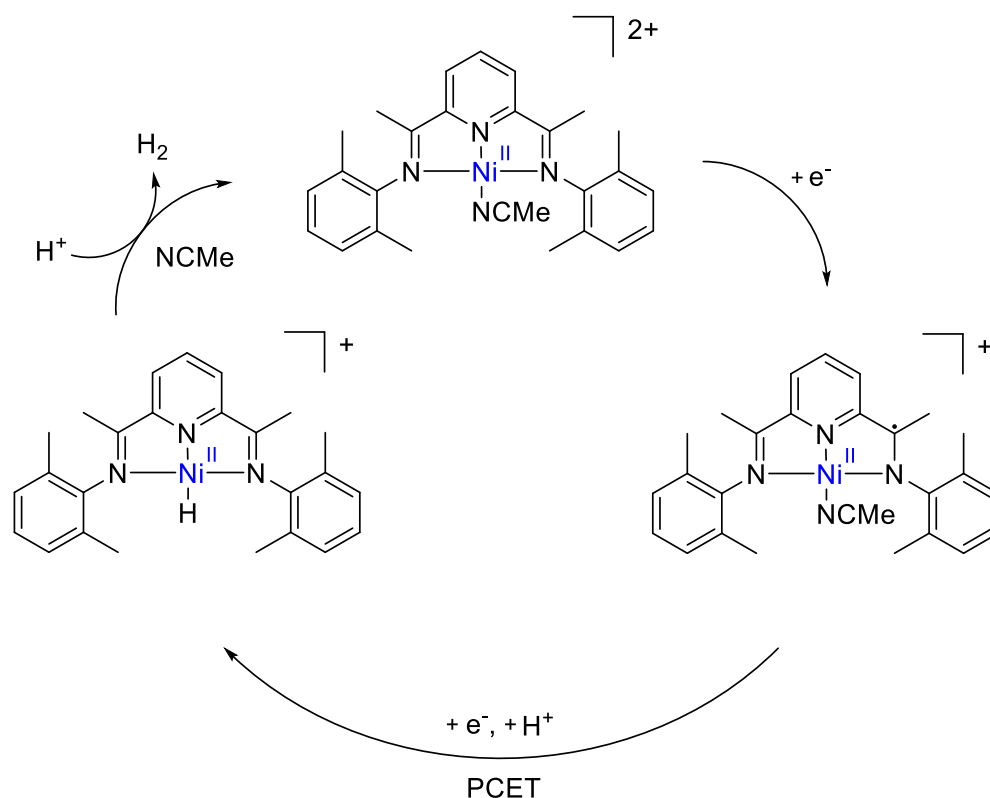
So gelang es *Soper et al.* durch Verwendung eines Co^{III} -Bisamidophenolatokomplexes eine C-C-Kreuzkupplung ähnlich der Negishi-Reaktion durchzuführen (Schema 1.1).^[11,35–36] Der Co^{III} -Komplex reagiert hier zunächst in Gegenwart von Alkylhalogeniden in einer formalen oxidativen Addition unter Ausbildung einer Co-C-Bindung. Die Elektronen für die Bindungsknüpfung werden von den beiden Amidophenolatoliganden bereitgestellt und es entsteht der entsprechende $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-(Iminosemichinon)}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)]$ -Komplex mit zwei radikalischen Liganden und einem Co^{III} -Atom mit intermediärem Spinzustand. Eine anschließende Umsetzung mit Phenylzinkbromid führt zu einer Reduktion des Komplexes

und der Freisetzung von Ethylbenzol. Diese an eine reduktive Eliminierung erinnernde Reaktion sowie die Co-C-Bindungsknüpfung laufen also unter Erhalt der Oxidationsstufe des Cobaltatoms ab und zeigen eindrucksvoll die Fähigkeit redoxaktiver Liganden Redoxprozesse zu vermitteln.^[30–31] Anzumerken ist jedoch, dass die Reaktion nicht katalytisch durchgeführt werden kann und die Ausbeuten mit etwa 10–15% eher gering ausfallen.^[35] Ähnliche Reaktionen konnten ebenfalls durch den Einsatz von Zirkoniumamidobisphenolatokomplexen^[37–38] beobachtet werden.



Schema 1.1: C-C-Kreuzkupplungsreaktion unter Beteiligung eines Co^{III} -Amidophenolatokomplexes.^[11,35]

Neben Anwendungen in der metallorganischen Katalyse sind redoxaktive Liganden mittlerweile integraler Bestandteil von biomimetischen Systemen.^[39–42] Ein wichtiges Anwendungsgebiet stellt die katalytische Reduktion von Wasser zu Wasserstoff dar.^[43–44] Luca *et al.* gelang es durch Reduktion eines Bis(iminopyridin)nickelkomplexes mit anschließendem Protonen-gekoppelten-Elektronentransfer (PCET)^[45] die katalytische Bildung von Wasserstoff in einem wässrigen Medium nachzuweisen (Schema 1.2).^[7,46] Die beobachtete Überspannung ist dabei vermutlich auf das energetisch tiefliegende LUMO des Liganden zurückzuführen, welches leichter zugänglich ist als jedes der Ni^{II} -Orbitale. Der intermediär entstehende Ni-Hydridkomplex setzt dann nach Protonierung Wasserstoff frei und der Ausgangskomplex wird zurückgebildet.^[7,46]



Schema 1.2: Protonenreduktion mit einem Ni-Bisaryliminopyridin-Elektrokatalysator.^[7,46]

1.1.1 Guanidinchemie und redoxaktive Guanidinsysteme

Eine weitere Klasse redoxaktiver Liganden lässt sich ausgehend von dem Strukturmotiv des Guanidins realisieren. Innerhalb der Stoffklasse der Guanidine lassen sich eine Vielzahl von natürlichen Verbindungen mit biologischer und pharmakologischer Aktivität, sowie eine Reihe von Komplexliganden finden. Abbildung 1.3 zeigt eine Auswahl dieser Verbindungen. Die Stammverbindung, das freie Guanidin, welches erstmals im Jahre 1861 von *Adolph Strecker* synthetisiert wurde, zeichnet sich durch seine hohe Basizität ($pK_a = 13.6$) aus.^[47–48] Die Bezeichnung organische Superbase hat sich daher etabliert.^[49] Den Grund für diese hohe Basizität stellt die Mesomeriestabilisierung der sechs π -Elektronen entlang der Y-förmigen CN_3 -Einheit des gebildeten Guanidinium-Ions dar, was den Begriff der Y-Aromatizität prägte.^[50] Eine umfassende Erklärung für die beobachtete Basizität steht jedoch noch aus. Vermutet werden zusätzlich zur Mesomeriestabilisierung auch Einflüsse durch Symmetrie- und Solvatationseffekte.^[51] In der Natur findet sich das Strukturmotiv des Guanidins in der semi-essentiellen proteinogenen Aminosäure L-Arginin, welche an einer Reihe biologischer Prozesse beteiligt ist. Sie fungiert beispielsweise als Metabolit im Harnstoffzyklus, wo sie das beim Abbau von Aminosäuren gebildete Ammoniak in Harnstoff überführt.^[52] Die Nukleobase Guanin stellt ein Grundelement der DNA-Doppelhelix dar,

indem sie mittels Wasserstoffbrückenbindungen des Guanidin-Fragmentes an die Nukleobase Cytosin bindet und so die Struktur dieser bestimmt.^[53] Aufgrund ihrer hervorragenden Elektronendonoreigenschaften finden Guanidine in Form von Komplexliganden Anwendung in der Übergangsmetallchemie.^[54–58] So wird beispielsweise der von *Herres-Pawlis et al.* synthetisierte bidentate Ligand **DMEG_{2e}** in einer Lactidpolymerasereaktion verwendet.^[56,59] Lactid wird hier in einer Ringöffnungspolymerisation (ROP) wahlweise unter Einsatz eines ZnX₂-Komplexes mit einem **DMEG_{2e}**-Liganden oder des bisbidentaten Zn-Komplexes mit zwei Liganden polymerisiert. Ein weiteres Beispiel stellt der von *Sundermayer et al.* entwickelte tetradentate Ligand **TMG_{3tren}** dar.^[57,60] Dieser Ligand ist in der Lage, zusätzlich zu den späten Übergangsmetallen wie Zn²⁺, die für Guanidinliganden weniger bevorzugten frühen Übergangsmetalle wie Fe²⁺ oder Mn²⁺ zu komplexieren. Die Koordination der Guanidinliganden findet in der Regel über das Iminstickstoffatom statt. Beide Liganden stellen zwar vielseitig einsetzbare Komplexbildner dar, zeigen jedoch keine Redoxaktivität.

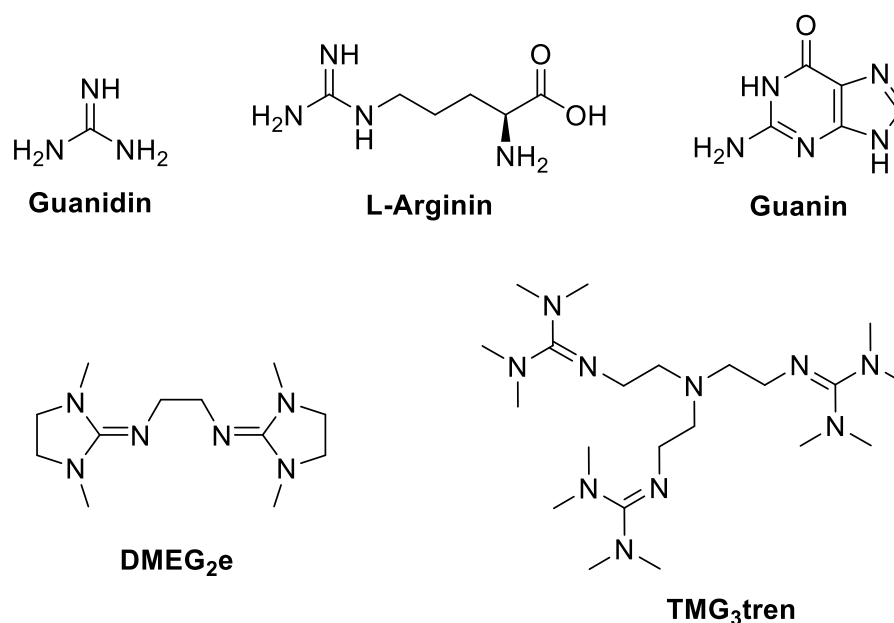


Abbildung 1.3: Auswahl verschiedener Verbindungen der Stoffklasse der Guanidine.^[47,52–53,56–57]

Himmel et al. haben sich in den letzten Jahren der Darstellung und der Komplexchemie redoxaktiver Guanidinliganden gewidmet und die Stoffklasse der *Guanidino-Funktionalisierten Aromaten* (GFAs) entwickelt.^[54,61] In diesen Verbindungen sind die elektronenreichen Guanidinofunktionen über das Iminstickstoffatom an aromatische Systeme gebunden, welche als Elektronenreservoir dienen. Innerhalb dieser Verbindungsklasse werden verschiedene GFAs in Abhängigkeit von der Anzahl der Guanidinosubstituenten und des vorliegenden aromatischen Systems unterschieden. Eine sehr gut untersuchte Gruppe stellen die GFA-4 dar, welche vier Guanidinofunktionen an einem aromatischen System aufweisen. Abbildung 1.4 zeigt eine Auswahl dieser Verbindungen.

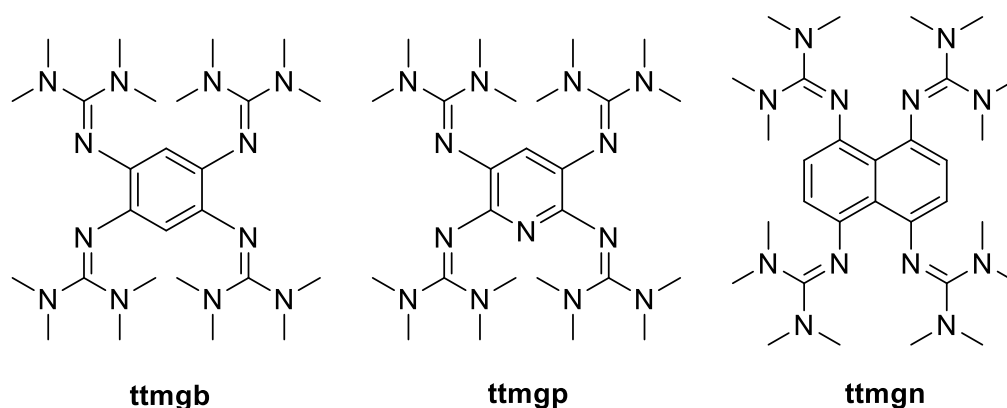
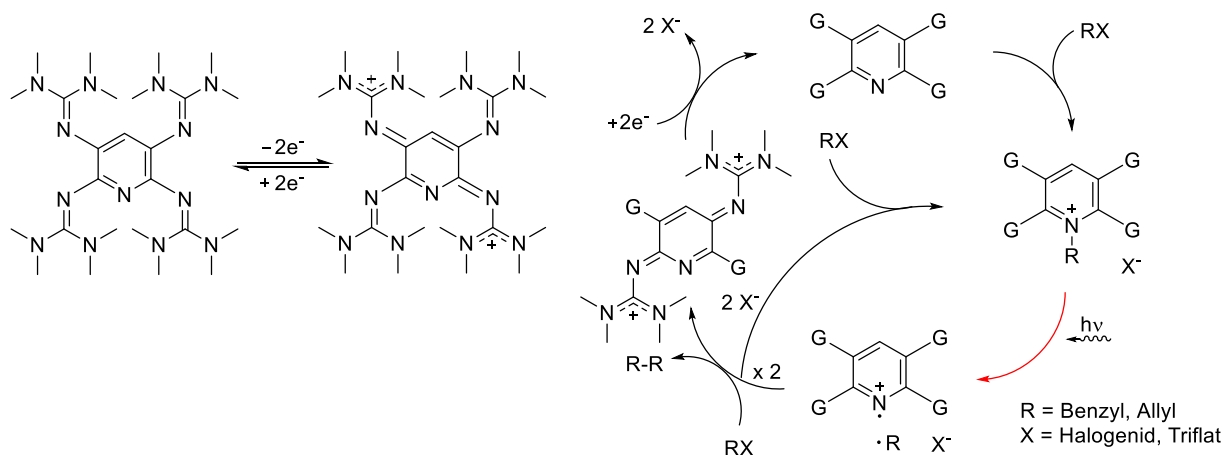


Abbildung 1.4: Ausgewählte GFA-4 Verbindungen.^[62–64]

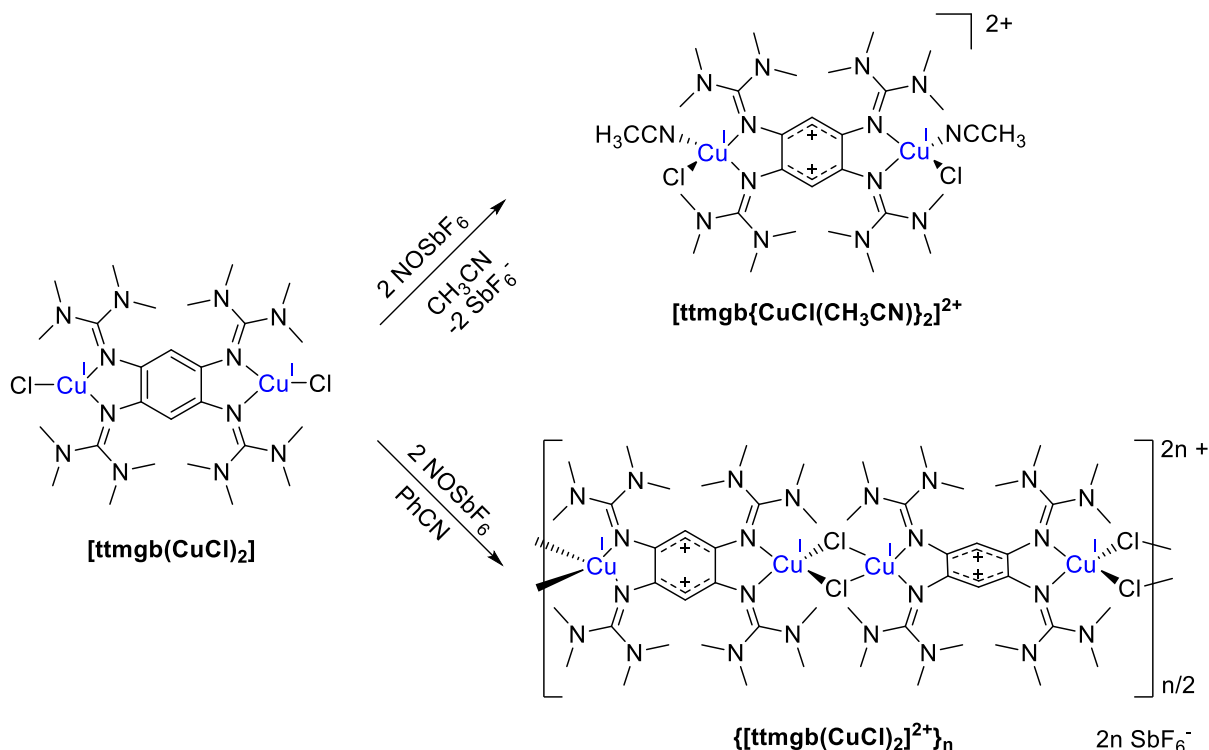
Aufgrund des Elektronenreichtums der Verbindungen stellen die GFAs hervorragende Reduktionsmittel dar. Die GFA-4 lassen sich dabei in 2-Elektronenoxidationschritten reversibel oxidieren. Die Redoxpotentiale liegen verhältnismäßig tief und zeigen eine starke Abhängigkeit von der Wahl des aromatischen Systems und der Guanidinosubstituenten. Für das Benzolderivat **ttmgb** und das Pyridin-Analogon **ttmgp** finden sich in Dichlormethanlösung für die erste 2-Elektronenoxidation identische Redoxpotentiale von $E_{1/2} = -0.76 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc).^[62–63] Für das Naphthalinderivat **ttmgn** dagegen, findet sich aufgrund des ausgeweiteten aromatischen Systems, ein höheres Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.65 \text{ V}$.^[64] Aufgrund der vorliegenden γ -Ständigkeit der Guanidinogruppen handelt es sich bei **ttmgn** im Gegensatz zu den anderen GFA-4-Verbindungen um einen „doppelten Protonenschwamm“. Die Protonierung erfolgt hier über die Ausbildung einer asymmetrischen N–H \cdots N-Brücke, was eine signifikante energetische Stabilisierung der zweifach protonierten Spezies zur Folge hat.^[64] Die Oxidation der Verbindungen führt zu einer Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte Ligandensystem und damit einhergehend zu einem Verlust der Aromatizität (vgl. Schema 1.3). Eine Besonderheit der GFAs stellt jedoch ihre anhaltende Befähigung zur Ausbildung von koordinativen Bindungen in oxidierter Form dar.^[65] Für den Liganden **ttmgp** wurde auf Grundlage dieses Redoxverhaltens eine lichtinduzierte metallfreie C-C-Kupplungsreaktion von Benzyl- oder Allylhalogeniden bzw. -triflaten entwickelt (Schema 1.3).^[66] Der neutrale Ligand wird hier zunächst durch Reaktion mit dem jeweiligen Substrat zum entsprechenden Pyridinium-Salz umgesetzt. Anschließende Bestrahlung der Verbindung mit UV-Licht in Acetonitril unter der Zugabe eines weiteren Äquivalents des Substrats führt zur Bildung des Kupplungsprodukts in Ausbeuten von bis zu 60%, sowie des zweifach oxidierten Liganden. Die lichtinduzierte homolytische Spaltung des Pyridiniumsalzes stellt dabei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar.^[66] Eine abschließende Rückgewinnung des neutralen Liganden durch Reduktion der zweifach oxidierten Spezies ermöglicht es zudem die Reaktion in einem Kreisprozess durchzuführen.



Schema 1.3: Reversible 2-Elektronenoxidation der GFA-4 am Beispiel des **ttmgb** und lichtinduzierte metallfreie C-C-Kupplungsreaktion durch **ttmgb**.^[66] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist rot hervorgehoben.

Die Komplexchemie der GFA findet, wie nach dem HSAB-Prinzip erwartet, bevorzugt mit späten Übergangsmetallen wie Kupfer^[67], Cobalt^[65], Nickel^[65] oder Zink^[68] statt. Es sind jedoch auch Mangan-^[69] und Eisenkomplexe^[69] bekannt. Ein ausführlich untersuchtes Feld, stellt die Kupferchemie der GFA-4-Verbindungen dar.^[67-76] So liegen in den dinuklearen Cu^I-Komplexen des **ttmgb** und **ttmgn** die Cu^I-Atome trigonal koordiniert vor, was vermutlich auf die starke Lewis-Basizität der GFA-Liganden zurückzuführen ist.^[67,77] In analogen Cu^{II}-Komplexen findet sich dagegen eine tetragonale Koordination der Kupferatome. Die trigonale Koordination der Cu^I-Komplexe eröffnet eine potenzielle Verwendung in oxidativen Additionsreaktionen oder Ligandenadditions- bzw. Substitutionsreaktionen. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktivität der Cu^I-Komplexe zeigt sich am Beispiel der Oxidation von **[ttmgb(CuCl)₂]** mit zwei Äquivalenten NOSbF₆ (Schema 1.4). Wird die Oxidation in Acetonitril durchgeführt kommt es zu einer zweifachen Oxidation des Ligandensystems und der Anlagerung einer Acetonitrileinheit an jedes der Cu^I-Atome.^[76] Der entstehende dikationische Komplex **[ttmgb{CuCl(CH₃CN)}₂]²⁺**, welcher zwei Cu^I-Zentren und den zweifach oxidierten Guanidinliganden beinhaltet, bestätigt die ligandenzentrierte Oxidation des Komplexes. Interessanterweise zeigt die Verbindung in Acetonitrillösung ein schwaches ESR-Signal, welches auf ein kupferzentriertes Radikal hindeutet.^[76] Entsprechend lässt sich vermuten, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Cu^I-Redoxisomer mit zweifach oxidiertem Liganden und zu geringem Anteil des Cu^{II}-Redoxisomers mit neutralem Tetraguanidinliganden vorliegt.^[76] Eine Durchführung der Oxidationsreaktion unter Verwendung von Benzotrifluorid als Lösungsmittel führt dagegen zu der Bildung des Kettenpolymers **{[ttmgb(CuCl)₂]²⁺}_n**. Die dinuklearen Komplexeinheiten sind hier durch unsymmetrische Cu-Cl-Cu-Brücken verbunden. Analog zu dem Oxidationsprodukt **[ttmgb{CuCl(CH₃CN)}₂]²⁺** liegen auch hier Cu^I-Atome und zweifach oxidierte Tetraguanidinliganden vor.^[76] Die Bildung des Kettenpolymers unter Verwendung von Benzotrifluorid als Lösungsmittel, lässt sich auf die geringere Lewis-Basizität dieses und damit

einhergehend auf die Destabilisierung des dinuklearen Komplexes mit tetragonal koordinierten Kupferatomen zurückführen.^[76]



Schema 1.4: Oxidation des Komplexes **[ttmgb(CuCl)₂]** in Acetonitril unter Bildung des oxidierten Komplexes **[ttmgb{CuCl(CH₃CN)}₂]²⁺** und in Benzonitril unter Bildung des Kettenpolymers **{[ttmgb(CuCl)₂]²⁺}_n**.^[76]

Der Einfluss der Coliganden auf die elektronische Struktur von dinuklearen Kupfer-Tetraguanidinkomplexen lässt sich anhand eines Vergleiches der Komplexe **[ttmgb{Cu(OAc)₂}]₂** und **[ttmgb(CuBr₂)₂]** verdeutlichen (Abb. 1.5).^[70,72] Die Verwendung von harten Coliganden wie Acetat führt zu einer Stabilisierung des Cu^{II}-Komplexes mit neutralem Tetraguanidinliganden. Werden dagegen weiche Coliganden wie Bromid eingesetzt, stabilisieren diese den reduzierten Zustand der Kupferatome und es entsteht ein Cu^I-Komplex mit dikationischem Tetraguanidinliganden.^[70,72] Die elektronische Struktur dieser Komplexe kann folglich durch die Wahl der Coliganden gezielt gesteuert und beeinflusst werden.^[76]

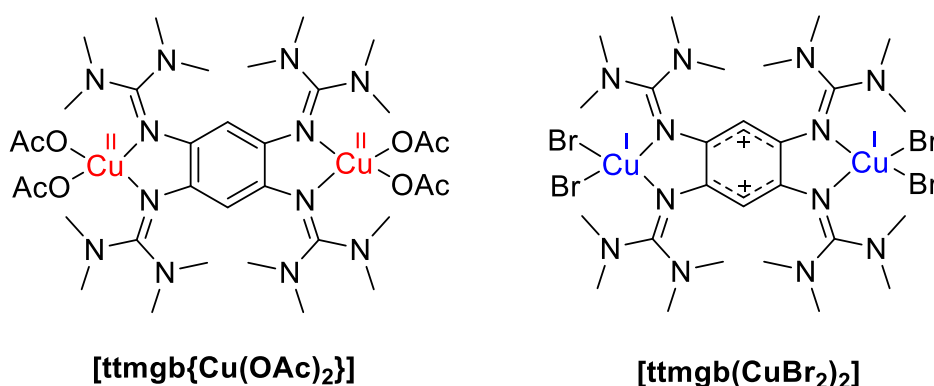


Abbildung 1.5: Elektronische Strukturen der Komplexe **[ttmgb{Cu(OAc)₂}]₂** und **[ttmgb(CuBr₂)₂]**.^[70,72]

Eine weitere Gruppe der GFAs stellen die *Guanidinofunktionalisierten Dioxolene* (GFD) dar. Hierbei handelt es sich um redoxaktive Liganden auf Basis des Benzodioxols.^[78–79] Im Vergleich zu den GFA-4 weisen diese Liganden entsprechend nur zwei Guanidinofunktionen auf und bilden daher mononukleare Komplexe mit Übergangsmetallen.^[78] Die Redoxpotentiale liegen folglich höher und zeigen zudem eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Wahl des Guanidinosubstituenten (siehe Redoxpotentiale in Abb. 1.6). Entscheidend ist die reversible Oxidierbarkeit der Liganden in zwei 1-Elektronenoxidationschritten unter Ausbildung einer radikalischen Zwischenstufe. Der Nachweis dieser radikalischen Spezies gelang durch Reaktion äquivalenter Mengen des neutralen Liganden **L3** und der zweifach oxidierten Verbindung **L3(PF₆)₂**.^[78] Abbildung 1.6 zeigt eine Auswahl der GFDs inklusive ihrer Redoxpotentiale. Die Liganden **L3** und **L4** unterscheiden sich dabei in ihren Guanidinosubstituenten.^[78] Die Ethylenverbrückung in den Guanidinogruppen des Liganden **L4** führt zu einer Einschränkung der Rotation der C-N-Bindung, was den elektronenschiebenden Effekt der Guanidinosubstituenten verstärkt und die Elektronendonorstärke des Liganden deutlich erhöht.^[80] Dementsprechend findet sich für die erste Oxidation ein um 0.21 V und für die zweite Oxidation ein um 0.22 V tieferes Redoxpotential als für den Liganden **L3**. Der Ligand **L5** zeichnet sich durch teilalkylierte Guanidinosubstituenten aus, wodurch NH-Gruppen für sekundäre Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, zur Verfügung stehen.^[81] Aufgrund der Ausbildung selbiger und der damit einhergehenden Bildung von Dimeren zeigt sich in cyclovoltammetrischen Messungen des Liganden keine Reversibilität der Oxidationsbanden.^[81] Bei dem Liganden **f** handelt es sich um einen Bisguanidinliganden mit einer Kronenetherfunktion am aromatischen System.^[82] Durch Einbringung von Kalium- oder Bariumionen in diese sekundäre Koordinationssphäre kann die elektronische Struktur von CuCl₂-Komplexen gezielt beeinflusst werden.^[82]

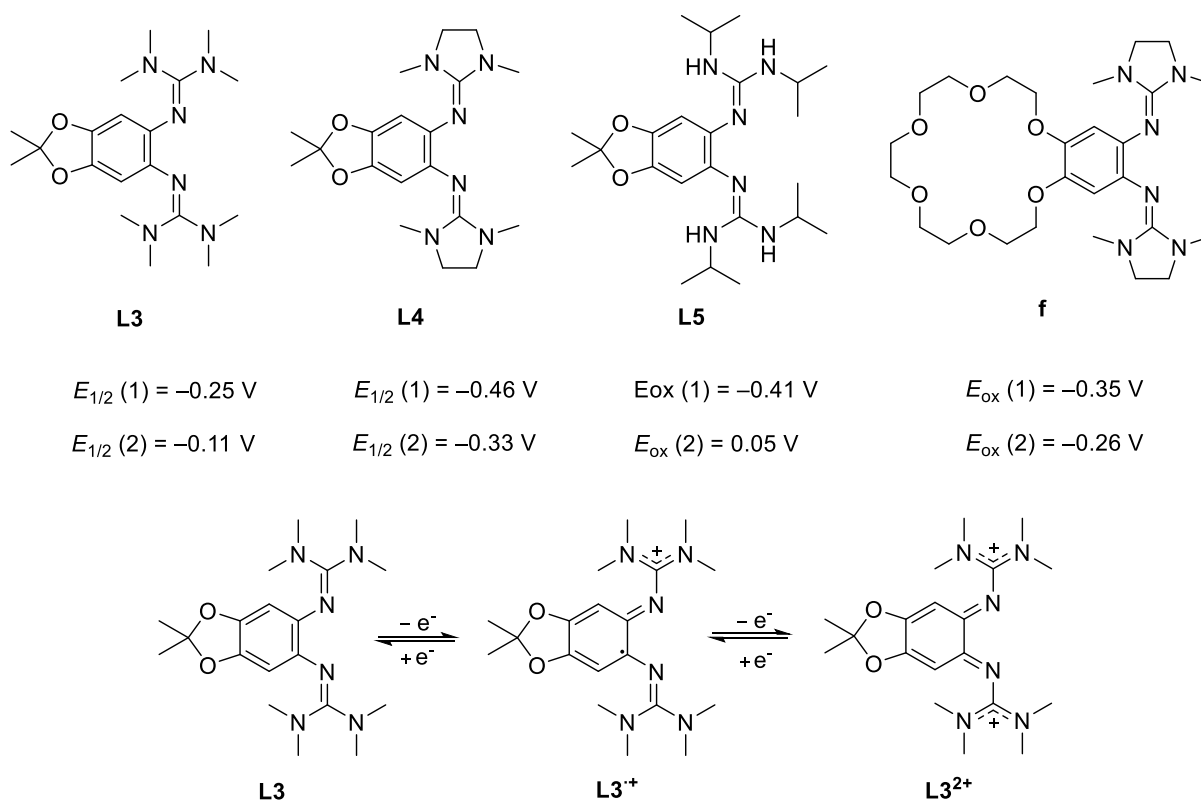


Abbildung 1.6: Lewis-Strukturen und Redoxpotentiale (in CH_2Cl_2 , vs. Fc^+/Fc) der Liganden 5,6-Bis(tetramethylguanidino)-2,2,-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**L3**), 5,6-Bis(dimethylethylguanidino)-2,2,-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**L4**), 5,6-Bis(diisopropylguanidino)-2,2,-dimethyl-[1,3]-benzodioxol (**L5**) und 5,6-Bis(dimethylethylguanidino)-benzo-18-Krone-6 (**f**) und reversible 1-Elektronenoxidation der GFDs am Beispiel des Liganden **L3** unter Ausbildung einer radikalischen Zwischenstufe.^[78,81–82]

Durch Umsetzung des Liganden **L3** mit konzentrierter Salzsäure und anschließender Oxidation des entstehenden σ -Catechols an Luftsauerstoff zum σ -Benzochinon lässt sich ein Bisguanidinligand (**g**) mit zweiter Koordinationssphäre synthetisieren (Abb. 1.7).^[83] Durch Umsetzung mit verschiedenen Übergangsmetallchloriden (PdCl_2 , CuCl_2) lassen sich dann sowohl homo- als auch heterodinukleare Komplexe erhalten.^[83]

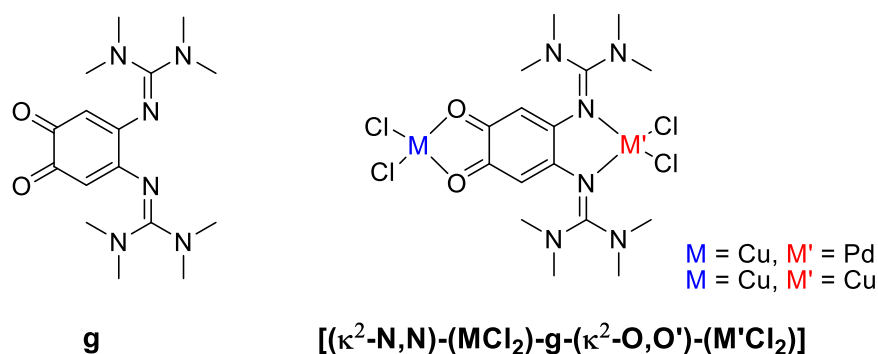
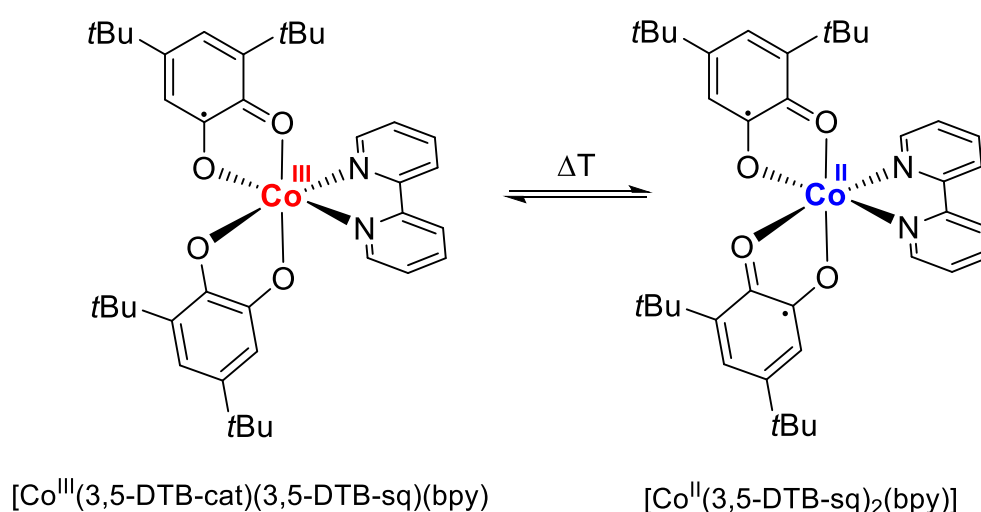


Abbildung 1.7: Strukturen des Liganden 4,5-Bis-(tetramethylguanidino)- σ -chinon (**g**) und der homo- bzw. heterodinuklearen Komplexe der Form $[(\kappa^2\text{-N,N})\text{-(MCl}_2\text{)}\text{-g-(}\kappa^2\text{-O,O')}\text{-(M'Cl}_2\text{)}]$.^[83]

1.1.2 Intramolekulare Elektronentransferreaktionen und Redoxisomerie

Übergangsmetallkomplexe mit redoxaktiven Liganden, welche zwei oder mehr zugängliche Oxidationsstufen besitzen, können in der Lage sein, in Abhängigkeit von intrinsischen und extrinsischen Faktoren, zwei oder mehr nahezu entartete elektronische Zustände zu zeigen.^[84] Eine Umwandlung dieser Zustände findet dann über einen intramolekularen Elektronentransfer (IET) statt. Diese Art von Komplexen werden als Redoxisomere oder Valenztautomere bezeichnet.^[85] Aus der unterschiedlichen Ladungsverteilung in den jeweiligen Redoxisomeren resultieren in der Regel deutlich unterschiedliche optische, elektronische und magnetische Eigenschaften, was diese Komplexe sowohl für Anwendungen in der Informationsspeicherung und der Entwicklung molekularer Schalter (ähnlich zu Spin-Crossover-Komplexen) als auch für die Herstellung neuer Materialien prädestiniert.^[85–88] Einer der ersten Komplexe, welcher ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Redoxisomeren zeigt, wurde 1980 synthetisiert (Schema 1.5).^[89] In einer Toluollösung bei tiefen Temperaturen liegt ausschließlich der *ls*-Co^{III}-Komplex [Co^{III}(3,5-DTB-cat)(3,5-DTB-sq)(bpy)] vor. Mit steigender Temperatur nimmt dann der entropische Term der freien Enthalpie zu, was ab einer kritischen Temperatur zu einem intramolekularen Elektronentransfer von dem Catecholato-Liganden auf das Co^{III}-Zentrum unter Bildung des *hs*-Co^{II}-Komplexes [Co^{II}(3,5-DTB-sq)₂(bpy)] führt. Die Stabilisierung des *hs*-Co^{II}-Zustandes ist entropiegetrieben und rührt einerseits aus der Zunahme der elektronischen Entropie durch die höhere Spinzustandsentartung und andererseits aus der höheren Dichte an Schwingungszuständen aufgrund der größeren Ligand-Metallbindungsängen.^[84,89]

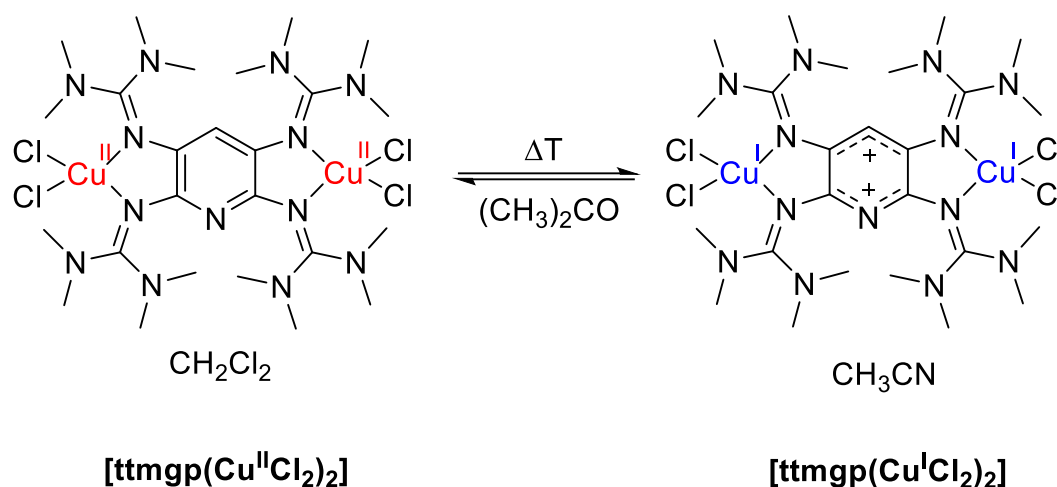


Schema 1.5: Temperaturabhängiges valenztautomeres Gleichgewicht zwischen den Redoxisomeren [Co^{III}(3,5-DTB-cat)(3,5-DTB-sq)(bpy)] und [Co^{II}(3,5-DTB-sq)₂(bpy)].^[89]

Ausgehend von diesem System folgten eine Vielzahl weiterer Beispiele für valenztautomere Gleichgewichte mit einem breiten Bereich an Umwandlungstemperaturen sowie kleiner und großer thermischer Hysterese.^[90–93] Große Hystereseeffekte des Elektronentransfers wurden hier auf eine starke strukturelle Änderung der geometrischen Struktur der Valenzisomere während des Elektronentransfers zurückgeführt.^[85,93] Zusätzlich zu valenztautomeren Gleichgewichten in Lösung, konnten entsprechende auch im Festkörper beobachtet werden.^[92,94] Neben der Änderung der Temperatur lässt sich ein intramolekularer Elektronentransfer durch einer Reihe weiterer externer Stimuli auslösen. So gelang es *Adams et al.* mittels Lichts einen intramolekularen Elektronentransfer in dem $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTB-cat})(3,5\text{-DTB-sq})(\text{bpy})]$ -Komplex und eine Reihe weiterer Komplexe auszulösen.^[95–96] Das auftretende intersystem crossing des angeregten *ls*- Co^{III} -Redoxisomers zum *hs*- Co^{II} -Isomer und die darauffolgende Umwandlung zurück zum *ls*- Co^{III} -Isomer zeigt in einem Temperaturbereich von 140–300 K einen linearen Arrhenius-ähnlichen Verlauf. Unterhalb von 140 K kommt es jedoch zu einer Abweichung von diesem Verhalten, was durch den Beitrag eines quantenmechanischen Tunneleffektes erklärt werden könnte. Die verhältnismäßig langsamen *hs*- Co^{II} zu *ls*- Co^{III} Umwandlungsraten von $6.1 \cdot 10^7$ bis $6.7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ sind vermutlich auf das geringe Überlappungsintegral zwischen den Donor- und Akzeptororbitalen der Komplexe zurückzuführen.^[84,96] Weiterhin gelang es in dem Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-DTB-sq})_2(\text{phen})]$ sowohl in Lösung, als auch im Festkörper eine druckinduzierte Valenztautomerie zu beobachten.^[97] Der Nachweis gelang hier über EXAFS- (Extended X-ray Absorption Fine Structure)^[98] und XANES- (X-ray Absorption Near Edge Structure)^[99] Spektroskopie. Der solvatisierte Komplex konnte bei einem kritischen Druck von $P_{\text{c}\uparrow} = 0.37 \text{ GPa}$ und der Festkörper bei $P_{\text{c}\uparrow} = 1.10 \text{ GPa}$ in den *ls*- Co^{III} -Zustand überführt werden.^[97]

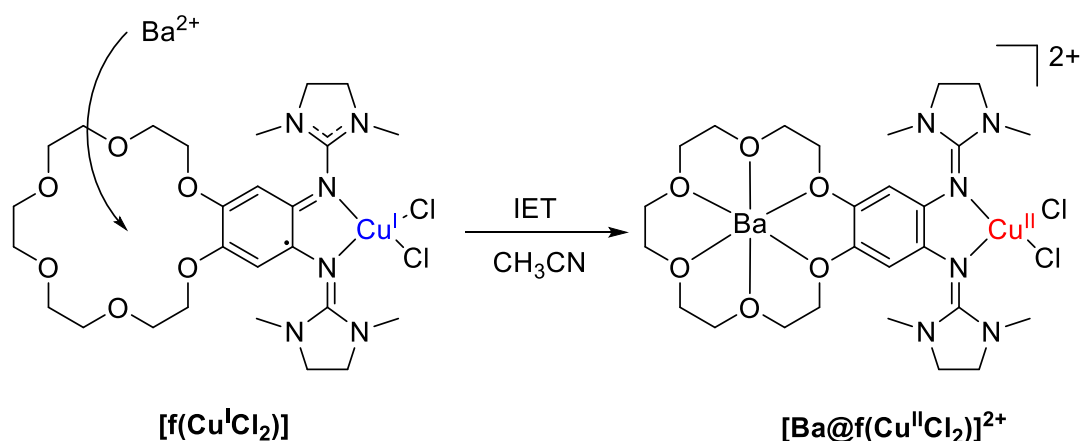
Innerhalb der Chemie der GFA konnten intramolekulare Elektronentransferprozesse überwiegend in Kupferkomplexen beobachtet werden. So zeigt der elektronische Zustand des in Schema 1.6 dargestellte Komplexes **[ttm $\text{gp}(\text{CuCl}_2)_2$]** sowohl eine Abhängigkeit von der Temperatur als auch von dem verwendeten Lösungsmittel.^[74] Wird eine Acetonlösung des Komplexes auf $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt findet sich ausschließlich das paramagnetische Cu^{II} -Redoxisomer. Oberhalb dieser Temperatur liegt dann ein Gleichgewicht der beiden Isomere vor, welches sich mit steigender Temperatur in Richtung des Cu^{I} -Komplexes verschiebt. Oberhalb von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt dann nahezu ausschließlich das diamagnetische Cu^{I} -Redoxisomer vor. Interessanterweise ist die elektronische Struktur zudem von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Im Festkörper und in unpolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 liegt der Komplex in der Cu^{II} -Form vor, während in polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN oder DMSO die Cu^{I} -Form dominiert.^[74] Ursächlich für diese Beobachtung ist vermutlich die Stabilisierung der ladungsseparierten Spezies mit zwei Cu^{I} -Zentren und dem zweifach oxidierten

Tetraguanidinliganden durch Lösungsmittel mit hoher Permittivität.^[100] Jedoch gibt es auch Studien die anderen Solvatationsparametern wie dem endoenergetischen Beitrag eine entscheidende Rolle zuweisen.^[101–102]



Schema 1.6: Temperatur- und lösungsmittelabhängiges valenztautomerer Gleichgewicht des Komplexes [ttmgp(CuCl₂)₂].^[74]

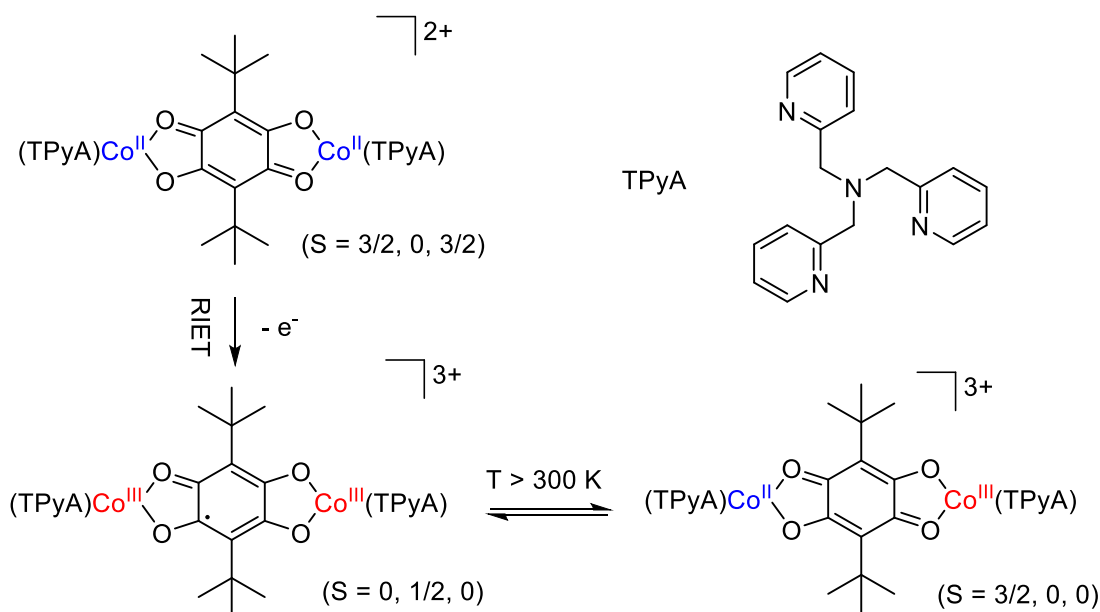
Der Bisguanidinkomplex mit Kronenetherfunktion [f(CuCl₂)] (Schema 1.7) zeigt einen intramolekularen Elektronentransfer in Abhängigkeit von der Besetzung einer zweiten Koordinationssphäre.^[82] In dem polaren Lösungsmittel Acetonitril findet sich analog zu den Beobachtungen der Tetraguanidinkupferkomplexe und anderer Bisguanidinkupferkomplexe der Cu^I-Zustand mit radikalischem Bisguanidinliganden. Wird nun ein Ba²⁺-Salz hinzugegeben, kommt es zu einer Bindung des Ba²⁺ in der Kronenetherfunktion und damit einhergehend zu einem starken elektrostatischen und induktiven Effekt auf das elektronische System. Die Folge ist ein intramolekularer Elektronentransfer vom Cu^I auf den Liganden unter Bildung des Cu^{II}-Komplexes mit neutralem Bisguanidinliganden.^[82]



Schema 1.7: IET ausgelöst durch Ba²⁺-Einlagerung in den Komplex [f(CuCl₂)] in CH₃CN.^[82]

Eine weitere Form des intramolekularen Elektronentransfer stellt der Redox-induzierte Intramolekulare Elektronentransfer (RIET) dar. Hier stimuliert eine Redoxreaktion den

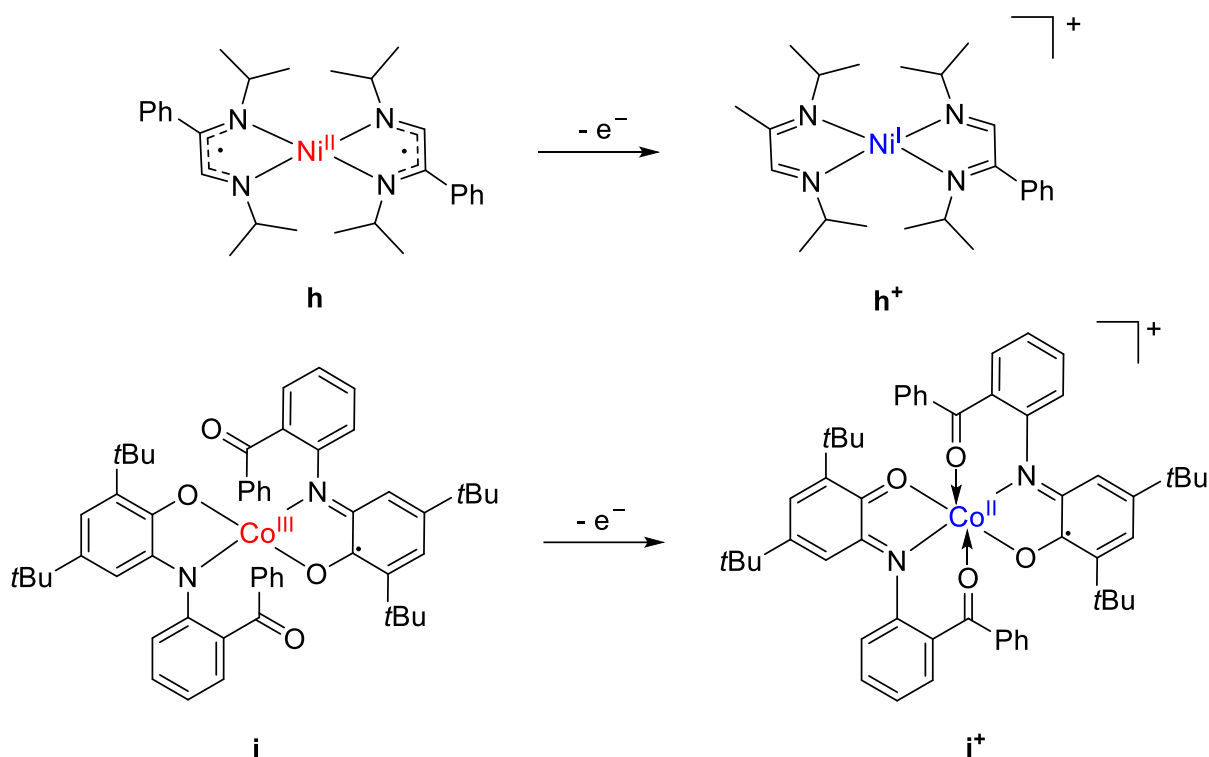
Elektronentransfer. Die initiale Oxidation eines Systems führt dann zu einer, zunächst paradox erscheinenden, Reduktion, in welcher mehrere Elektronentransferprozesse parallel ablaufen.^[103] Dieses häufige mit anderen Elektronentransferprozessen, wie Valenztautomerie, gekoppelte Phänomen wurde in den letzten Jahren für eine Reihe von Systemen beobachtet und untersucht. Die am intensivsten untersuchten Systeme stellen dabei dinukleare Tetraoxolenkomplexe dar. Für den von *Miller et al.* synthetisierten, in Schema 1.8 gezeigten, dinuklearen Co^{II} -Komplex findet im Zuge einer Oxidation ein RIET-Prozess statt. Ein Elektron wird hier während der Oxidation eines Co^{II} -Zentrums von dem anderen Co^{II} -Zentrum auf den Tetraoxolenliganden übertragen, was zu einer Reduktion von diesem zum entsprechenden Semichinon führt. Der erhaltene dinukleare Co^{III} -Komplex mit radikalischem Liganden zeigt weiterhin Valenztautomerie. Oberhalb von 300 K findet ein Elektronentransfer von dem Liganden auf eines der Co^{III} -Atome statt und es wird die gemischtvalente Verbindung mit neutralem Tetraoxolenliganden erhalten.^[103–104]



Schema 1.8 RIET-Prozess in einem dinuklearen Co^{II} -Tetraoxolen Komplex mit temperaturabhängiger Valenztautomerie des Oxidationsprodukts.^[103–104]

Neben Cobaltkomplexen konnten identische Reaktionen auch in Eisen- und Chrom-Tetraoxolenkomplexen gezeigt werden.^[105] Für die analogen Ruthenium- und Osmiumkomplexe dagegen, konnte kein RIET-Prozess nachgewiesen werden.^[106–107] Die Zahl der untersuchten mononuklearen Komplexe, welche einen RIET-Prozess zeigen, fällt deutlich geringer aus. Ein Beispiel stellen tetraedrisch koordinierte Ni^{II} -Komplexe mit zwei chelatisierenden radikalischen α -Diiminliganden dar.^[108] So führt eine 1-Elektronenoxidation des Komplexes **h** zu der Bildung eines tetraedrisch koordinierten Ni^{I} -Komplexes mit zwei oxidierten α -Diamidliganden. Die Oxidation des Komplexes führt also zu einem Elektronentransfer des Liganden auf das zentrale Ni-Atom (Schema 1.9).^[108] Ein inverser RIET-Prozess lässt sich zudem bei der Reduktion eines analogen Ni^{II} -Komplexes mit zwei

Di-tertbutyl-Semichinonliganden feststellen. Diese führt zu einer Oxidation des Nickels ($\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$) unter Reduktion beider Semichinone zu den entsprechenden Catecholaten.^[109]

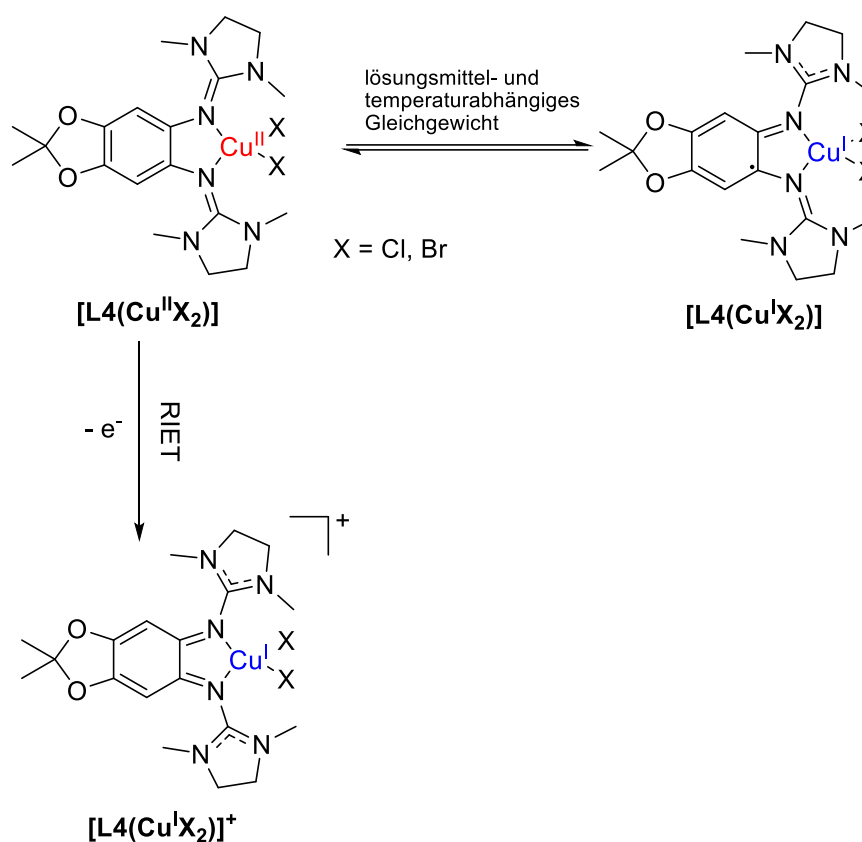


Schema 1.9: RIET-Prozesse in mononuklearen Nickel- und Cobaltkomplexen.^[108,110]

Ein moderneres Beispiel stellt die Oxidation des in Schema 1.9 dargestellten Co^{III} -Komplexes mit zwei hemilabilen σ -Iminobenzochinonatligen dar. Der quadratisch planare is - Co^{III} -Komplex mit einem neutralen und einem radikalischen Amidophenolatliganden (i) lässt sich durch Umsetzung mit Silbertriflat in einem 1-Elektronenoxidationschritt oxidieren.^[110] Bei dem erhaltenen Produkt (i⁺) handelt es sich um einen trigonal-prismatisch koordinierten Co^{II} -Komplex. Die ungewöhnliche Koordination entsteht aus der zusätzlichen Koordination der zwei hemilabilen C(O)Ph-Gruppen über die entsprechenden Sauerstoffatome. Der redox-induzierte intramolekulare Elektronentransfer findet hier ebenfalls von einem der Liganden auf das Metall statt, wodurch ein Co^{II} -Komplex mit einem Chinon- und einem Semichinonliganden entsteht.^[110]

Im Bereich der redoxaktiven Guanidinliganden konnte ein RIET-Prozess für den in Schema 1.10 dargestellten Komplex **[L4(CuX₂)]** gezeigt werden. In Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur liegt in diesen Komplexen entweder der Cu^{II} -Komplex mit neutralem Bisguanidinliganden oder der Cu^{I} -Komplex mit radikalischem Bisguanidinliganden vor.^[78] Analog zu den dinuklearen Tetraguanidinkupferkomplexen liegt in unpolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder THF überwiegend das Cu^{II} -Redoxisomer vor,

während sich in polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN überwiegend das ladungsseparierte Cu^{I} -Redoxisomer findet.^[78] Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Cu^{II} -Redoxisomers. Ursächlich für diese Temperaturabhängigkeit und der daraus resultierenden energetischen Barriere ist die strukturelle Änderung der Koordination des Kupfers^[111–113], sowie möglicherweise die Änderung der Entropie^[111] und die Reorganisation des Lösungsmittelkäfigs.^[78,114] Eine Oxidation des Komplexes in einem unpolaren Lösungsmittel führt dann zu einem RIET-Prozess unter Bildung des Cu^{I} -Komplexes mit dikationischem Bisguanidinliganden ($[\text{L4Cu}^{\text{I}}\text{X}_2]^+$).



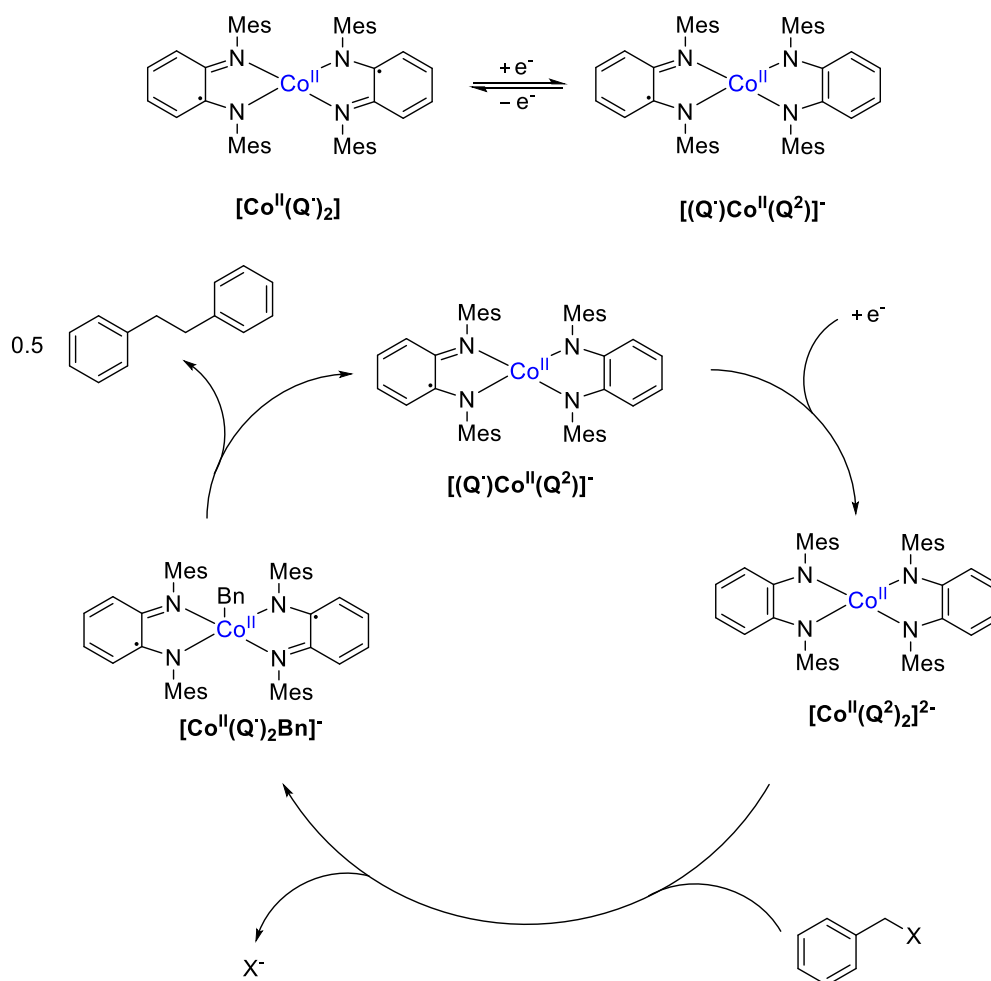
Schema 1.10: Lösungsmittel- und temperaturabhängiges Redoxgleichgewicht sowie RIET-Prozess der Komplexe $[\text{L4CuX}_2]$.^[78]

1.2 Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Liganden

Die Entwicklung bistabiler molekularer Koordinationsverbindungen als Grundlage für Materialien in der organischen Elektronik und der Spintronik ist Gegenstand der aktuellen Forschung.^[17,112,115–117] Speziell Cobaltkomplexe wurden aufgrund der drastischen Änderungen der magnetischen und optischen Eigenschaften beim Übergang von *hs*- Co^{II} zu *ls*- Co^{III} eingehend untersucht.^[111,118–119] Die Kombination mit redoxaktiven Ligandensystemen führt dann zu einer reichhaltigen Reaktivität und faszinierenden Eigenschaften.^[2,18,84,113,120]

Aufgrund einer potentiellen Anwendung in der Katalyse wurden eine Vielzahl von mononuklearen Cobaltkomplexen mit redoxaktiven Dioxolen-, Amidophenolato- oder Diiminochinonliganden entwickelt.^[2,120–125]

So konnte von *Sakar et al.* unter Verwendung eines Co^{II} -Komplexes mit zwei redoxaktiven Diiminosemichinonliganden eine katalytische $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ Homokupplung realisiert werden.^[122,125] Schema 1.11 zeigt den postulierten Reaktionsmechanismus dieser Katalyse.

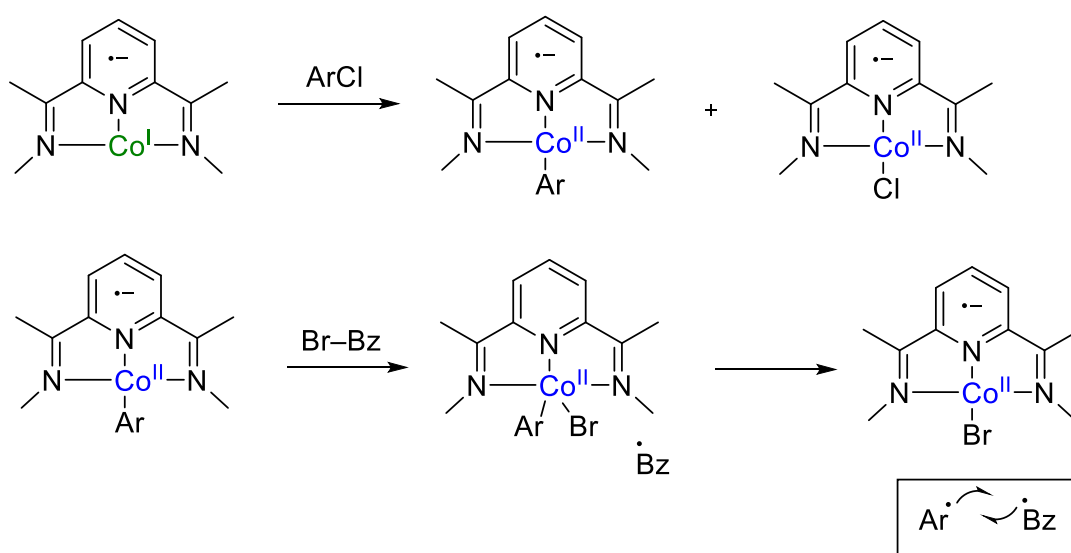


Schema 1.11: Elektrokatalysierte $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ -Homokupplung von Benzylhalogeniden mit einem Diiminosemichinon-Cobaltkomplex.^[122,125]

Mittels elektrochemischer Reduktion des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q})_2]$ wird der, im Katalysezyklus eingesetzte, Komplex $[(\text{Q}^{\cdot-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q}^2)]^-$ erhalten. Eine zweite in situ Reduktion dieses Komplexes bildet die aktive Spezies $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q}^2)_2]^{2-}$. Diese kann dann mit einem Äquivalent des Benzylhalogenids unter Abspaltung des Halogenids zum fünffach koordinierten Co^{II} -Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q})_2\text{Bn}]^-$ reagieren. Unter Bildung des Homokupplungsproduktes 1,2-Diphenylethan wird dann der Ausgangskomplex $[(\text{Q}^{\cdot-})\text{Co}^{\text{II}}(\text{Q}^2)]^-$ zurückgewonnen, welcher für einen weiteren Zyklus zur Verfügung steht.^[125] Die Verwendung von Benzylbromid erzielte in der Reaktion höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als die Umsetzung mit Benzylchlorid. Folglich lässt sich

die Spaltung der C-X-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion vermuten.^[125]

Die Erhaltung der Oxidationszahl im Zuge der katalytischen Umsetzung solcher Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Liganden findet sich häufig. Während die Bindung der Substrate an dem Metallzentrum stattfindet, werden die Elektronen von den redoxaktiven Liganden bereitgestellt. Betrachtet man die Csp²-Csp³-Kupplungsreaktion vermittelt durch einen Cobalt-Bisiminopyridincomplex welcher von *Budzelaar et al.* synthetisiert wurde (Schema 1.12), zeigt sich ein analoges Verhalten.^[8,122]

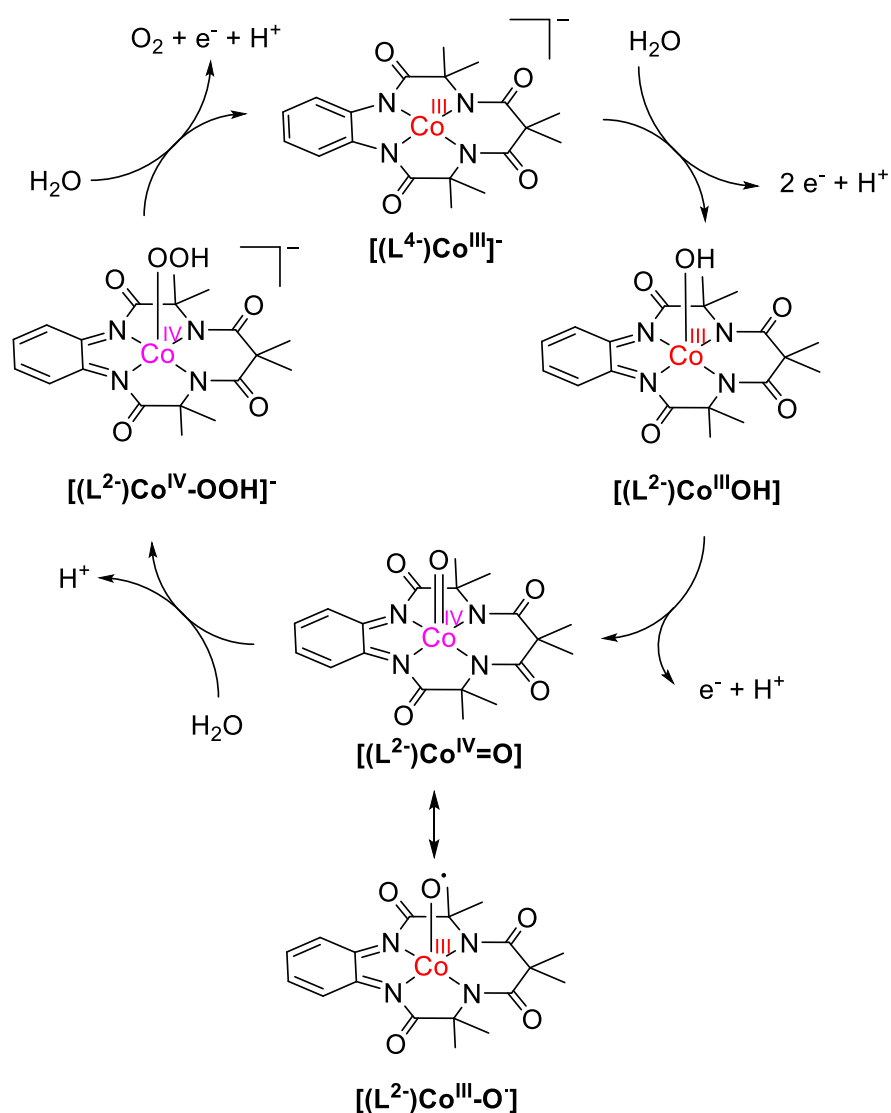


Schema 1.12: Csp²-Csp³ Kupplung durch Radikalrekombination vermittelt durch einen Co^{II}-Komplex mit redoxaktivem Bisiminopyridinliganden.^[8,122]

Der erste Schritt stellt die oxidative Addition des Arylchlorids an den Co^I-Komplex unter Ausbildung eines Gemisches von Co^{II}-Komplexen mit radikalischem anionischen Bisiminopyridinliganden und cobaltgebundenen Aryl- bzw. Chloridsubstituenten dar. Der arylgebundene Komplex zeigt eine Reaktivität gegenüber Benzyl- oder Allylchloriden und Bromiden. Die oxidative Addition des Halogenids findet dann unter Oxidation des Liganden und Erhalt der Oxidationsstufe des Cobalts statt. Nach Radikalrekombination werden dann sowohl Homo- als auch Heterokupplungsprodukte erhalten.

Auch makrozyklischen Liganden können redoxaktives Verhalten zeigen und eignen sich damit sehr gut zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen, was sie für Anwendungen in der Katalyse, speziell zur Nachbildung von Metalloenzymen, interessant macht.^[126–128] Der in Schema 1.13 dargestellte anionische Co^{III}-Komplex mit makrozyklischem Tetraamidoliganden ist in der Lage in einer Multielektronenkatalyse Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren.^[124,126] Der erste Schritt stellt dabei ein protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) unter Ausbildung einer Co^{III}-OH-Spezies mit zweifach oxidiertem Liganden dar. Die

Elektronen für diesen Reaktionsschritt stammen also von dem redoxaktiven Liganden. Der zweite Schritt stellt eine weitere PCET-Reaktion unter Oxidation des Cobaltatoms und Bildung eines Oxo-Intermediates der Form $[(L^{2-})Co^{IV}=O]$ oder $[(L^{2-})Co^{III}-O]$ dar. Durchgeführte quantenchemische DFT-Rechnungen sprechen dabei eher für das Vorliegen des Co^{III} -Komplexes mit radikalischem, einfach gebundenen Sauerstoffatom. Im nächsten



Schema 1.13: Elektrokatalytische Wasseroxidation durch einen Co^{III} -Komplex mit makrozyklischem Tetraamidoliganden.^[124,126]

Schritt findet dann eine Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Wasser unter der Bildung eines Peroxokomplexes $[(L^{2-})Co^{IV}-OOH]^-$ statt. Abschließende Oxidation dieses Intermediates setzt dann Sauerstoff frei und bildet den Ausgangskomplex $[(L^{4-})Co^{III}]^-$ zurück.^[124,126]

Neben der Katalyse erfreuen sich Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Liganden auch in der Materialchemie zunehmendem Interesse.^[129] Die Integration von redoxaktiven Liganden in

metallorganische Netzwerkstrukturen (MOFs) erlaubt einen wichtigen Einblick in fundamentale Ladungstransferprozesse^[130–131] und bietet eine Möglichkeit diese in technischen Geräten wie elektrischen Schaltern^[132], thermoelektrischen Bauteilen^[133] oder Brennstoffzellen^[134] einzusetzen.^[135]

Dai et al. gelang es durch Umsetzung eines redoxaktiven Tetrathiofulvalenliganden (**j**) unter wahlweiser Verwendung der Linker **bpe** oder **bpa** (Abb. 1.8) und der Zugabe eines Co^{II} -Salzes eine Reihe redoxaktiver MOFs zu synthetisieren. Mittels einer Solvothermalsynthese durch Reaktion des Liganden **j** mit **bpe** in einem Lösungsmittelgemisch aus H_2O , DMF und MeOH konnte ein MOF der Form $[\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_4(\text{bpe})_2]_n$ erhalten werden.^[135] Bei der asymmetrischen Einheit handelt es sich um einen pentanuklearen Cluster mit drei kristallographisch unabhängigen oktaedrisch koordinierten Co^{II} -Zentren. Abbildung 1.9 zeigt einen Ausschnitt des Packungsdiagramms des Netzwerks, in welchem die vorherrschenden π - π -Wechselwirkungen zwischen den Liganden und den **bpe**-Linkern erkennbar sind.^[135]

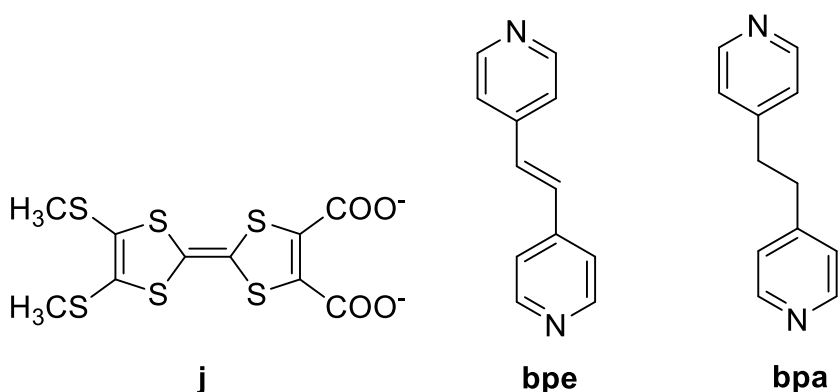


Abbildung 1.8: Redoxaktiver Tetrathiofulvalenligand **j** und die Linker **bpe** und **bpa** zur Darstellung von MOFs.^[135]

Die Redoxchemie des Materials wurde durch cyclovoltammetrische Messungen des Festkörpers untersucht. Es zeigten sich zwei reversible Banden, welche den Redoxpaaren j/j^+ und j^+/j^{2+} zugeordnet werden können.^[135] Die Redoxaktivität der Liganden spiegelt sich also in dem makromolekularem Netzwerk wider. Aufgrund des hierdurch ermöglichten Ladungstransfers zeigen solche Strukturen photoleitende Eigenschaften und eignen sich als Superkondensatoren.^[135–137]

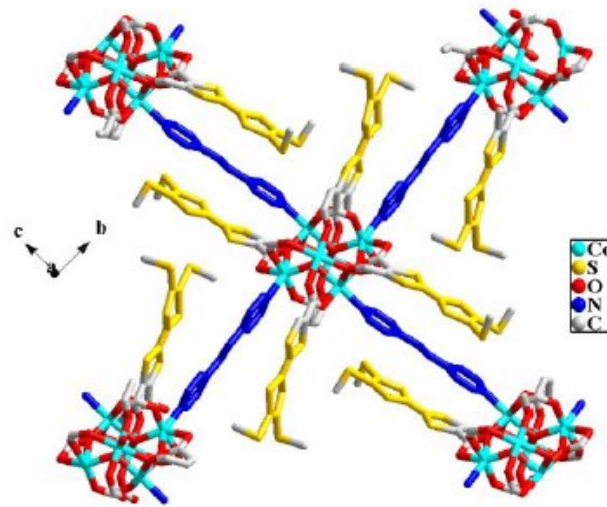


Abbildung 1.9: Ausschnitt aus dem Packungsdiagramm des MOFs $[\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_4(\text{bpe})_2]_n$, welches die π - π -Wechselwirkung zwischen dem TTF-Liganden (j) und den **bpe**-Linkern zeigt.^[135]

2 Motivation und Zielsetzung

Aufbauend auf den im vorherigen Kapitel aufgezeigten Reaktivitäten von redoxaktiven Liganden im Zusammenspiel mit 3d-Übergangsmetallen, speziell dem Cobalt, bestand der Fokus dieser Arbeit in der Etablierung eines Cobaltsystems mit redoxaktiven Guanidinliganden. Die hohe Lewis-Basizität dieser Liganden in Kombination mit ihrer Fähigkeit positive Ladungen zu stabilisieren und ihrer leichten Funktionalisierbarkeit und der damit verbundenen Regulation der Redoxpotentiale machen sie zu vielversprechenden Systemen.

Verwendet wird sowohl eine neue Klasse der Tetraguanidinliganden zur Darstellung von dinuklearen Komplexen, sowie drei Bisguanidinliganden mit unterschiedlichen Redoxpotentialen und Substitutionsmustern, um ein breites Spektrum an Einflüssen auf die elektronischen Strukturen der mononuklearen Komplexe abzudecken.

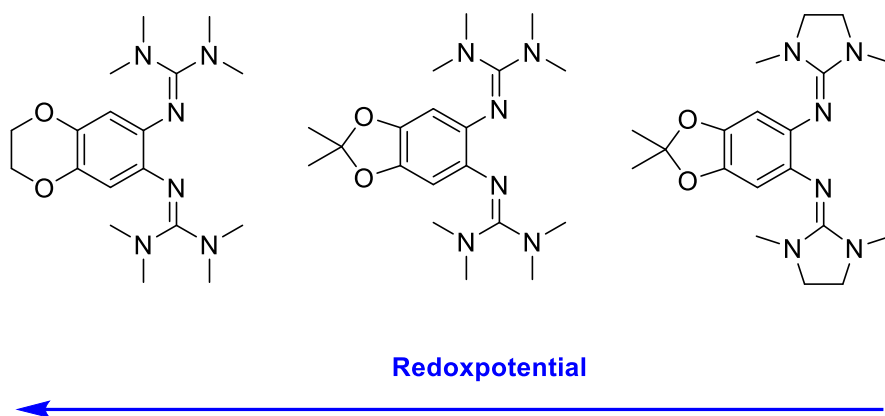
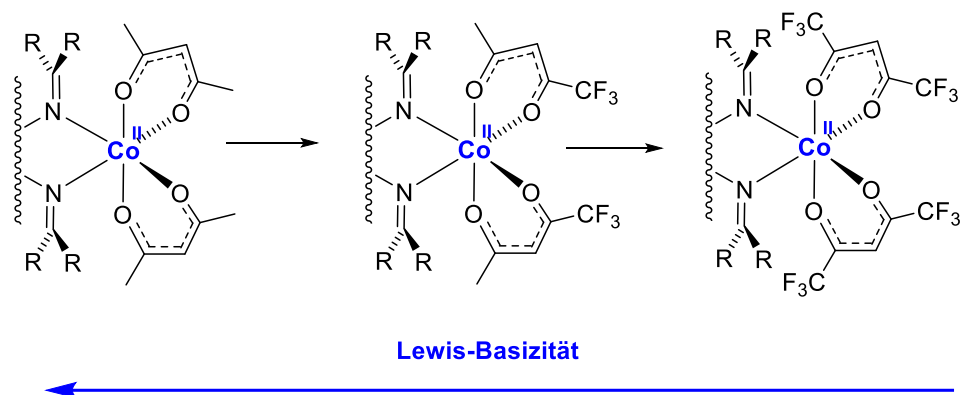


Abbildung 2.1: Auswahl von Bisguanidinliganden mit unterschiedlichen Substitutionsmustern und Redoxpotentialen.

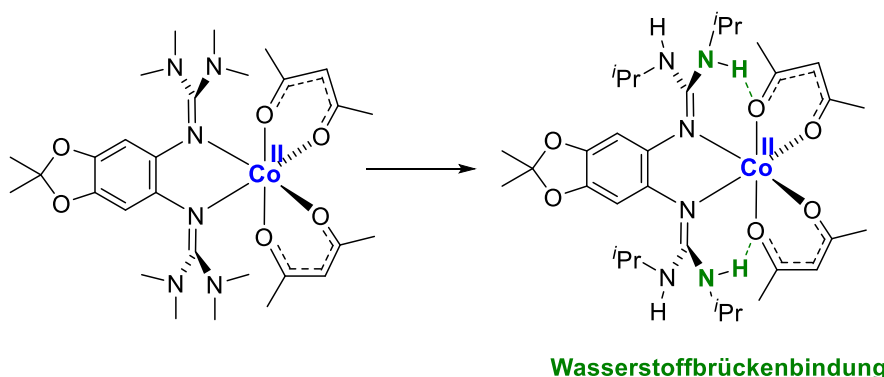
Im Zentrum der Untersuchungen soll eine umfassende Analytik der elektronischen Strukturen der erhaltenen Komplexe in verschiedenen Oxidationsstufen und ihr Redoxverhalten stehen. Um eine reichhaltige Redoxchemie entsprechender Komplexe zu gewährleisten und mögliche intramolekulare Elektronentransferreaktionen untersuchen zu können, müssen die Coliganden so gewählt werden, dass eine oktaedrische Geometrie des Cobalts vorliegt. Hierfür sollen Acetylacetonat-Coliganden (acac) verwendet werden.

Um den Einfluss der Coliganden auf die elektronische Struktur der mononuklearen Komplexe zu untersuchen, soll eine Substitution dieser durchgeführt werden. Die schrittweise Fluorierung sollte zu einer Senkung der Lewis-Basizität der Coliganden führen und möglicherweise die Redoxchemie entscheidend beeinflussen. Durch eine Anpassung der Redoxpotentiale der Liganden und dem Einfluss der Coliganden soll so ein valenztautomeres Gleichgewicht in einem System erhalten werden.



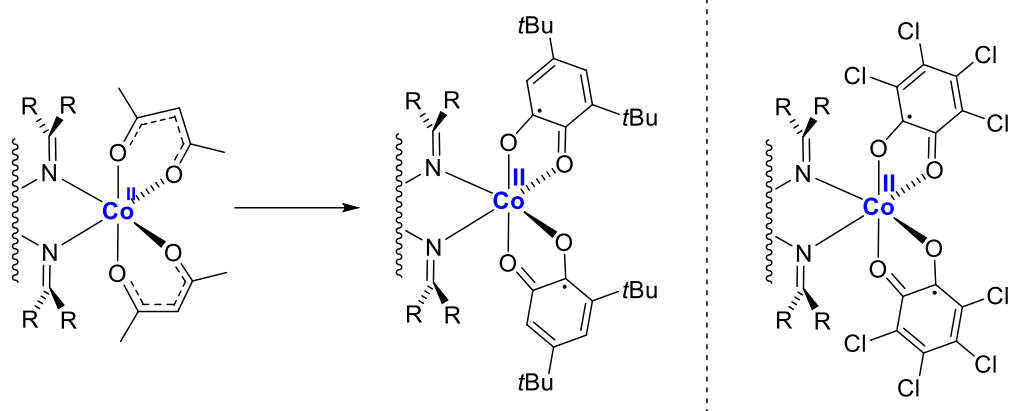
Schema 2.1: Beeinflussung der Lewis-Basizität der acac-Coliganden durch schrittweise Fluorierung.

Unter Verwendung eines Bisguanidinliganden mit partiell-alkylierten Guanidinogruppen soll weiterhin der Einfluss möglicher intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen auf die Redoxchemie und die elektronische Struktur der Komplexe untersucht werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen könnten zwischen den freien NH-Funktionen des Liganden und den Sauerstoffatomen der acac-Coliganden ausgebildet werden und durch die Redoxzustände des Liganden oder des Cobalts verstärkt bzw. geschwächt werden.



Schema 2.2: Möglicher Einfluss von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auf die elektronische Struktur von Bisguanidincobaltkomplexen.

Eine Implementierung redoxaktiver Coligandensysteme wie Dioxolene, könnte weiterhin zu einer grundlegenden Änderung der elektronischen Struktur der Komplexe und ihrer Redoxchemie führen. Die erhöhte Komplexität der elektronischen Struktur, durch den Erhalt von Komplexen mit vier Redoxzentren und zwei verschiedenen redoxaktiven Liganden soll umfassend untersucht werden. Durch den Vergleich ähnlicher Liganden mit unterschiedlichen Redoxpotentialen soll diese Auswirkung gezielt beeinflusst werden.



Redoxaktive Coliganden mit unterschiedlichem Redoxpotential

Schema 2.3: Möglicher Einfluss von redoxaktiven Coliganden mit unterschiedlichen Redoxpotentialen auf die elektronische Struktur der Komplexe.

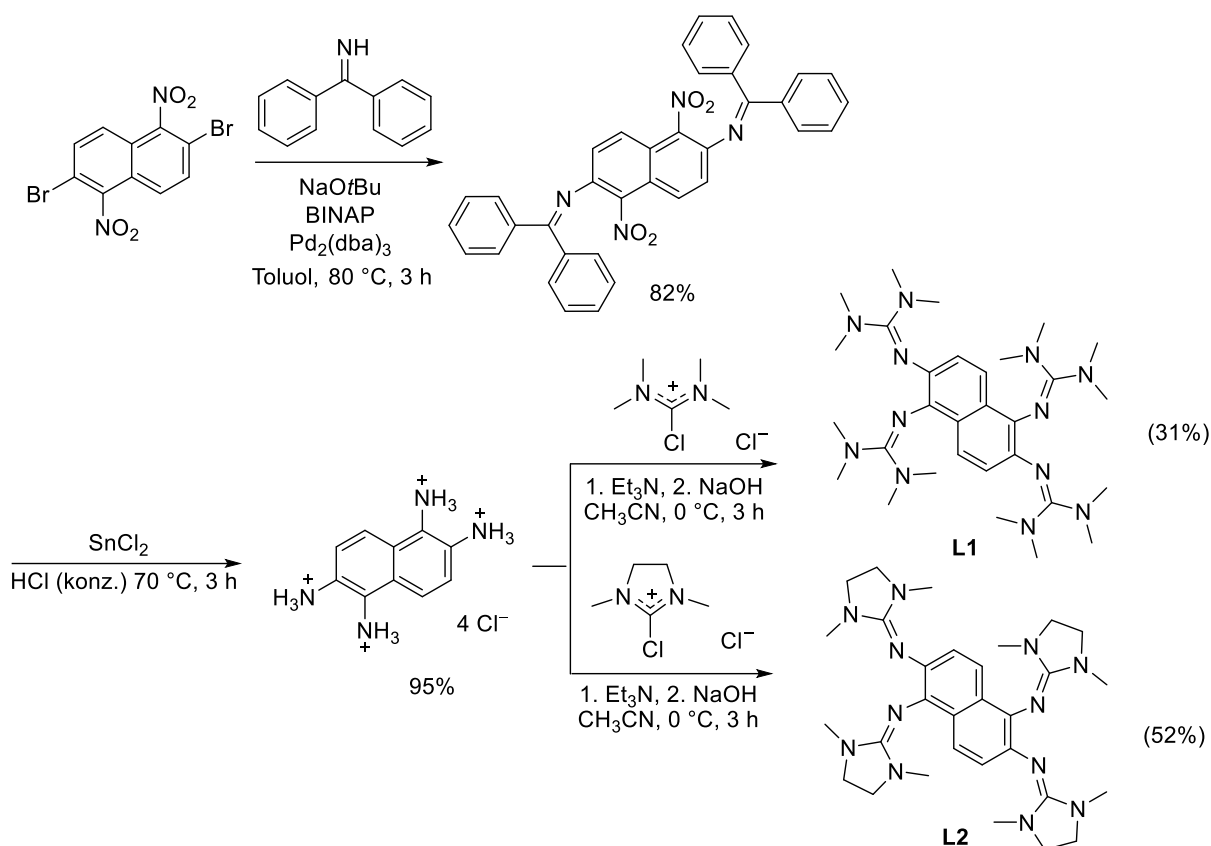
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Reaktivität der Tetraguanidinliganden L1 und L2

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften und die Reaktivität der zwei neuen guanidino-funktionalisierten Aromaten 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)-Naphthalin (**L1**) und 1,2,5,6-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)-Naphthalin (**L2**) ausführlich untersucht. Hierbei wird zunächst die Synthese der beiden Liganden ausgehend von der literaturbekannten Vorstufe 2,6-Dibromo-1,5-Dinitronaphthalin dargestellt. Darauf aufbauend wird die Redoxchemie und das Protonierungsverhalten genauer beleuchtet und ein Vergleich mit dem isomeren Liganden **ttmgn** angestellt. Weiterhin wird die Reaktivität mit *N*-Halogeno-Succinimid und *N*-Halogeno-Phthalimid eingehend untersucht. Der letzte Teil beschäftigt sich dann mit dem Einsatz der neuen Ligandenklasse in Übergangsmetallkomplexen.

3.1.1 Synthese und Eigenschaften der Liganden L1 und L2

Ausgehend von der literaturbekannten Verbindung 2,6-Dibromo-1,5-Dinitronaphthalin^[138] lassen sich die Liganden **L1** und **L2** jeweils in einer dreistufigen Synthese darstellen (Schema 3.1). Die Syntheserouten unterscheiden sich dabei lediglich im letzten Reaktionsschritt. Im ersten Schritt werden die Brom-Substituenten des 2,6-Dibromo-1,5-Dinitronaphthalin in einer Buchwald-Hartwig Aminierung unter Verwendung von Benzophenonimin als Reagenz, NaOtBu als Base, sowie BINAP und Pd₂(dba)₃ als Katalysatoren mit einer Ausbeute von 82% zum entsprechenden Diimin umgesetzt. Die säureinduzierte Spaltung der Imin-Funktionen zu den Aminen läuft dann im zweiten Schritt parallel zur Reduktion der Nitro-Gruppen ab. Das Diimin wird unter Verwendung von SnCl₂ in konzentrierter Salzsäure umgesetzt und das gewünschte Tetraamin als Tetrahydrochlorid in einer Ausbeute von 95% erhalten. Im letzten Schritt kann das Tetraamin dann in einer Guanidinylierungsreaktion, wahlweise unter Verwendung des Vilsmeier-Salzes Tetramethylchloroformadiniumchlorid zu **L1** oder durch Umsetzung mit Chlorodimethylimidazoliumchlorid zu **L2** umgesetzt werden. Verbindung **L1** wird mit einer Ausbeute von 31%, Verbindung **L2** mit 52% erhalten.



Schema 3.1: Syntheseweg zur Darstellung der Liganden **L1** und **L2**.^[139]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Liganden **L1** konnten durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung erhalten werden. Entsprechende Kristalle von **L2** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung der Verbindung erhalten werden. In Abbildung 3.1 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen dargestellt. Die CN₃-Ebenen der Guanidino-Gruppen stehen, analog zu den Festkörperstrukturen anderer GFAs nahezu senkrecht zur aromatischen Ebene.^[54,140] Charakteristisch für diese Verbindungen ist der geringe sterische Anspruch der in Ortho-Position lokalisierten Guanidino-Gruppen. Dies beruht auf der Konjugation des freien Elektronenpaares des am Aromaten gebundenen N-Atoms mit dem π -System des aromatischen Kerns. Für die neuen Liganden **L1** und **L2** bietet sich der Vergleich zu der isomeren 1,4,5,8-substituierten Verbindung **ttmgn** an. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt befinden sich hier die Guanidino-Substituenten nicht in Ortho-Position zueinander, sondern sind durch ein tertiäres C-Atom des Naphthalinsystems getrennt. Sie befinden sich folglich in γ -Stellung. Diese unterschiedliche Substitution hat, wie im Weiteren deutlich erkennbar wird, einen signifikanten Einfluss auf die Redox- und Protonierungseigenschaften, sowie das Komplexbildungsverhalten der Verbindungen.

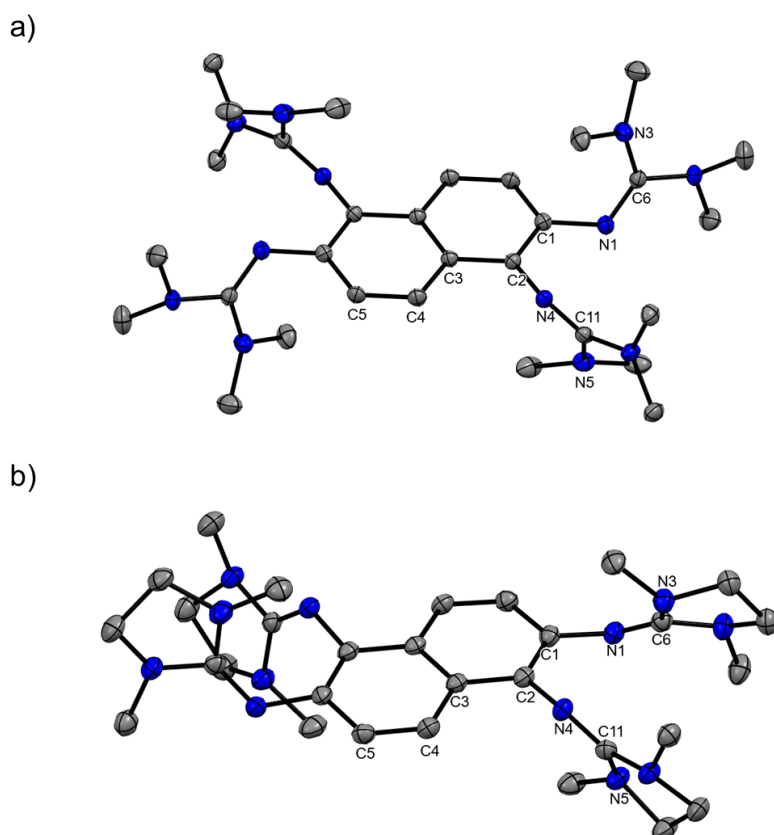


Abbildung 3.1: Festkörperstrukturen von **L1** (a) und **L2** (b). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **L1**: C1-C2 1.392(2), C2-C3 1.434(2), C3-C4 1.417(2), C4-C5 1.375(2), C1-N1 1.419(2), C2-N4 1.408(2), N1-C6 1.292(2), N4-C11 1.301(2), C6-N3 1.383(2), C11-N5 1.383(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **L2**: C1-C2 1.396(2), C2-C3 1.435(2), C3-C4 1.423(2), C4-C5 1.371(3), C1-N1 1.411(2), C2-N4 1.418(2), N1-C6 1.287(2), N4-C11 1.293(2), C6-N3 1.384(2), C11-N5 1.392(2).

Abbildung 3.2 zeigt ebenfalls die aus DFT-Rechnungen erhaltenen Isodichteflächen der Grenzorbitale (LUMO, HOMO, HOMO-1) der Verbindungen **L1** und **ttmgn** mit ihren entsprechenden Energien. Die HOMO-1-Energien liegen mit -5.12 eV für **ttmgn** und -5.05 eV für **L1** relativ nah beieinander. Weiterhin zeigen beide Oberflächen eine Knotenebene. Im Falle des **ttmgn** liegt diese parallel zum aromatischen System und schneidet die drei C-C-Bindungen. Für die Verbindung **L1** schneidet die Knotenebene jedoch lediglich die mittlere C-C-Bindung und jeweils zwei diagonal zueinanderstehende C-Atome. Die Elektronendichteverteilungen der zweifach oxidierten Spezies und damit ihre Reaktivität sollten sich folglich unterscheiden. Die HOMO-Energien liegen mit -3.93 eV für **ttmgn** und -4.05 eV für **L1** relativ hoch und spiegeln die hohe Elektronendonorstärke der Liganden wider. Der Ligand **L1** sollte folglich einen etwas schwächeren Elektronendonator darstellen. Die LUMO-Energien liegen mit -0.27 eV und -0.31 eV sehr nah beieinander und die berechnete Elektronenverteilung ist für beide Verbindungen nahezu analog. Eine quantenchemische Berechnung der relativen Energien beider Isomere ergab einen Unterschied von 32 kJ·mol $^{-1}$ zugunsten von **L1**.

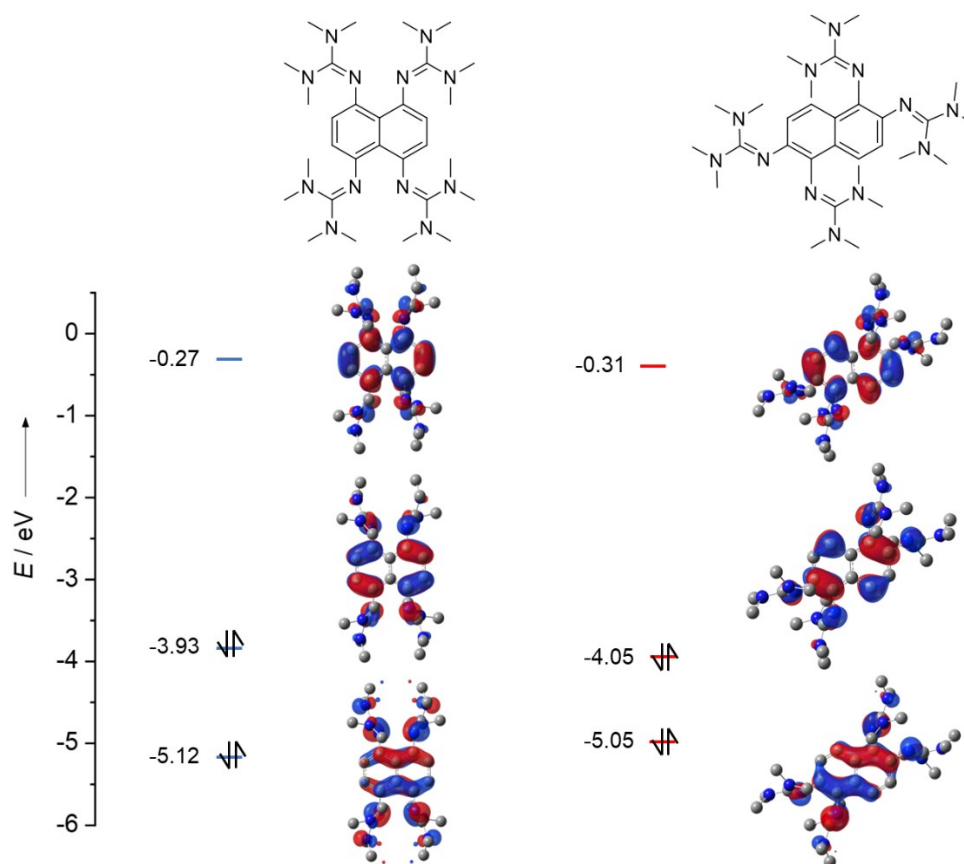


Abbildung 3.2: Lewis-Strukturen und die aus DFT-Rechnungen erhaltenen Isodichteflächen der Grenzorbitale der Verbindungen **L1** und **ttmgn** (def2-TZVP, B3LYP, DFT-D3) inklusive der entsprechenden Energien.

3.1.2 Redoxchemie und Protonierungsverhalten

Zur Untersuchung der Redox Eigenschaften der beiden Liganden wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Die erhaltenen CV-Kurven sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die in Dichlormethan gemessenen Kurven beider Liganden zeigen einen identischen Verlauf. Es findet sich ein reversibler 2-Elektronenoxidationsschritt bei einem Redoxpotential von $E_{1/2}(1) = -0.45$ V für das Redoxpaar **L1²⁺/L1** und $E_{1/2}(1) = -0.46$ V für das Redoxpaar **L2²⁺/L2**. Es lässt sich anmerken, dass für die Verbindung **L1** dieser Oxidationsschritt leicht aufgespalten ist, was auf zwei separate Oxidationsschritte mit ähnlichem Redoxpotential hindeutet ($\Delta E = 0.11$ V). Weiterhin finden sich jeweils zwei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte bei einem Redoxpotential von $E_{1/2}(2) = 0.27$ V und $E_{1/2}(3) = 0.40$ V für die Redoxpaare **L1³⁺/L1²⁺** und **L1⁴⁺/L1³⁺**, sowie $E_{1/2}(2) = 0.25$ V und $E_{1/2}(3) = 0.48$ für die Redoxpaare **L2³⁺/L2²⁺** und **L2⁴⁺/L2³⁺**. Die Wahl des Guanidino-Substituenten scheint im Gegensatz zu den bereits umfassend untersuchten Bisguanidinliganden nur einen minimalen Einfluss auf das Redoxpotential der Verbindungen zu haben.^[78–80,83]

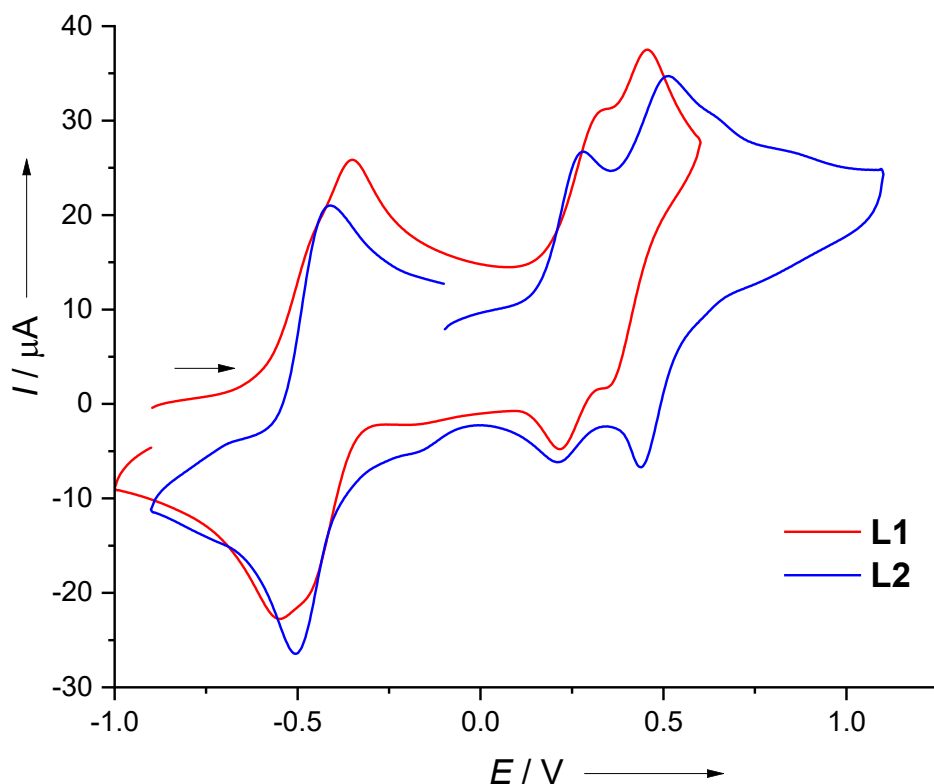


Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramme von **L1** und **L2** in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Um Informationen über die elektronischen und optischen Eigenschaften der zweifach oxidierten Spezies zu erhalten, wurde für **L2** eine kombinierte Messung aus elektrochemischer Oxidation und UV-vis Spektroskopie (Spektroelektrochemie) durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt die erhaltenen Spektren. Die Messung wurde über vier Zyklen in einem Potentialbereich von -1 V bis 0 V durchgeführt, um die erste 2-Elektronenoxidation des Liganden zu untersuchen. Die Messung zeigt, dass bei geringem Potential keine Absorption im sichtbaren Bereich vorliegt. Es lässt sich jedoch ein deutliches Signal bei $\lambda = 330 \text{ nm}$ erkennen. Bei einem Potential von etwa -0.5 V findet dann eine deutliche Änderung des UV-vis-Spektrums statt. Das zuvor charakteristische Signal verschwindet und ein Signal im sichtbaren bis nahen Infrarotbereich mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 778 \text{ nm}$ erscheint. Dieses Signal lässt sich folglich der zweifach oxidierten Spezies **L2²⁺** zuordnen. Weiterhin bestätigt die Messung die Reversibilität der Oxidation, da auch nach vier Messzyklen keine signifikante Abnahme der Intensität des UV-vis-Signals zu erkennen ist.

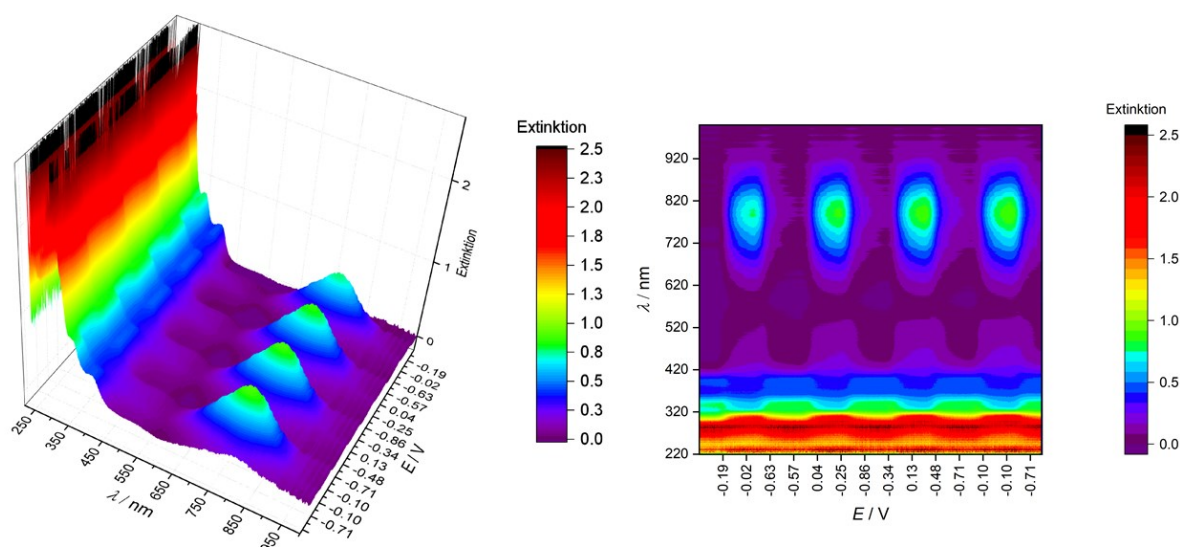
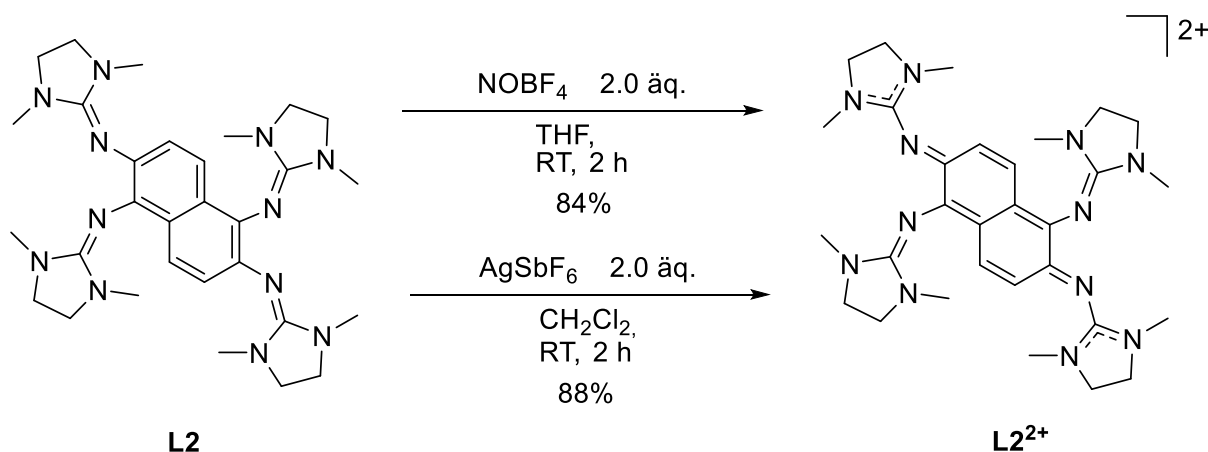


Abbildung 3.4: 3D-Plot sowie 2D-Heatmap der Spektroelektromessung von **L2** in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Aufbauend auf den cyclovoltammetrischen Messergebnissen sollte die Oxidation des Liganden ebenfalls chemisch realisiert werden. Hierfür wurde **L2** sowohl mit zwei Äquivalenten NOBF_4 als auch AgSbF_6 umgesetzt (Schema 3.2). Die Umsetzung mit NOBF_4 wurde in THF durchgeführt, die Reaktion mit dem Silbersalz dagegen, aufgrund der leichteren Abtrennung des entstandenen elementaren Silbers, in Dichlormethan. Mit beiden Oxidationsmitteln konnte das Produkt nach Aufreinigung als grüner Feststoff in Ausbeuten von 84% bzw. 88% erhalten werden.



Schema 3.2: Synthese von **L2²⁺** durch Umsetzung von **L2** mit zwei Äquivalenten NOBF_4 oder AgSbF_6 .

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **L2(SbF₆)₂** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die resultierende Festkörperstruktur ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Vergleicht man die Bindungslängen der neutralen und der zweifach oxidierten Spezies, lässt sich ein deutlicher Verlust der

Aromatizität des Naphthalingerüsts feststellen. Die C1-C2-Bindungslänge vergrößert sich deutlich von 1.392(2) Å auf 1.475(2) Å, die C1-N1- und C2-N4-Bindungslängen verkürzen sich entsprechend von 1.411(2) Å auf 1.326(2) Å bzw. von 1.418(2) Å auf 1.355(2) Å. Die C-N-Bindungen weisen also signifikanten Doppelbindungsanteil auf. Die erhaltene Festkörperstruktur stimmt folglich mit der dargestellten Lewis-Struktur überein.

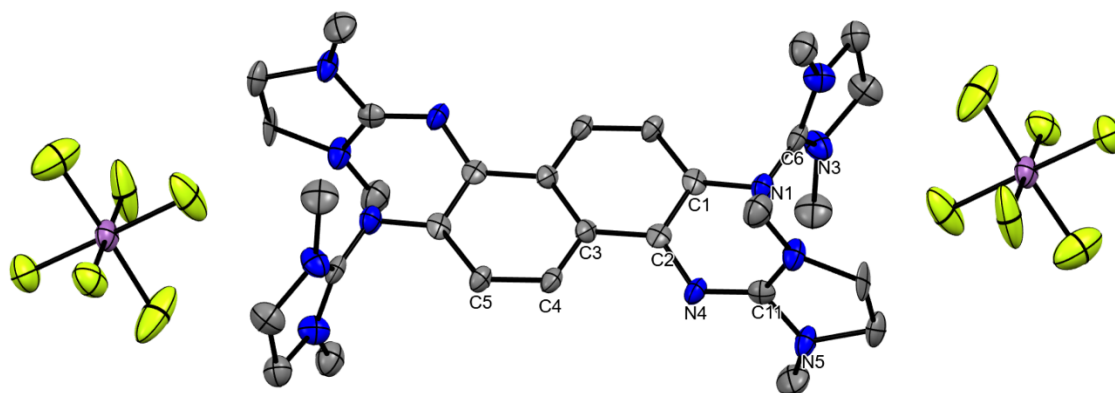


Abbildung 3.5 Festkörperstruktur von **L2(SbF₆)₂**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-C2 1.475(2), C2-C3 1.410(2), C3-C4 1.410(2), C4-C5 1.369(2), C1-N1 1.326(2), C2-N4 1.355(2), N1-C6 1.353(2), N4-C11 1.306(2), C6-N3 1.318(2), C11-N5 1.349(2).

Vergleicht man die in Abbildung 3.6 dargestellten UV-vis-Spektren von **L2** und **L2(BF₄)₂** in Dichlormethan, zeigt sich die Oxidation des Liganden in der Ausbildung einer breiten charakteristischen Absorptionsbande im Bereich von 600–900 nm mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 791$ nm. Die für den neutralen Liganden charakteristische Bande bei $\lambda = 338$ nm ist im Spektrum der oxidierten Spezies nicht mehr vorhanden. Die Ergebnisse der UV-vis-Messungen stimmen somit vollumfänglich mit den Beobachtungen der Spektroelektromessung überein.

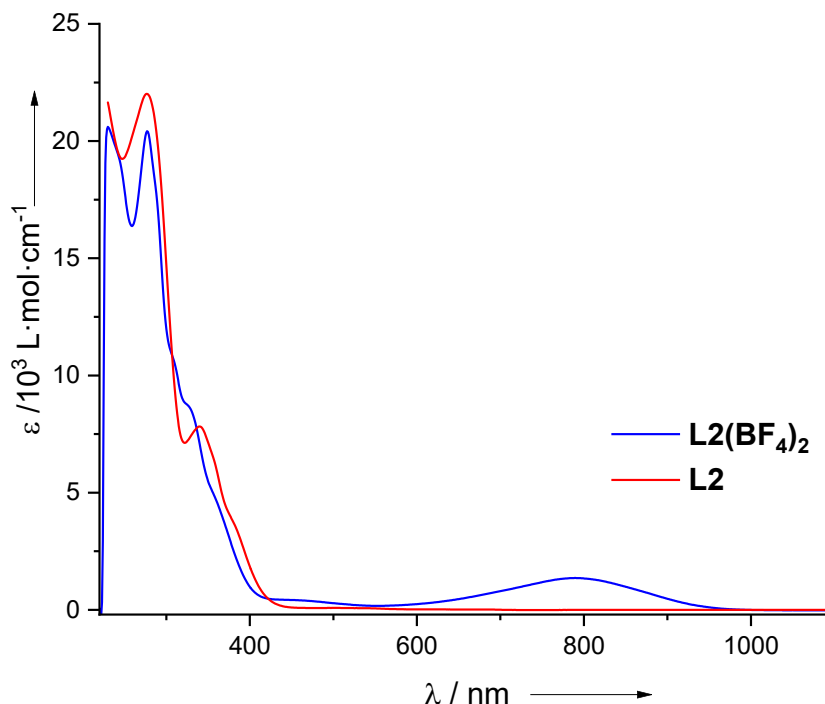


Abbildung 3.6: UV-vis-Spektren von **L2** und **L2(BF₄)₂** in CH₂Cl₂.

Da es sich bei den isomeren Liganden **ttmgn** und **tdmagn** um sehr starke Basen, sogenannte „Protonenschwämme“ handelt (siehe Abb. 3.8) wurde das Protonierungsverhalten von **L2** eingehend untersucht.^[64,77] Hierfür wurde der Ligand unter Umsetzung mit zwei Äquivalenten NH₄PF₆ zu der zweifach protonierten Spezies **(L2+2H)(PF₆)₂** umgesetzt. Unter Verwendung eines Überschusses HCl·Et₂O wurde die vierfach protonierte Verbindung **(L2+4H)Cl₄** erhalten. In Abbildung 3.7 ist die erhaltene Festkörperstruktur von **(L2+2H)(PF₆)₂** dargestellt. Die aromatischen Bindungsparameter C1-C2 und C2-C3 erfahren in Folge der Protonierung nur eine geringfügige Änderung von 1.396(2) Å auf 1.385(2) Å und 1.435(2) Å auf 1.434(2) Å. Das aromatische System bleibt also wie erwartet intakt. Weiterhin wird deutlich, dass die Protonierung an der C1-gebundenen Guanidinfunktion stattfindet und das Proton nicht über eine N-H···N Brücke delokalisiert, sondern am N1-Atom lokalisiert vorliegt. Dies lässt sich weiterhin durch ¹H-NMR Experimente bestätigen.

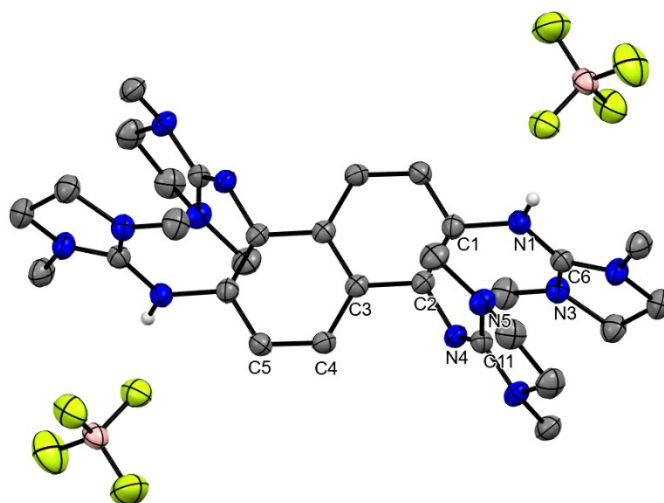


Abbildung 3.7 Festkörperstruktur von $(\mathbf{L2}+2\mathbf{H})(\mathbf{BF}_4)_2$. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-C2 1.385(2), C2-C3 1.434(2), C3-C4 1.422(2), C4-C5 1.370(2), C1-N1 1.432(2), C2-N4 1.401(2), N1-C6 1.336(2), N4-C11 1.287(2), C6-N3 1.335(2), C11-N5 1.382(2).

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung $(\mathbf{L2}+2\mathbf{H})(\mathbf{PF}_6)_2$ lässt für die Methylprotonen von zwei der vier Guanidinogruppen ein deutlicher Shift im Vergleich zum Spektrum des neutralen Liganden beobachten. Das Spektrum der isomeren zweifach protonierten Form von **ttmgn** dagegen, zeigt lediglich ein Singulett-Signal für alle Methylprotonen, was eine Delokalisierung der gebundenen Protonen bestätigt. Die unterschiedliche Art der Protonierung ist in den Lewis-Strukturen in Abbildung 3.8 dargestellt. Im Gegensatz zu **ttmgn** und **tdmagn** sind die Liganden **L1** und **L2** also keine „Protonenschwämme“.

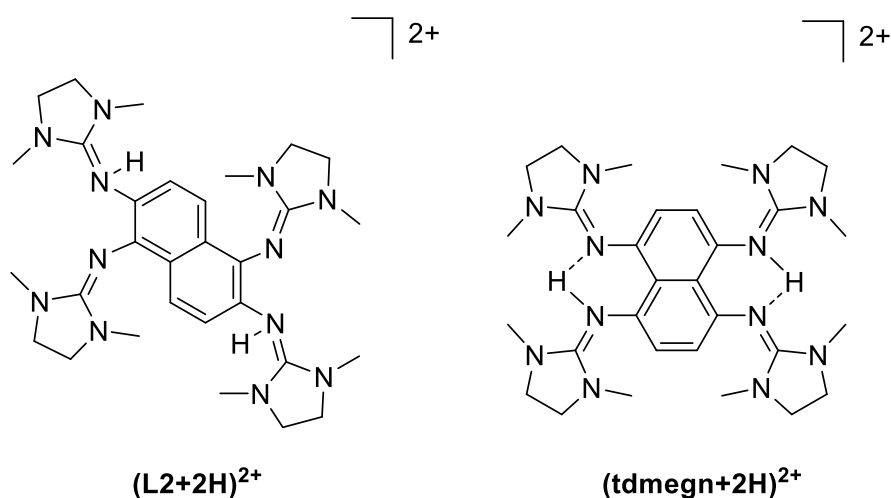


Abbildung 3.8: Vergleich der Lewis-Strukturen von $(\mathbf{L2}+2\mathbf{H})^{2+}$ und $(\mathbf{tdmagn}+2\mathbf{H})^{2+}$.

In eindeutigem Kontrast zu den protonierten Verbindungen der anderen GFAs zeigen die protonierten Verbindungen von **L1** und **L2** starke Fluoreszenz. Abbildung 3.9 zeigt die UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen $(\mathbf{L2}+2\mathbf{H})(\mathbf{PF}_6)_2$ und $(\mathbf{L2}+4\mathbf{H})\mathbf{Cl}_4$. Die

Emissionsmaxima liegen bei $\lambda = 471$ nm für die zweifach protonierte Verbindung und $\lambda = 463$ nm für die vierfach protonierte Spezies. Die Emissionsmaxima bestätigen folglich die beobachtete blaue Fluoreszenz. In den Absorptionsspektren der Verbindungen lässt sich zudem eine leichte hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden beobachten. Ursächlich für das Auftreten der Fluoreszenz in Folge der Protonierung könnte die mit zunehmender Protonierung größer werdende Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem angeregten Zustand der Verbindungen sein. Dies könnte eine Unterdrückung oder Abschwächung thermischer Relaxationsprozesse auslösen, wodurch strahlende Relaxationsprozesse bevorzugt werden. Unterstützt wird diese Formulierung ebenfalls durch die gemessenen Quantenausbeuten der Fluoreszenz der Verbindungen. Die Quantenausbeute erhöht sich mit zunehmendem Protonierungsgrad von 0% für die neutrale Verbindung **L2** auf 2% für die zweifach protonierte Spezies und 15% für die vierfach protonierte Verbindung.

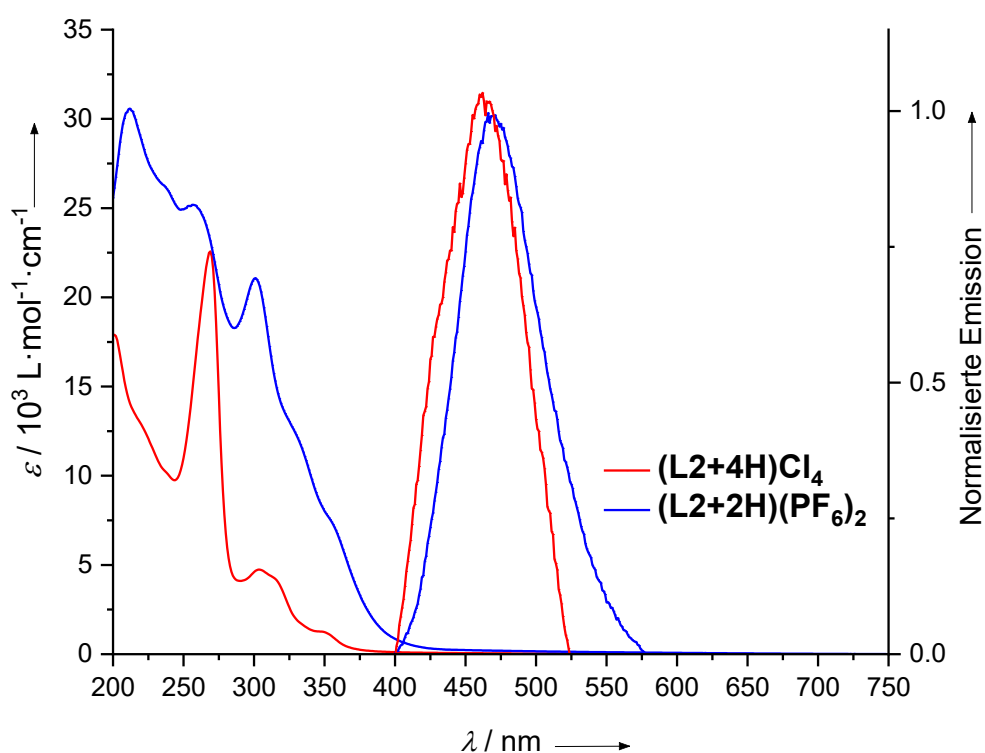
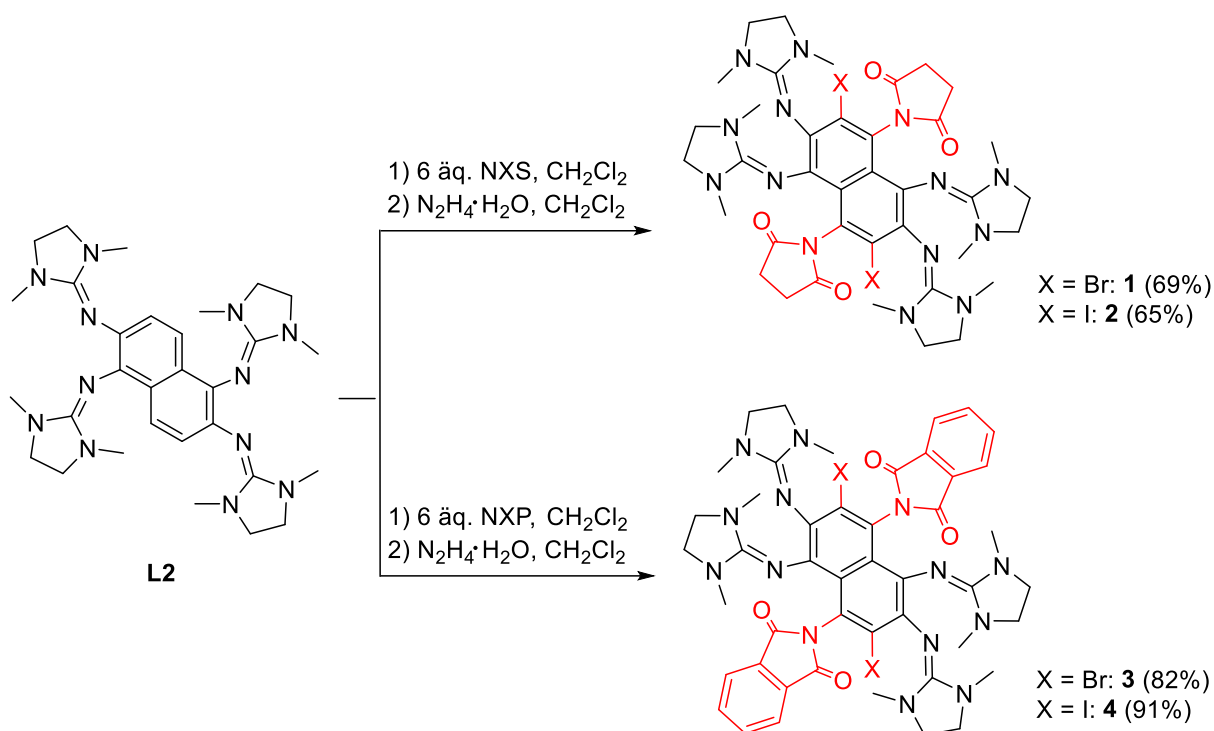


Abbildung 3.9: UV-vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen $(\text{L2+2H})(\text{PF}_6)_2$ und $(\text{L2+4H})\text{Cl}_4$ in CH_3CN . Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm für $(\text{L2+2H})(\text{PF}_6)_2$ und $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm für $(\text{L2+4H})\text{Cl}_4$.

3.1.3 Aromatische Substitutionsreaktionen

Auf Grundlage, der in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 dargestellten Erkenntnisse, sollte die Reaktivität der zweifach oxidierten Spezies der Liganden genauer untersucht werden. Aus Gründen der leichteren Zugänglichkeit, der sehr ähnlichen Redoxpotentiale und der analogen elektronischen Struktur, beschränkt sich die Untersuchung der Reaktivität im Folgenden auf den Liganden **L2** bzw. die zweifach oxidierte Spezies **L2²⁺**.

Aufgrund des 1,2,5,6-Substitutionsmusters der Verbindung sollte die Reaktivität der para-ständigen C-H-Gruppen der zweifach oxidierten Spezies deutlich erhöht sein. Die Verbindung könnte in einer zu der Michael-Addition^[141] ähnlichen Reaktion reagieren und die aromatischen Wasserstoffatome leicht substituiert werden. Um dies zu untersuchen, wurde die neutrale Verbindung **L2** zunächst mit einem Überschuss NBS in Dichlormethan umgesetzt, wobei eine sofortige Grünfärbung der Lösung zu beobachten war. Das oxidierte Produkt wurde nach zwei Stunden Reaktionszeit mit Hydrazin reduziert und mit Dichlormethan aus wässriger Natronlauge extrahiert. Überraschenderweise handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt nicht um eine ausschließlich durch Brom substituierte Verbindung, sondern um ein 3,7-dibromo-4,8-disuccinimido substituiertes Produkt (**1**), welches selektiv und in guten Ausbeuten (69%) erhalten werden konnte. Durch Umsetzung mit sechs Äquivalenten NIS konnte die analoge 3,7-diiodo-4,8-disuccinimido Verbindung (**2**) in ähnlicher Ausbeute (65%) erhalten werden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen durch Umsetzung mit *N*-Brom-Phthalimid und *N*-Iod-Phthalimid konnten ebenfalls die 4,8-diphthalimido substituierten Produkten **3** und **4** in sehr guten Ausbeuten (82% und 91%) erhalten werden. Schema 3.3 zeigt eine Übersicht der durchgeführten aromatischen Substitutionsreaktionen. Um den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus zu verstehen, wurde in einer Reihe von Testreaktionen die Anzahl der Äquivalente NBP variiert. Bei der Umsetzung mit einem oder zwei Äquivalenten konnte lediglich der zweifach oxidierte Ligand **L2²⁺** isoliert werden, jedoch keine Substitution beobachtet werden. Unter Verwendung von vier Äquivalenten entsteht das zweifach succinimido-substituierte Produkt (**2b**), dessen zweifach oxidierte Form kristallisiert und die Struktur mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte (vgl. Abb. 3.10). Eine Verwendung von mehr als sechs Äquivalenten hat keinen Einfluss auf die Reaktivität und es wird ausschließlich das 3,7-diiodo-4,8-disuccinimido substituierte Produkt erhalten.



Schema 3.3: Reaktionsschema zur Darstellung der Verbindungen **1–4** durch Umsetzung des Liganden **L2** mit NXS und NXP in Dichlormethan und anschließender Reduktion mit Hydrazin.

Zur Identifikation der reaktiven Spezies wurde die Verbindung **L2(SbF₆)₂** mit zwei Äquivalenten Kaliumphthalimid umgesetzt, wobei jedoch keine Reaktion beobachtet werden konnte. Folglich sollte der erste Schritt der Reaktion eine Oxidation des Liganden zu **L2³⁺** oder **L2⁴⁺** darstellen. Darauf folgt dann eine schrittweise Substitution der Wasserstoffatome an Position Vier und Acht durch das entstandene anionische Phthalimid/Succinimid und anschließende Deprotonierung durch selbiges. Die erhaltene disubstituierte Verbindung wird dann durch zwei weitere Äquivalente des NX-Succinimids/Phthalimids reoxidiert und an den Positionen Drei und Sieben durch das entsprechende Halogen substituiert und deprotoniert. Die Bevorzugung der Halogenide gegenüber dem Succinimid/Phthalimid im letzten Substitutionsschritt ist vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen. Abbildung 3.10 zeigt die Festkörperstrukturen der erhaltenen neutralen Verbindungen **1–4**, sowie das erhaltene disubstituierte oxidierte Zwischenprodukt **2b**. Es wird deutlich, dass trotz des sterischen Anspruchs der sechs stickstoffgebundenen Substituenten keine sterische Hinderung in den Verbindungen vorliegt, da alle Substituenten nahezu senkrecht zur aromatischen Ebene ausgerichtet sind. Vergleicht man die Bindungslängen der Produkte **1–4** mit denen des unsubstituierten Liganden, zeigt sich nahezu keine Änderung der C-C-Bindungslängen. Das aromatische System liegt folglich unverändert vor. Die C-N-Bindungslängen der Guanidinosubstituenten sind leicht verkürzt, was vermutlich auf die geringere Flexibilität durch den sterischen Anspruch der zusätzlichen Substituenten zurückzuführen ist. Die C-N-Bindungslängen der Succinimido/Phthalimidsubstituenten liegen mit 1.422(4) Å –

1.435(4) Å im Bereich einer klassischen C-N-Einfachbindung. Vergleicht man die erhaltenen Bindungslängen von **2b** mit denen des zweifach oxidierten Liganden **L2²⁺**, weichen diese nur leicht voneinander ab. So liegen die C1-C2-Bindungslängen des oxidierten aromatischen Systems bei 1.475(2) Å und 1.492(9) Å und die C2-C3-Bindungslängen bei 1.410(2) Å und 1.429(9) Å. Auch die C1-N1-Bindungslängen sind mit 1.326(2) Å und 1.328(8) Å nahezu gleich. Folglich liegt bei dem Zwischenprodukt **2b** ein oxidiertes aromatisches System analog zu **L2²⁺** vor.

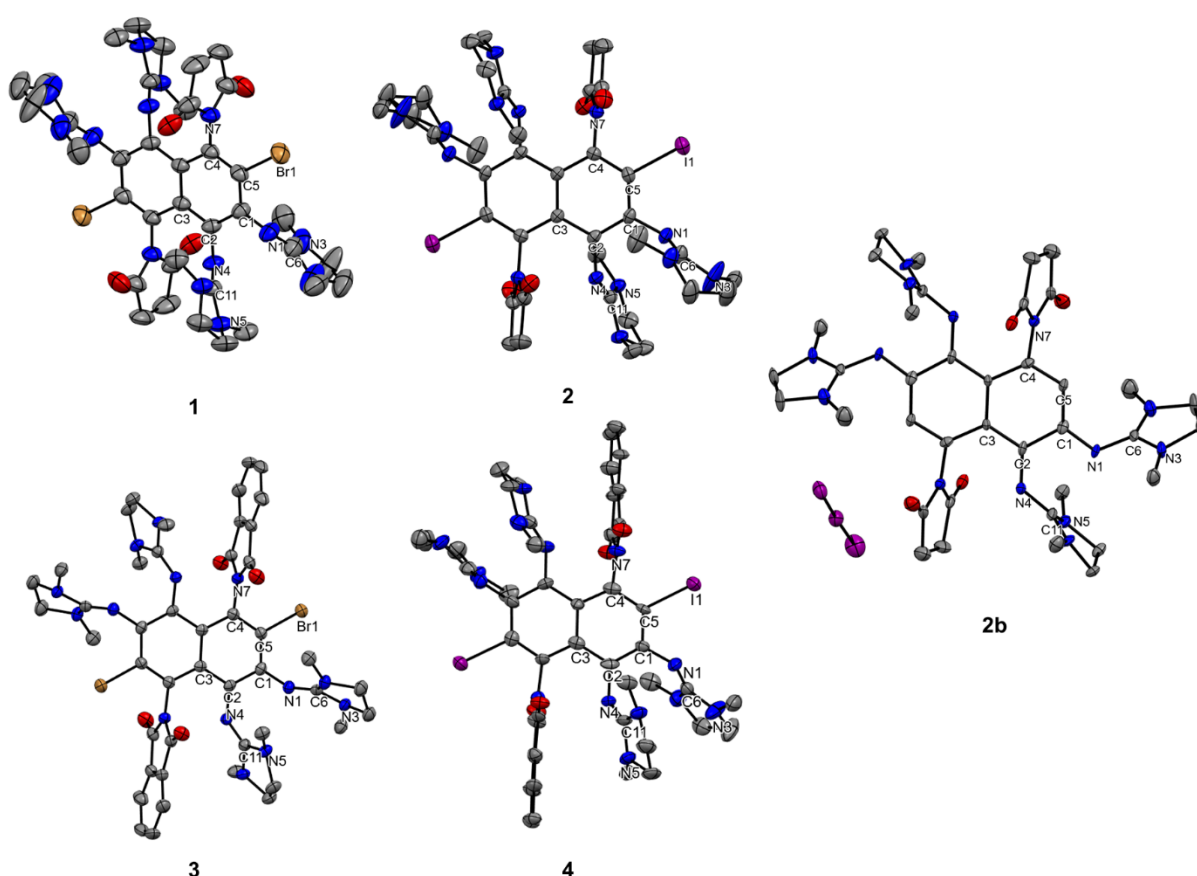


Abbildung 3.10: Festkörperstrukturen von **1–4** und dem zweifach oxidierten Zwischenprodukt **2b**. Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **1**: C1-C2 1.389(2), C2-C3, 1.434(2), C3-C3 1.443(4), C4-C5 1.372(2), C1-N1 1.391(2), C2-N4 1.399(4), N1-C6 1.299(2), N4-C11 1.293(3), C6-N3 1.369(3), C11-N5 1.393(4), C4-N7 1.435(4), C5-Br1 1.891(3). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **2**: C1-C2 1.393(5), C2-C3, 1.440(4), C3-C3 1.442(6), C4-C5 1.377(5), C1-N1 1.403(4), C2-N4 1.401(4), N1-C6 1.277(5), N4-C11 1.290(4), C6-N3 1.380(5), C11-N5 1.374(4), C4-N7 1.432(4), C5-I1 2.096(3). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **3**: C1-C2 1.406(5), C2-C3, 1.440(5), C3-C3 1.437(6), C4-C5 1.374(5), C1-N1 1.394(5), C2-N4 1.389(4), N1-C6 1.290(4), N4-C11 1.282(4), C6-N3 1.386(4), C11-N5 1.374(4), C4-N7 1.422(4), C5-Br1 1.899(3). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **4**: C1-C2 1.37(2), C2-C3, 1.46(2), C3-C3 1.45(2), C4-C5 1.38(2), C1-N1 1.39(2), C2-N4 1.38(2), N1-C6 1.32(2), N4-C11 1.26(2), C6-N3 1.32(2), C11-N5 1.40(2), C4-N7 1.43(2), C5-I1 2.10(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **2b**: C1-C2 1.492(9), C2-C3, 1.429(9), C3-C3 1.460(2), C4-C5 1.386(9), C1-N1 1.328(8), C2-N4 1.316(9), N1-C6 1.356(9), N4-C11 1.355(8), C6-N3 1.325(9), C11-N5 1.359(9), C4-N7 1.426(9).

Um den Einfluss der Substitution auf das Redoxpotential der Verbindungen zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in Dichlormethan durchgeführt. In Abbildung 3.11 sind die erhaltenen Spektren der Verbindungen **1–3** dargestellt. Für alle drei Verbindungen

lässt sich analog zum Liganden **L2** ein 2-Elektronenoxidationsschritt bei tiefen Potentialen, sowie zwei 1-Elektronenoxidationsschritte bei hohen Potentialen beobachten. Für die Verbindungen **1** und **3** sind diese reversibel, für Verbindung **2** zeigt sich sowohl eine Aufspaltung der Reduktion des ersten 2-Elektronenoxidationsschritts als auch ein Zusammenfallen der zwei 1-Elektronenoxidationsschritte. Für die Verbindung **2** können daher keine $E_{1/2}$ -Werte bestimmt werden. Insgesamt lässt sich festhalten, dass durch die Substitution die Redoxpotentiale der 2-Elektronenoxidation der Verbindungen zu höheren Potentialen verschoben werden (vgl. Tabelle 3.1). Die I-Substituenten führen dabei zu leicht

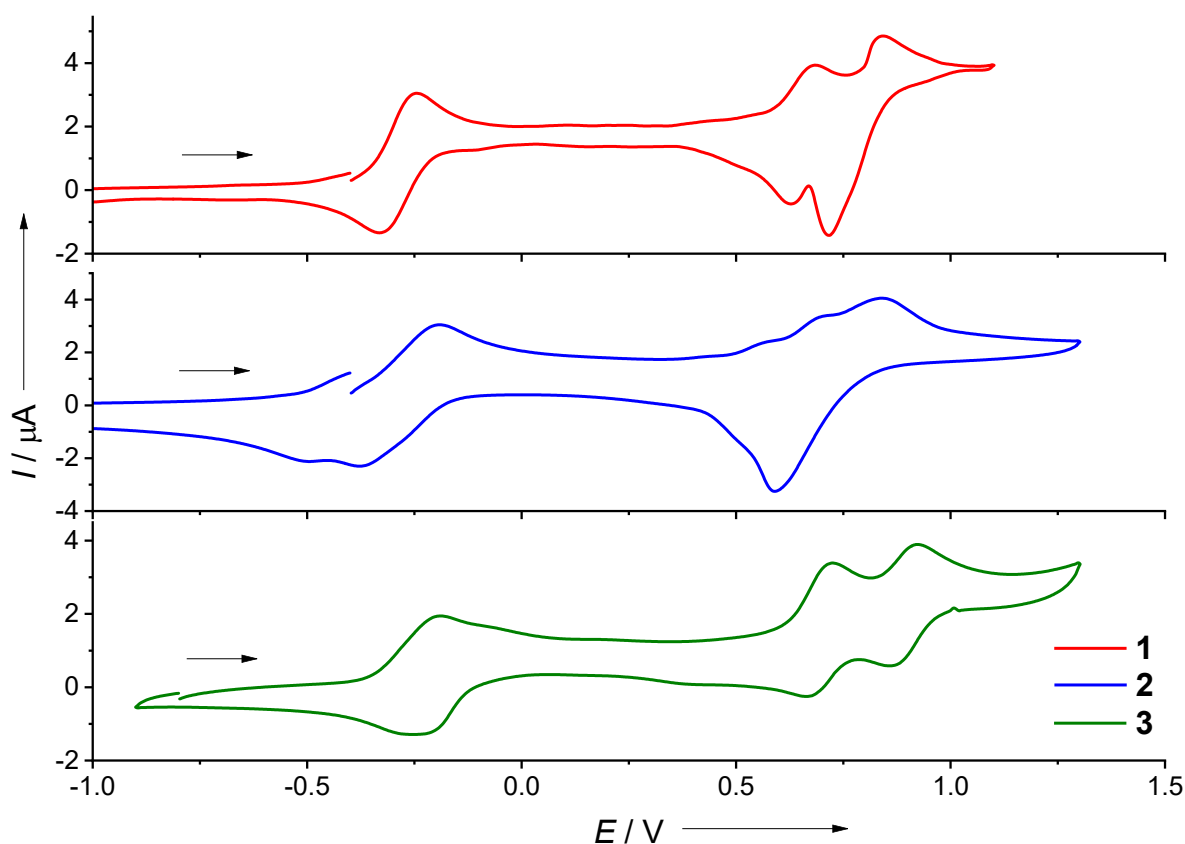


Abbildung 3.11: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **1–3** in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

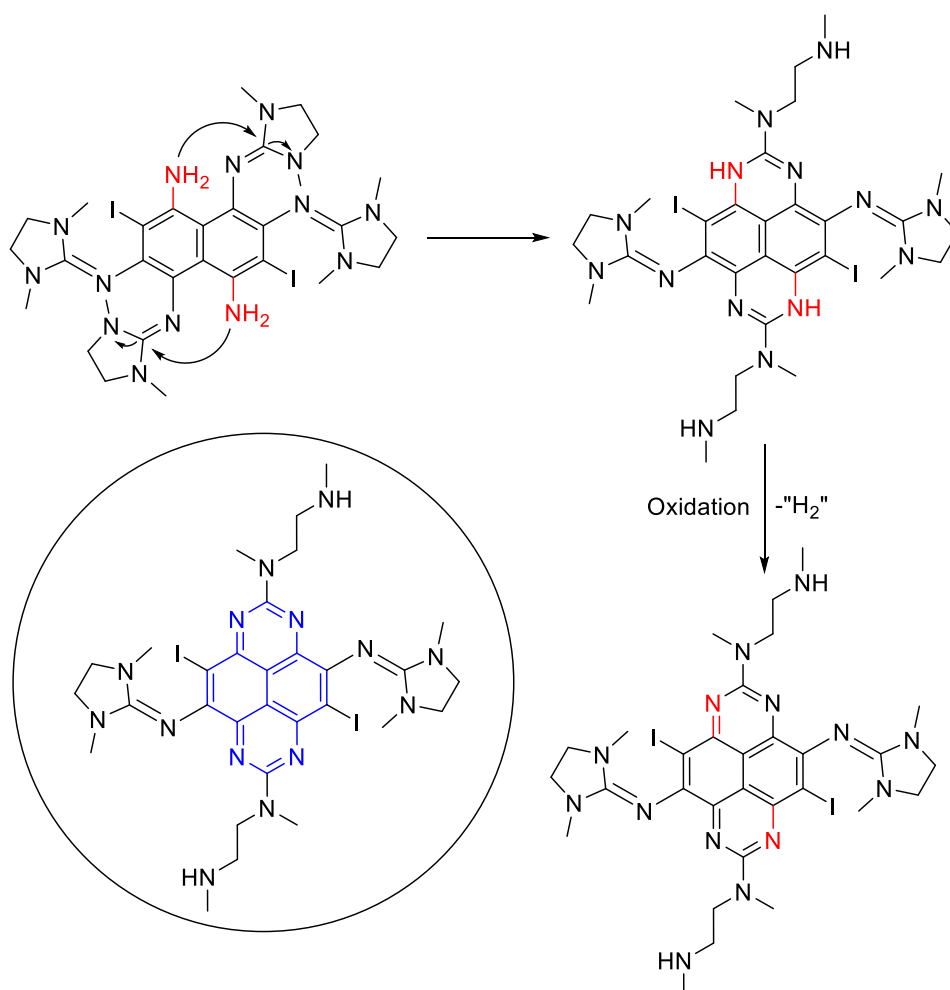
Redoxpaar	L2	1	2	3
$E_{1/2}(1) (E_{\text{ox}})^{0/2+}$	-0.46 (-0.41)	-0.29 (-0.25)	(-0.19)	-0.23 (-0.18)
$E_{1/2}(2) (E_{\text{ox}})^{2+/3+}$	0.25 (0.28)	0.66 (0.69)	(0.69)	0.70 (0.73)
$E_{1/2}(3) (E_{\text{ox}})^{3+/4+}$	0.48 (0.51)	0.78 (0.85)	(0.84)	0.89 (0.93)

Tabelle 3.1: Redoxpotentiale der Verbindungen **L2** und **1–3** in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

höheren Potentialen als die Br-Substituenten ($E_{\text{ox}} = -0.25 \text{ V}$ vs. $E_{\text{ox}} = -0.19 \text{ V}$) und die Phthalimidsubstituenten zu höheren Redoxpotentialen als die Succinimidsubstituenten

($E_{1/2} = -0.29$ V vs. $E_{1/2} = -0.23$ V). Die 1-Elektronenoxidationen liegen für die Verbindungen **1** und **2** bei ähnlichen Potentialen und für Verbindung **3** bei etwas größeren Potentialen. Diese Beobachtungen lassen sich auf die elektronenziehenden Eigenschaften der Halogen- und Succinimid/Phthalimid-Substituenten und dem damit verbundenen induktiven Effekt zurückführen. Die Elektronendichte im aromatischen System wird verringert, die Elektronendonorstärke der Verbindung nimmt ab und das Redoxpotential vergrößert sich.

Ausgehend von den phthalimido-substituierten Verbindungen **3** und **4** sollte eine Spaltung der Phthalimidfunktionen zu Aminfunktionen, welche eine Vielzahl von weiteren Funktionalisierungsmöglichkeiten bieten würden, untersucht werden. Hierfür wurden die Verbindungen mit verschiedenen Reduktionsmitteln bei unterschiedlichen Reaktionsparametern umgesetzt. Bei der Umsetzung mit NaBH_4 konnte sowohl in Dichlormethan als auch in siedendem Methanol keine Reaktion beobachtet werden. Bei der Reaktion mit Lithiumtriethylborhydrid in THF konnte lediglich eine unspezifische Zersetzung der Ausgangsverbindung beobachtet werden. Erst die Durchführung einer Hydrazinolyse durch Umsetzung von **4** mit wasserfreiem Hydrazin in siedendem THF führte zu der erfolgreichen Spaltung der Phthalimidgruppen. Die erhaltene tiefrote Lösung konnte leicht durch Filtration von dem präzipitierten Phthalhydrazid abgetrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigem Hydrazin im Vakuum konnte das reine Produkt erhalten werden. Die in Abbildung 3.12 dargestellte Festkörperstruktur des Produktes entspricht jedoch nicht dem gewünschten freien Amin, sondern einem Ringschlussprodukt (**5**). Nach Spaltung des Phthalimids findet ein intramolekularer Angriff desamins am zentralen Kohlenstoffatom der in γ -Stellung befindlichen Guanidinogruppe unter Ringöffnung statt. Anschließend folgt eine Oxidation des Systems unter formaler Wasserstoffabspaltung (vgl. Schema 3.4). Das Vorliegen der oxidierten Form lässt sich anhand der Bindungslängen bestätigen. So weisen die Bindungen N4-C6 und N5-C6 mit 1.350(7) Å und 1.354(7) Å sehr ähnliche Abstände auf. Weiterhin lässt sich die Oxidation des aromatischen Systems durch den partiellen Doppelbindungscharakter der C1-N1-Bindung erkennen. Diese ist mit 1.349(7) Å deutlich kürzer als die entsprechende Bindung des neutralen Liganden **L2** (1.396(2) Å) und ähnelt der im zweifach oxidierten Liganden **L2²⁺** gefundenen Bindungslänge von 1.326(2) Å.



Schema 3.4: Reaktionsmechanismus der Ringschlussreaktion und anschließende Oxidation des Amins zu dem Tetraazapyren **5**.

Ein abschließender Vergleich der Strukturparameter mit aus der Literatur bekannten Tetraazapyrenen bestätigt ebenfalls die elektronische Struktur.^[142–143] Die erhaltene Verbindung **5** zeigt im Gegensatz zu den meisten literaturbekannten Tetraazapyrenen nur schwache Fluoreszenz.^[142] Dieses Quenching könnte durch die große Flexibilität der Substituenten begünstigt sein, da hier mehr strahlungsfreie Schwingungsrelaxationswege des angeregten Zustandes zur Verfügung stehen als in entsprechend rigideren Strukturen.

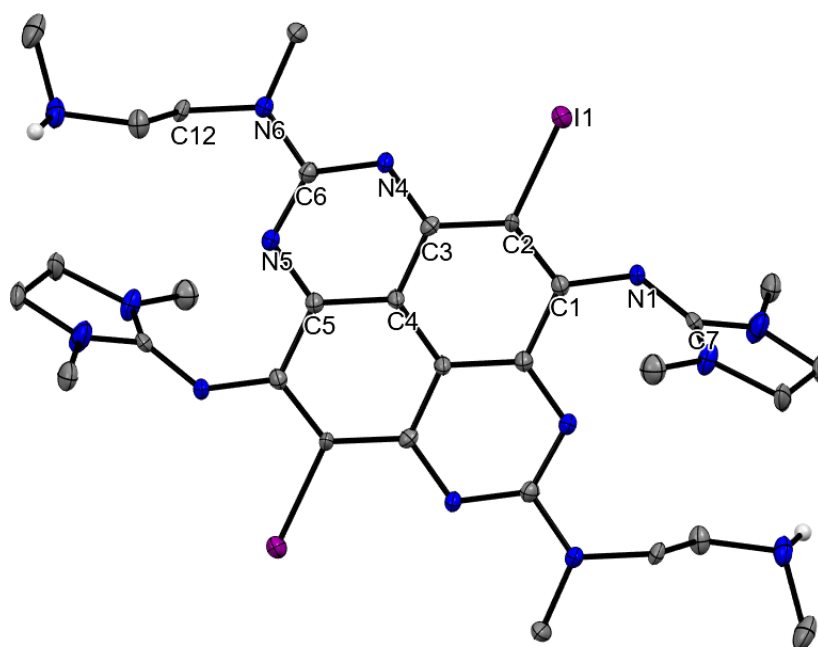


Abbildung 3.12: Festkörperstruktur von **5**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-C2 1.388(8), C2-C3 1.423(7), C3-C4 1.423(7), C4-C5 1.411(7), C1-N1 1.349(7), C3-N4 1.350(7), C5-N5 1.333(7), C6-N6 1.372(7), N1-C7 1.317(8), N4-C6 1.350(7), N5-C6 1.354(7), N6-C12 1.444(7), C2-I1 2.093(6).

3.1.4 Übergangsmetallkomplexchemie

Um die Komplexierungseigenschaften des Liganden **L2** zu untersuchen, wurden Komplexe mit einer Reihe von Übergangsmetallen synthetisiert und mit bekannten Komplexen des isomeren **ttmgn** verglichen. Da es sich bei den Tetraguanidinliganden um Verbindungen mit zwei Koordinationsstellen handelt, wurden entsprechend dinukleare Komplexe synthetisiert. Um eine erste Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Koordinationsgeometrien zwischen **L2** und **ttmgn** zu erhalten, wurden beide Liganden jeweils mit zwei Äquivalenten CoBr_2 in Acetonitril umgesetzt. Die Komplexe $[\mathbf{L2}(\text{CoBr}_2)_2]$ und $[\mathbf{ttmgn}(\text{CoBr}_2)_2]$ konnten nach der Aufreinigung als hellgrüne Feststoffe in Ausbeuten von 78% und 91% erhalten werden. In Abbildung 3.13 sind die erhaltenen Festkörperstrukturen der beiden Komplexe dargestellt. Zunächst lässt sich feststellen, dass es sich bei beiden Komplexen um die erwarteten neutralen dinuklearen Verbindungen handelt. Anhand der C1-C2- (1.396(6) Å und 1.440(6) Å) sowie der C1-N1-Bindungslängen (1.403(6) Å und 1.431(5) Å) lässt sich erkennen, dass die aromatischen Systeme wie erwartet unverändert vorliegen, und keine Redoxreaktion mit dem Cobalt(II)-bromid stattgefunden hat. Die Koordination des Co-Atoms ist für beide Komplexe nahezu tetraedrisch, was die Formulierung als Co^{II} -Komplex unterstützt. Der essenzielle Unterschied der beiden Verbindungen liegt in der Koordinationsgeometrie.

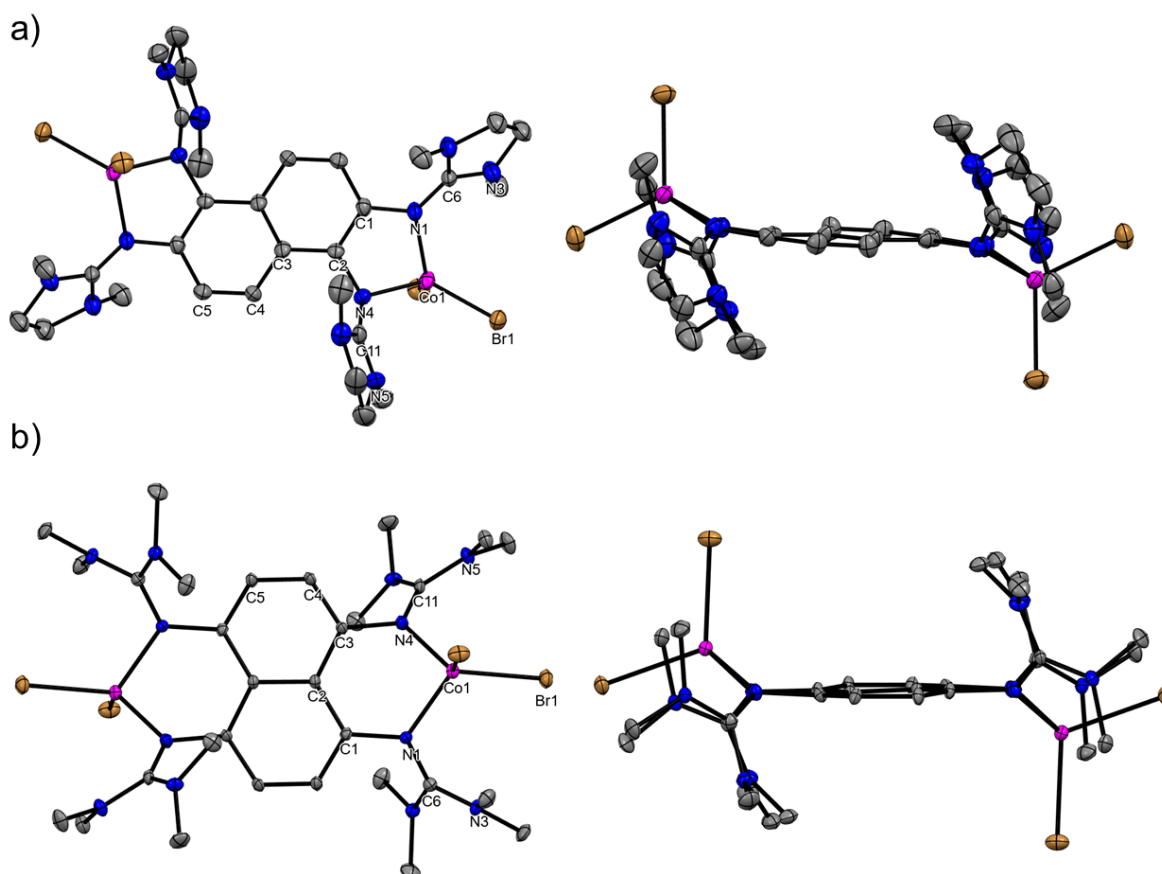


Abbildung 3.13: Festkörperstrukturen von $[\mathbf{L2}(\text{CoBr}_2)_2]$ (a) und $[\mathbf{ttmgn}(\text{CoBr}_2)_2]$ (b). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) von $[\mathbf{L2}(\text{CoBr}_2)_2]$: C1-C2 1.396(6), C2-C3 1.427(6), C3-C4 1.424(7), C4-C5 1.367(7), C1-N1 1.403(6), C2-N4 1.428(6), N1-Co1 2.009(4), N4-Co1 2.024(4), N1-C6 1.339(6), N4-C11 1.314(7), C6-N3 1.339(7), C11-N5 1.337(7), Co1-Br1 2.374(8), \sphericalangle C1-C2-Co1 23. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) von $[\mathbf{ttmgn}(\text{CoBr}_2)_2]$: C1-C2 1.440(6), C2-C3 1.440(6), C3-C4 1.383(6), C4-C5 1.380(6), C1-N1 1.431(5), C3-N4 1.414(4), N1-C6 1.340(6), N4-C11 1.330(5), N1-Co1 1.981(4), N4-Co1 1.988(4), C6-N3 1.352(6), C11-N5 1.363(5), Co1-Br1 2.420(5), \sphericalangle C1-C3-Co1 42.

Aufgrund des in **L2** vorherrschenden Substitutionsmusters der Guanidino-Funktionen in β -Position erfolgt eine Komplexierung des Zentralatoms in einer pentagonalen Fläche, die γ -Substitution der Guanidino-Funktionen im **ttmgn** dagegen, führt zu einer hexagonalen Koordinationsfläche. Die daraus resultierende unterschiedliche Ausrichtung der freien Elektronenpaare an den Imino-Stickstoffatomen führt dann im Falle des **ttmgn** zu einer deutlich größeren Verschiebung der Zentralatome aus der aromatischen Ebene. So liegen die Co-Atome in $[\mathbf{ttmgn}(\text{CoBr}_2)_2]$ in einem Winkel von 42° oberhalb und unterhalb der aromatischen Ebene. Im Komplex $[\mathbf{L2}(\text{CoBr}_2)_2]$, dagegen nur in einem Winkel von 23° . Diese starke Verschiebung der Zentralatome aus der aromatischen Ebene in Komplexen der Liganden **ttmgn** und **tdmgn** lässt sich auch für eine Reihe weiterer Übergangsmetallkomplexe beobachten.^[64,75,77,144]

Da in den cyclovoltammetrischen Messungen des Komplexes $[\mathbf{L2}(\text{CoBr}_2)_2]$ keine reversiblen Redoxereignisse beobachtet werden konnten, wurden drei weitere Komplexe durch

Umsetzung von **L2** mit jeweils zwei Äquivalenten ZnCl_2 , Cu(OAc)_2 , und Pd(OAc)_2 synthetisiert, in welchen ein reversibles Redoxverhalten zu vermuten war. Der Komplex $[\text{L2}(\text{ZnCl}_2)_2]$ präzipitierte aus der Reaktionslösung und konnte nach Aufreinigung als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 87% erhalten werden. Der Komplex $[\text{L2}(\text{Cu(OAc)}_2)_2]$ konnte nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließendem Waschen des Rohproduktes mit Diethylether als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 70% erhalten werden. Durch ein analoges Aufreinigungsverfahren konnte der Komplex $[\text{L2}(\text{Pd(OAc)}_2)_2]$ als rot-schwarzer Feststoff in einer Ausbeute von 77% erhalten werden. Für die beiden zuletzt genannten Komplexe konnten mittels Röntgenstrukturanalyse Festkörperstrukturen erhalten werden. Diese sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Vergleicht man zunächst die Koordinationsgeometrie der beiden Komplexe, wird deutlich, dass im Falle des $[\text{L2}(\text{Pd(OAc)}_2)_2]$ eine quadratische-planare Koordination, der sich in der aromatischen Ebene befindlichen, Palladium-Atome vorliegt. Im entsprechenden Cu(OAc)_2 -Komplex

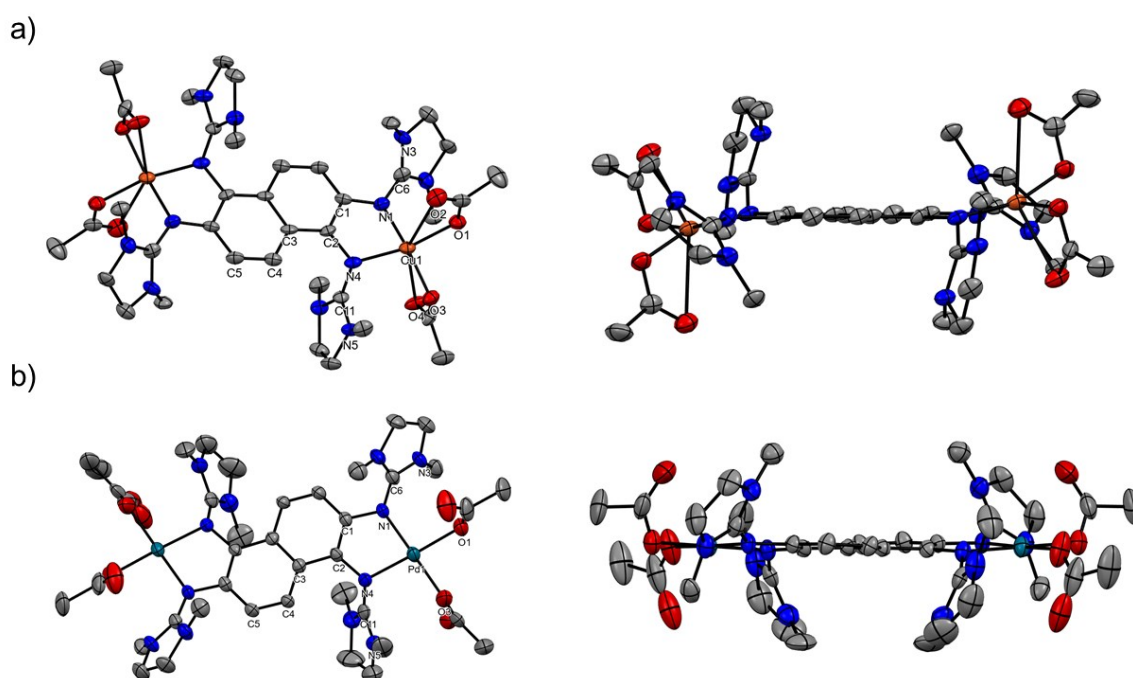


Abbildung 3.14: Festkörperstrukturen von $[\text{L2}(\text{Cu(OAc)}_2)_2]$ (a) und $[\text{L2}(\text{Pd(OAc)}_2)_2]$ (b). Wasserstoffatome und cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L2}(\text{Cu(OAc)}_2)_2]$: C1-C2 1.394(2), C2-C3 1.424(3), C3-C4 1.416(2), C4-C5 1.388(3), C1-N1 1.403(3), C2-N4 1.427(2), N1-C6 1.351(2), N4-C11 1.320(2), N1-Cu1 1.973(4), N4-Cu1 1.994(3), C6-N3 1.339(2), C11-N5 1.356(3), Cu1-O1 1.947(3), Cu1-O2 2.759(5), Cu1-O3 1.967(3), Cu1-O4 2.531(4). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L2}(\text{Pd(OAc)}_2)_2]$: C1-C2 1.371(8), C2-C3 1.438(7), C3-C4 1.407(7), C4-C5 1.367(7), C1-N1 1.410(7), C2-N4 1.424(7), N1-C6 1.360(8), N4-C11 1.337(8), N1-Pd1 1.998(5), N4-Pd1 2.033(4), C6-N3 1.337(8), C11-N5 1.359(8), Pd1-O1 2.025(4), Pd1-O2 2.020(5).

dagegen, findet sich eine verzerrt quadratisch planare, bzw. verzerrt oktaedrische Koordination, abhängig von der Beschreibung der Acetat-Coliganden als monodentat oder bidentat. Die Cobalt-Sauerstoffbindungen der axialen Sauerstoffatome sind mit 2.759(5) Å und 2.531(4) Å zwar deutlich größer als die Bindungslängen der äquatorialen

Sauerstoffatome, liegen aber unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien der Atome (2.92 Å). Die gefundenen Komplexgeometrien deuten auf das Ausbleiben einer Redoxreaktion und den Erhalt der Oxidationsstufe +II in beiden Komplexierungsreaktionen hin. Unterstützt werden diese Formulierungen durch die gefundenen Bindungslängen der aromatischen Systeme. So liegen die C1-C2-Bindungslängen bei 1.394(2) Å für **[L2(Cu(OAc)₂)₂]** und 1.371(8) Å für **[L2(Pd(OAc)₂)₂]**, und damit sehr nah an den 1.396(2) Å des freien neutralen Liganden **L2**. Das aromatische System bleibt folglich in beiden Komplexen erhalten.

Vergleicht man die CV-Spektren der drei synthetisierten Komplexe (Abb. 3.15), unterscheiden sich diese grundlegend. Im Cyclovoltammogramm des Komplexes **[L2(ZnCl₂)₂]** finden sich zwei nicht reversible Oxidationsbanden bei $E_{ox} = -0.03$ V und $E_{ox} = 0.70$ V. Die Komplexierung führt folglich zu einer Verschiebung des Redoxpotentials zu höheren Werten ($E_{1/2}$ (1) (**L2**) = -0.46 V). Dies lässt sich qualitativ über die Verringerung der Elektronendichte am Liganden durch die Komplexierung des als Lewis-Säure reagierenden ZnCl₂ erklären. Interessanterweise erfolgt die Reduktion der ersten Oxidationswelle in zwei separierten Reduktionswellen und zeigt daher keine Reversibilität. Die zweite Oxidationswelle dagegen zeigt keine Reduktionsbande. Vermutlich führt eine Oxidation der Verbindung bereits im ersten Oxidationsschritt zu einer Umwandlung der Verbindung, beispielsweise durch eine Spaltung der koordinativen N-Zn-Bindung oder der Abspaltung einer oder mehrerer Cl-Coliganden.

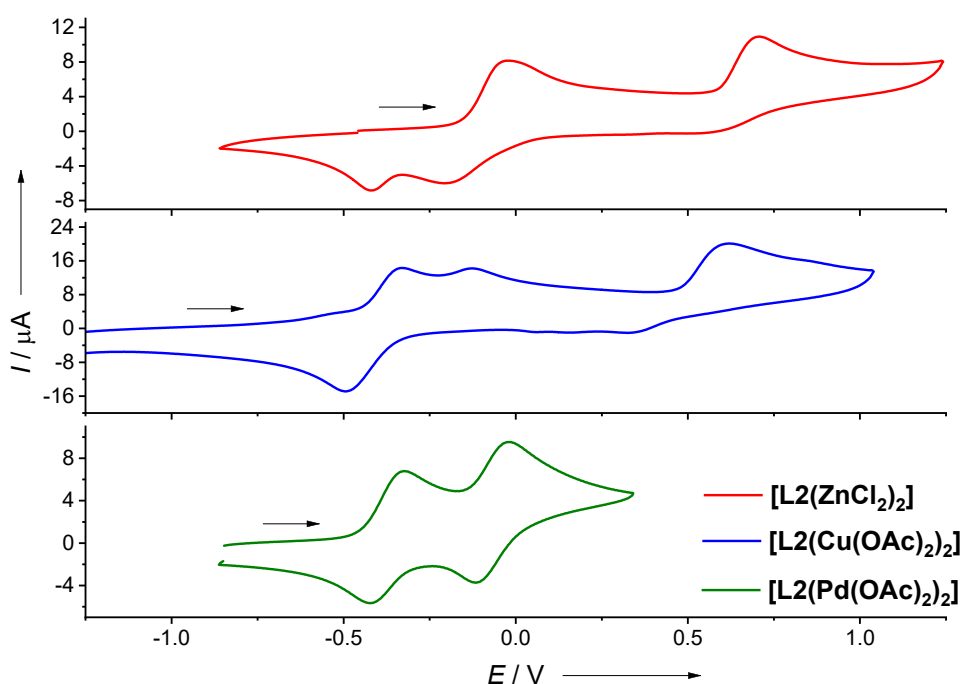


Abbildung 3.15: Cyclovoltammogramme der Komplexe **[L2(ZnCl₂)₂]**, **[L2(Cu(OAc)₂)₂]** und **[L2(Pd(OAc)₂)₂]** in CH₂Cl₂ (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M N(ⁿBu)₄PF₆ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

	L2	[L2(ZnCl₂)₂]	[L2(Cu(OAc)₂)₂]	[L2(Pd(OAc)₂)₂]
$E_{1/2}(1) (E_{ox})$	-0.46 (-0.41)	(-0.03)	-0.41 (-0.34)	-0.38 (-0.33)
$E_{1/2}(2) (E_{ox})$	0.25 (0.28)	(0.70)	(0.13)	-0.07 (-0.02)
$E_{1/2}(3) (E_{ox})$	0.48 (0.51)	-	(0.61)	-

Tabelle 3.2: Redoxpotentiale der Verbindungen **L2**, **[L2(ZnCl₂)₂]**, **[L2(Cu(OAc)₂)₂]** und **[L2(Pd(OAc)₂)₂]** in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

Im CV-Spektrum des Komplexes **[L2(Cu(OAc)₂)₂]** finden sich eine reversible Oxidationsbande bei $E_{1/2} (1) = -0.41$ V, sowie zwei nicht reversible Oxidationsbanden bei $E_{ox} (2) = 0.13$ V und $E_{ox} (3) = 0.61$ V. Im Vergleich zur Komplexierung des ZnCl₂ scheint die Komplexierung des Cu(OAc)₂ nur eine leichte Erhöhung des Redoxpotentials zur Folge zu haben. Dies könnte auf eine Wechselwirkung der Kupferatome sowie der Acetat-Coliganden mit dem Guanidinliganden hindeuten. Speziell eine Wechselwirkung der d-Orbitale des Kupfers mit dem aromatischen System sowie die mögliche Veränderung der Koordinationsgeometrie durch die Oxidation könnte das gebildete Oxidationsprodukt stabilisieren. Hier könnte speziell die variable Koordination der Acetat-Coliganden als monodentater oder bidentater Ligand eine entscheidende Rolle spielen. Die erste, nicht reversible Oxidationsbande, könnte sowohl auf eine Zersetzung des oxidierten Komplexes als auch, aufgrund der geringen Separation zum ersten Oxidationsschritt, auf eine Komproportionierungsreaktion hindeuten. Zweiteres würde durch eine Reaktion der zweifach oxidierten Spezies mit dem neutralen Komplex unter Ausbildung der radikalischen, einfach oxidierten Zwischenstufe ablaufen. Ursächlich für die dritte Oxidationsbande ist wahrscheinlich eine Zersetzung des Komplexes, vermutlich unter Spaltung der koordinativen Bindungen. Betrachtet man das Cyclovoltammogramm des Komplexes **[L2(Pd(OAc)₂)₂]** finden sich zwei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte. Diese liegen mit $E_{1/2} (1) = -0.38$ V und $E_{1/2} (2) = -0.07$ V deutlich separiert vor. Analog zu **[L2(Cu(OAc)₂)₂]** findet sich auch hier nur ein leicht höheres Redoxpotential für die erste Oxidation im Vergleich zum freien Liganden **L2**. Eine Separation des 2-Elektronenoxidationsschritts durch eine Komplexierung von Metallacetat-Salzen konnte bereits für andere GFA-Systeme beobachtet werden.^[145] Um die Stabilität der monokationischen Spezies abzuschätzen, kann sowohl die Änderung der Freien Enthalpie ΔG^0 für die Disproportionierung des Monokations **[L2(Pd(OAc)₂)₂]⁺**, als auch die Disproportionierungskonstante K_{disp} aus dem Abstand der Halbwertpotentiale ($\Delta E_{1/2}$) unter Verwendung der folgenden Formeln bestimmt werden:

$$\Delta G^0 = F \cdot \Delta E_{1/2} \text{ und } K_{disp} = \exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta E_{1/2}\right)$$

Es ergibt sich eine Änderung der Freien Enthalpie von $\Delta G^0 = 29$ kJ·mol⁻¹, sowie eine Disproportionierungskonstante von $K_{disp} = 8.49 \cdot 10^{-6}$ für das Redoxpaar **[L2(Pd(OAc)₂)₂]²⁺/**

[L2(Pd(OAc)₂)₂]⁺. Zur Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der oxidierten Spezies des Komplexes **[L2(Pd(OAc)₂)₂]**, sowie der Reversibilität der Redoxvorgänge wurde eine Spektroelektromessung des Komplexes in CH₂Cl₂ durchgeführt. In Abbildung 3.16 ist sowohl das UV-vis-Spektrum des neutralen Komplexes gemessen in CH₂Cl₂, als auch eine 2D-Heatmap der Spektroelektromessung dargestellt. Im UV-vis-Spektrum von **[L2(Pd(OAc)₂)₂]** lassen sich im UV-Bereich drei deutliche Banden mit abnehmender Intensität beobachten. Die Absorptionsmaxima liegen bei $\lambda = 231$ nm, $\lambda = 291$ nm und $\lambda = 352$ nm. Im sichtbaren Bereich findet sich eine charakteristische Bande bei $\lambda = 400$ nm, welche vermutlich ursächlich für die Rotfärbung der Verbindung ist. Weiterhin findet sich eine schwache, sehr breite Bande zwischen 600 nm und 800 nm. Aufgrund des Versuchsaufbaus und der Notwendigkeit eines Platingitters als Arbeitselektrode, sowie die notwendige erhöhte Leitsalzkonzentration lässt sich in der Spektroelektromessung keine Separation der 1-Elektronenoxidationsschritte erreichen. Eine spektroskopische Unterscheidung erfolgt also nur noch zwischen der neutralen Form **[L2(Pd(OAc)₂)₂]**, sowie der zweifach oxidierten Spezies **[L2(Pd(OAc)₂)₂]²⁺**. Die Messung wurde über drei Zyklen in einem Potentialbereich von -1 V bis 1 V durchgeführt. Es wird deutlich, dass bei niedrigem Potential keine Absorption oberhalb von 450 nm erfolgt. So könnte es sich bei der schwachen, breiten Bande in der UV-vis-Messung um eine Verunreinigung durch die oxidierte Spezies handeln. Charakteristisch bei tiefen Potentialen ist, die auch schon im UV-vis-Spektrum beobachtete, Bande bei $\lambda = 400$ nm. Oberhalb von 0 V ist eine deutliche Änderung des gemessenen UV-vis-Signals zu erkennen. Die zuvor genannte Bande verschwindet nahezu vollständig und ein intensives Signal bei $\lambda = 802$ nm erscheint. Unterhalb von 0 V erfolgt die Reduktion der oxidierten Spezies und die Bande bei $\lambda = 400$ nm wird wieder deutlich sichtbar. Gleichzeitig geht die intensive Bande bei $\lambda = 802$ nm vollständig zurück. Betrachtet man diesen Verlauf über die gesamten Messzeitraum wird deutlich, dass die Oxidation vollständig reversibel abläuft, da auch nach drei Zyklen keine Abschwächung der Banden der zweifach oxidierten Spezies zu beobachten ist.

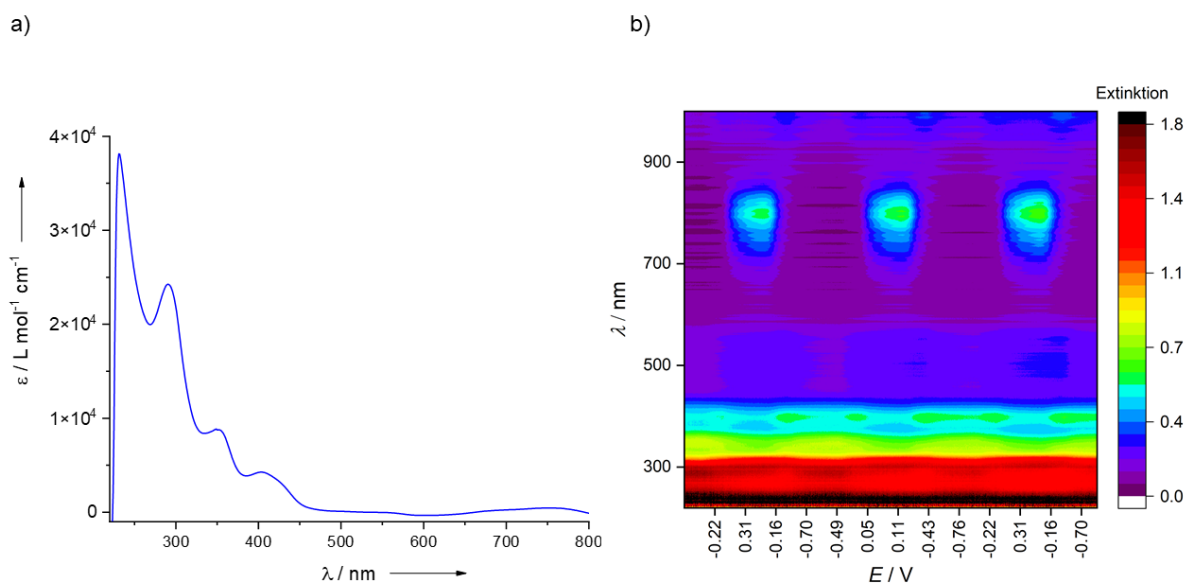


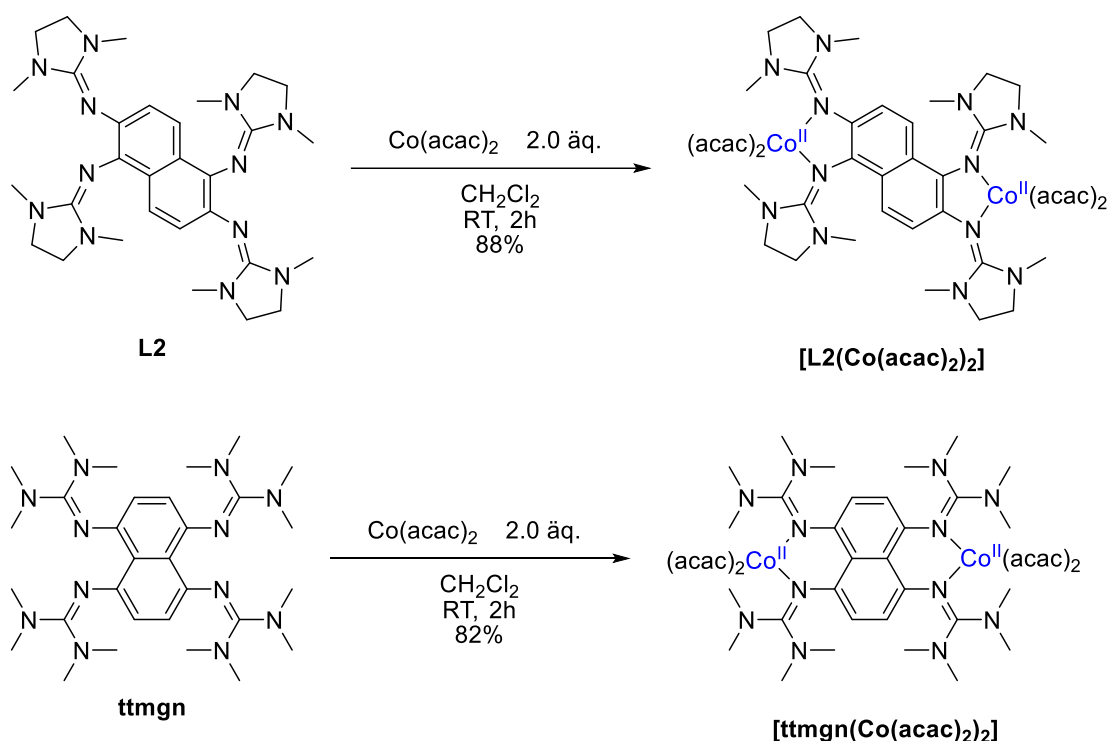
Abbildung 3.16: a) UV-vis-Spektrum von $[\text{L2}(\text{Pd}(\text{OAc})_2)_2]$ in CH_2Cl_2 . b) 2D-Heatmap der Spektroelektromessung von $[\text{L2}(\text{Pd}(\text{OAc})_2)_2]$ in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Vergleicht man die Banden des zweifach oxidierten Komplexes mit dem UV-vis-Spektrum des zweifach oxidierten freien Liganden L2^{2+} (Abb. 3.6) wird deutlich, dass beide Verbindungen eine starke Absorptionsbande zwischen 700 nm und 800 nm aufweisen. Das Absorptionsmaximum des Signals der Verbindung $[\text{L2}(\text{Pd}(\text{OAc})_2)_2]^{2+}$ liegt mit $\lambda = 802 \text{ nm}$ im Vergleich zum Absorptionsmaximum des entsprechenden Signals von L2^{2+} ($\lambda = 778 \text{ nm}$) leicht bathochrom verschoben vor. Diese Verschiebung der Absorption zu geringeren Energien lässt sich durch die Ausweitung des π -Systems als Folge der Komplexbildung des $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ erklären. Die Spektroelektromessung deutet folglich auf eine ligandenzentrierte Oxidation des Komplexes hin.

Eine chemische Umsetzung des Komplexes $[\text{L2}(\text{Pd}(\text{OAc})_2)_2]$ mit zwei Äquivalenten NOSbF_6 oder AgPF_6 führte zu einem grünen Oxidationsprodukt. In beiden Fällen konnte bisher jedoch keine Isolierung des gewünschten Produktes erzielt werden.

Um die redoxaktiven Eigenschaften der synthetisierten Tetraguanidinliganden mit einem redoxaktiven Übergangsmetall zu kombinieren, wurden im nächsten Schritt oktaedrisch koordinierte dinukleare Cobaltkomplexe sowohl mit dem Liganden **L2** als auch mit dem Liganden **ttmgn** dargestellt. Hierfür wurde, wie in Schema 3.5 gezeigt, der jeweilige Ligand mit zwei Äquivalenten $\text{Co}(\text{acac})_2$ in Dichlormethan umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Diethylether gewaschen. Die Komplexe wurden als hellbraune Feststoffe in Ausbeuten von 88% für $[\text{L2}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$ und 82% für $[\text{ttmgn}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$ erhalten. Die dinukleare Koordination der Verbindungen konnte

mittels Massenspektrometrie und die Reinheit der Verbindungen mittels Elementaranalyse sichergestellt werden. Betrachtet man die UV-vis-Spektren der beiden Komplexe, gemessen in CH_2Cl_2 (Abb. 3.17), wird deutlich, dass im Falle des Komplexes **[L2(Co(acac)₂)₂]** im Vergleich zum freien Liganden **L2** keine zusätzlichen Banden beobachtet werden können. Es lässt sich jedoch eine deutliche Verschiebung der Banden erkennen. So findet sich die Bande höchster Energie bei $\lambda = 286 \text{ nm}$ und damit um etwa 10 nm in Richtung größerer Wellenlängen verschoben. Das Spektrum bestätigt folglich die erfolgreiche Komplexierung des $\text{Co}(\text{acac})_2$ und schließt eine mögliche Redoxreaktion aus. Analoge Erkenntnisse lassen



Schema 3.5: Reaktionsschema zur Darstellung der Komplexe **[L2(Co(acac)₂)₂]** und **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** durch Umsetzung der Liganden **L2** und **ttmgn** mit $\text{Co}(\text{acac})_2$ in Dichlormethan.

sich aus dem UV-vis-Spektrum des Komplexes **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** ableiten. Auch hier lässt sich eine Verschiebung der Banden nach der Komplexierung beobachten. Interessanterweise zeigt sich für die hochenergetischen Banden eine bathochrome Verschiebung, für die intensive Bande bei $\lambda = 386 \text{ nm}$ dagegen eine hypsochrome Verschiebung. Insgesamt deutet auch hier das Ausbleiben einer zusätzlichen Bande, speziell im sichtbaren Bereich des Spektrums, auf eine Komplexierung ohne Redoxreaktion hin und bestätigt somit die Formulierung der Verbindung als oktaedrischen Co^{II} -Komplex.

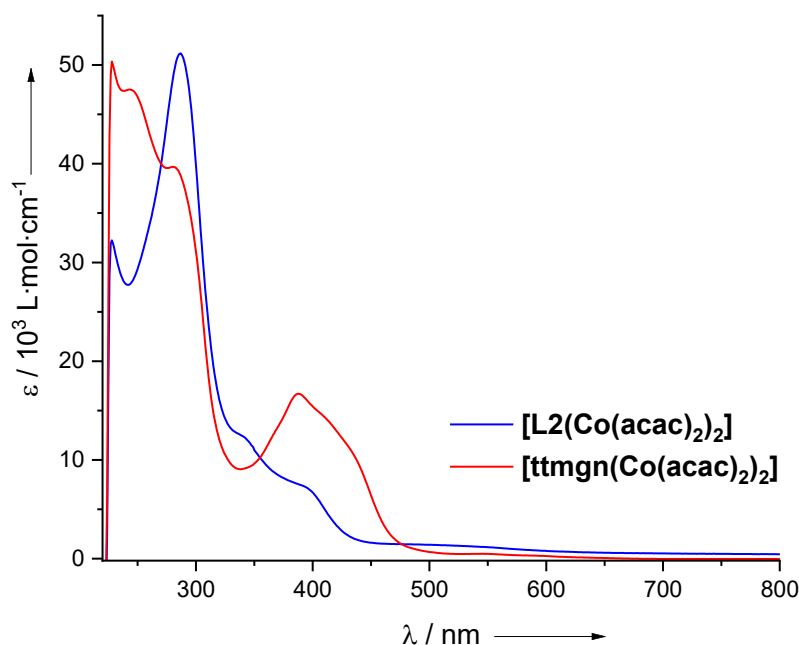


Abbildung 3.17: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L2(Co(acac)₂)₂]** und **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** in CH₂Cl₂.

Zur Untersuchung und dem Vergleich der Redox Eigenschaften der beiden synthetisierten Komplexe wurden Cyclovoltamogramme in Dichlormethan gemessen. In Abbildung 3.18 sind die erhaltenen Kurven dargestellt. Betrachtet man den Verlauf der Kurve des Komplexes **[L2(Co(acac)₂)₂]**, lassen sich drei reversible Redoxereignisse identifizieren. Das erste Ereignis findet sich bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.54$ V und liegt damit tiefer als das Redoxpotential des freien Liganden **L2** (-0.46 V). Dies lässt vermuten, dass diese Oxidation nicht ligandenzentriert, sondern metallzentriert abläuft. Der erste Oxidationsschritt stellt also die Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} dar. Unterstützt wird diese Vermutung durch eine, sich andeutende, Separation des 2-Elektronenoxidationsschrittes bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten. Es findet jedoch keine deutliche Separation statt, was darauf hindeutet, dass beide Cobaltzentren unabhängig voneinander, bei gleichem Potential, oxidiert werden, was durch die chemische und geometrische Struktur des Komplexes unterstützt wird. Abschließend spricht auch der Potentialwert für eine cobaltzentrierte Oxidation, da ähnliche Redoxpotentiale für die Oxidation entsprechender Cobaltbisguanidinkomplexe gefunden wurden (vgl. Abschnitt 3.2). Bei der zweiten reversiblen Oxidationswelle handelt es sich um eine sehr breite Oxidationsbande mit einem Redoxpotential von $E_{1/2} = 0.18$ V. Bei dieser Oxidation handelt es sich folglich um eine ligandenzentrierte 2-Elektronenoxidation des Naphthalinsystems zu **[L2(Co^{III}(acac)₂)₂]⁴⁺**. Die starke Verbreiterung der Oxidations- bzw. Reduktionswelle deutet sowohl auf die erwartete 2-Elektronenoxidation als auch auf eine Änderung der geometrischen Struktur des Komplexes während der Oxidation hin. Die dritte Oxidationsbande findet sich bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = 0.70$ V. Ob es sich um eine 1-Elektronenoxidation zu **[L2(Co^{III}(acac)₂)₂]⁵⁺** oder eine 2-Elektronenoxidation zu **[L2(Co^{III}(acac)₂)₂]⁶⁺** handelt lässt

sich nicht eindeutig klären. Vergleicht man das Integral der Oxidationsbande mit dem Integral der ersten bzw. zweiten Oxidationsbande lässt sich eher eine 1-Elektronenoxidation vermuten. Auch zeigt sich, dass die Reduktionsbande weniger stark ausgeprägt ist als die

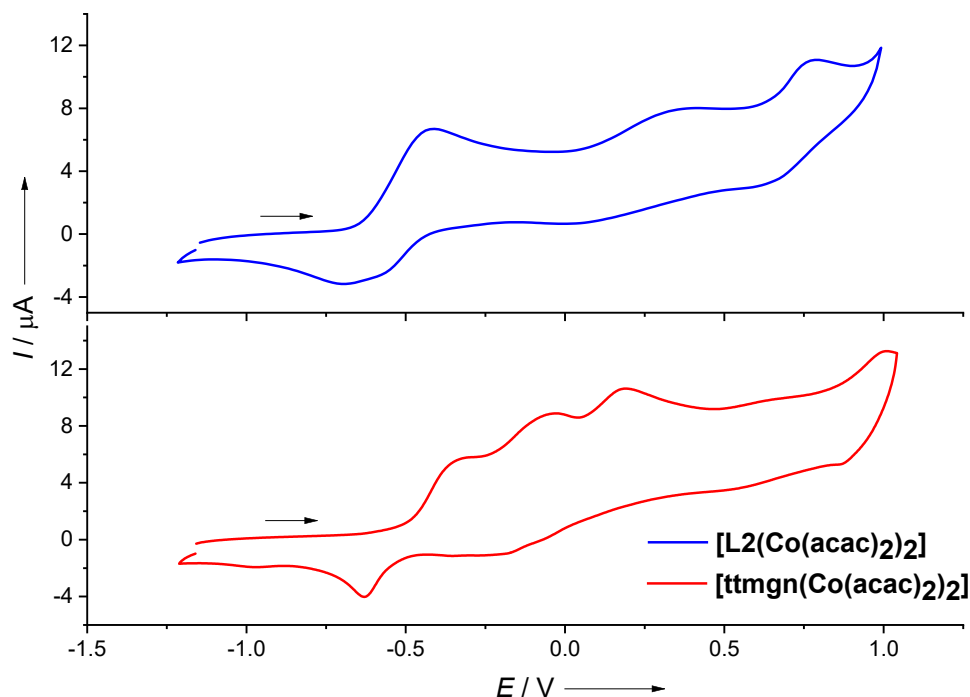


Abbildung 3.18: Cyclovoltammogramme der Komplexe **[L2(Co(acac)₂)₂]** und **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** in CH₂Cl₂ (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M N(ⁿBu)₄PF₆ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 30 mV·s⁻¹). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

entsprechende Oxidationsbande, was auf eine teilweise Zersetzung oder Präzipitation des Oxidationsprodukts hindeutet. Folglich zeigt der dritte Oxidationsschritt eine unvollständige Reversibilität. Im Cyclovoltammogramm des Komplexes **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** finden sich ebenfalls drei Oxidationsbanden. Hier zeigt jedoch nur die erste Oxidationsbande eine Reversibilität. Diese findet sich bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.51$ V und lässt sich analog zum vorherigen Komplex einer metallzentrierten Oxidation unter der Bildung von **[ttmgn(Co^{III}(acac)₂)₂]²⁺** zuordnen. Anzumerken ist hier der geringe Einfluss des Redoxpotentials des Liganden auf die Oxidation der Cobaltzentren. So liegt das Redoxpotential des Liganden **ttmgn** um 0.18 V tiefer als das des Liganden **L2**, das Redoxpotential der entsprechenden Cobaltoxidation jedoch nur 0.03 V. Die zweite und dritte Oxidationsbande der CV-Kurve des Komplexes **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** zeigt nur eine sehr geringe, bis gar keine Reversibilität. Dies deutet auf eine Zersetzung des Komplexes, vermutlich unter Spaltung der koordinativen Bindung, hin. Ursächlich für den Unterschied im Redoxverhalten der beiden Komplexe könnte einerseits das tiefere Redoxpotential des Liganden **ttmgn**, andererseits die unterschiedliche Koordinationsgeometrie darstellen. Ersteres führt zu einer Stabilisierung der zweifach oxidierten Spezies **ttmgn²⁺** und könnte so zu einer Bevorzugung der Spaltung der koordinativen Bindung führen.

Eine chemische Oxidation der Verbindung **[L2(Co(acac)₂)₂]** durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat in Dichlormethan führte zu der Bildung einer violetten Spezies. Die intensive Farbe der Reaktionslösung sowie die Beobachtung eines Signals im ESR-Spektrum, das sich einem organischen Radikal zuordnen lässt, widerspricht der Bildung einer diamagnetischen Spezies der elektronischen Struktur **[L2(Co^{III}(acac)₂)₂]²⁺**. Da die Verbindung jedoch nicht isoliert werden konnte, war es nicht möglich die elektronische Struktur genauer zu untersuchen. Eine Möglichkeit wäre die Ausbildung einer gemischtvalenten Verbindung der Struktur **[L2(Co^{II/III}(acac)₂)₂]²⁺**. Eine analoge Reaktion des Komplexes **[ttmgn(Co(acac)₂)₂]** führte zu der Beobachtung einer grünen Spezies mit wenig intensiver Farbigkeit. Da hier das Ausbleiben eines Signals im ESR-Spektrum erfolgte, könnte die Beschreibung der zweifach oxidierten Form als diamagnetische Verbindung **[ttmgn(Co^{III}(acac)₂)₂]²⁺** zutreffen. Da jedoch auch hier das Oxidationsprodukt aufgrund von Zersetzungsreaktionen sowie der hohen Protolyseempfindlichkeit nicht isoliert werden konnte, kann die elektronische Struktur nicht abschließend geklärt werden.

Eine Übersicht, der in diesem Kapitel diskutierten Reaktivität des synthetisierten Ligandensystems am Beispiel des Liganden **L2**, ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

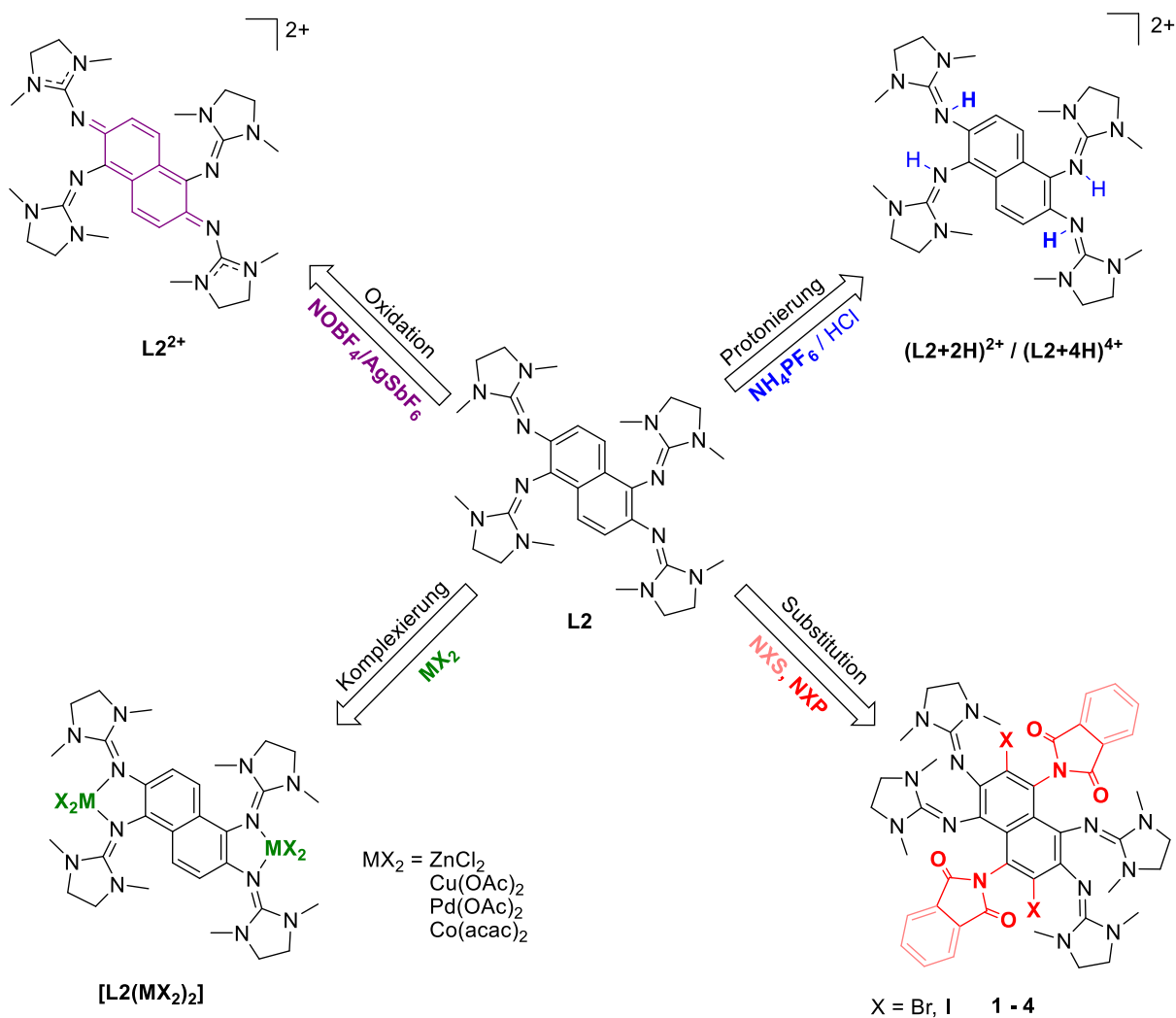


Abbildung 3.19: Reaktivitätsübersicht der synthetisierten Liganden am Beispiel des Liganden $L2$.^[139]

3.2 Synthese, Redoxverhalten und Magnetochemie oktaedrische koordinierter Bisguanidincobaltkomplexe

Auf Grundlage der Redoxeigenschaften des in Kapitel 3.1.4 synthetisierten Tetraguanidinkomplexes **[L2(Co(acac)₂)₂]** wurde das Cobaltacetylacetonato-System auf die Klasse der Bisguanidinliganden übertragen. Durch das höhere Redoxpotential dieser Systeme sowie die Vereinfachung der Komplexe auf mononukleare Verbindungen sollten sich die elektronischen Eigenschaften grundlegend unterscheiden und die Verbindungsklasse sowie ihre Redoxchemie daher grundlegend und ausführlich untersucht werden. In diesem Kapitel wird das Redoxverhalten und die magnetischen Eigenschaften oktaedrischer Bisguanidin-cobaltacetylacetonatkomplexe umfassend diskutiert und analysiert. Verwendet wurden vier Bisguanidinliganden mit unterschiedlichen Redoxpotentialen und koordinativen Eigenschaften sowie vier verschiedene Acetylacetonato-Coliganden. Die systematische Diskussion beginnt mit der Synthese und den Eigenschaften der verwendeten Bisguanidinliganden und leitet dann zu den oktaedrischen Cobaltacetylacetonatokomplexen über. Darauf folgen umfassende Untersuchungen zur Steuerung der elektronischen Struktur und der Redoxeigenschaften der Komplexe unter Verwendung von Dibenzoylmethan (dbm), Hexafluoroacetylaceton (hfacac) sowie Trifluoroacetylaceton (tfacac) als Coliganden. Im letzten Abschnitt wird dann der Einfluss zusätzlicher redoxaktiver Coliganden auf das elektronische System entsprechender Bisguanidincobaltkomplexe untersucht. Verwendung finden hier die beiden σ -Dioxolene 3,5-Di-tert-butyl- σ -Benzochinon und Tetrachloro- σ -Benzochinon.

3.2.1 Synthese und Eigenschaften der Bisguanidinliganden L3–L6

Eine Übersicht über die in diesem Kapitel verwendeten Bisguanidinliganden und ihre Redoxpotentiale, gemessen in Dichlormethan ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Verwendet wurden die drei literaturbekannten Bisguanidine **L3–L5**^[78,81], sowie der erstmals synthetisierte Bisguanidinligand **L6**. Die Darstellung der Verbindungen erfolgt über eine Nitrierung des 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxols (**L3–L5**) bzw. 2,3-Dihydrobenzodioxins (**L6**) an den Positionen Fünf und Sechs bzw. Sechs und Sieben. Nach Reduktion der Nitroverbindungen mittels Hydrazinhydrat und anschließender Protonierung mit HCl·Et₂O lassen sich die entsprechenden Amine als Hydrochloride erhalten. Die Liganden können dann nach Umsetzung mit 2-Chloro-1,1',3,3'-Tetramethylformamidiniumchlorid (**L3** und **L6**), 2-Chloro-1,3-Dimethylimidazoliumchlorid (**L4**) oder Diisopropylcarbodiimid und Dimethylaluminiumchlorid (**L5**) nach Extraktion mittels Diethylether aus einer Natriumhydroxidlösung erhalten werden.

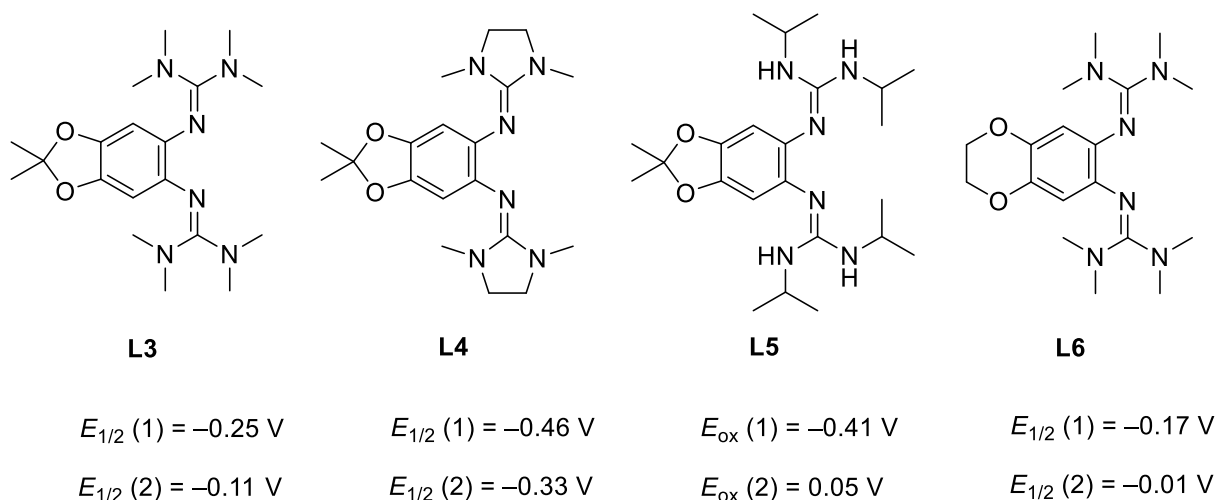


Abbildung 3.20: Übersicht der redoxaktiven Bisguanidinliganden **L3–L6** und deren Redoxpotentiale bzw. Oxidationspotentiale gemessen in CH_2Cl_2 . Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

CV-Messungen der freien Liganden in Dichlormethan zeigen für die Liganden **L3**, **L4** sowie **L6** zwei reversible 1-Elektronenoxidation. Die gefundenen Potentiale sind sowohl abhängig von der verwendeten Guanidinofunktion also auch von der Funktionalisierung des Rückgrates. So zeigt der dimethyldioxolen-verbrückte tetramethylguanidino-substituierte Ligand **L3** für beide Oxidationsschritte ein tieferes Redoxpotential ($E_{1/2} (1) = -0.25 \text{ V}$, $E_{1/2} (2) = -0.11 \text{ V}$) als der entsprechende dioxan-verbrückte Ligand **L6** ($E_{1/2} (1) = -0.17 \text{ V}$, $E_{1/2} (2) = -0.01 \text{ V}$). Eine Variation der Guanidinofunktion zum ethylen-verbrückten Guanidinliganden **L4** führt ebenfalls zu niedrigeren Redoxpotentialen. Ein ähnlich starker Einfluss lässt sich auch durch Substitution eines teilalkylierten Diisopropylguanidorestes (**L5**) beobachten. Für diesen Liganden lassen sich jedoch keine vollständig reversiblen Oxidationsprozesse beobachten (vgl. Abb. 3.21). Ursächlich hierfür könnte die Eigenschaft des Liganden sein intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. So könnte es im Zuge der Oxidation zu der Ausbildung eines wasserstoffbrücken-gebundenen Dimers der Form $\text{L5}^{2+}(\text{L5})$ kommen, welches im Gleichgewicht mit geringen Mengen L5^+ steht. Folglich lassen sich im Cyclovoltammogramm der Verbindung drei Reduktionsbanden beobachten. Eine bei einem Potential von $E_{\text{red}} = -0.11 \text{ V}$, welche sich der 1-Elektronenreduktion von L5^{2+} zu L5^+ zuordnen lässt. Eine schwächere bei $E_{\text{red}} = -0.51 \text{ V}$ die der Reduktion von freiem L5^+ zuordnen ist, sowie eine weitere bei $E_{\text{red}} = -0.79 \text{ V}$, welche folglich der Reduktion des Dimers $\text{L5}^{2+}(\text{L5})$ entspricht.

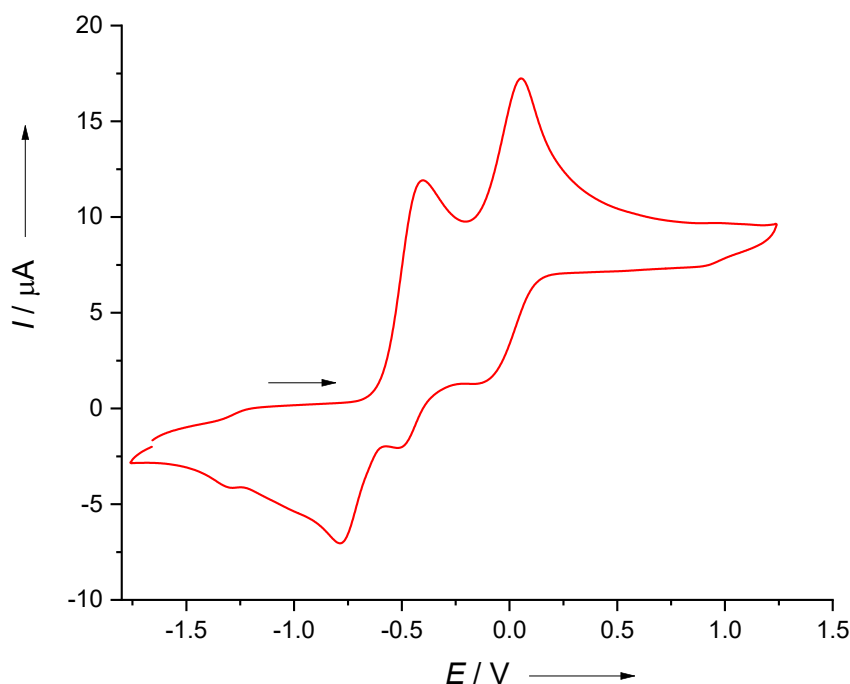


Abbildung 3.21: Cyclovoltammogramm des Liganden **L5** in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Alle vier Liganden zeigen eine gute Löslichkeit sowie Stabilität sowohl in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether, als auch in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dichlormethan und lassen sich daher unter einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen einsetzen. Betrachtet man die Komplexierungseigenschaften reagieren alle vier Liganden als bidentate Chelatoren. Mit Übergangsmetallverbindungen lassen sich daher mononukleare Komplexe erhalten. Je nach verwendetem Zentralatom und der Coligandenstruktur lassen sich auch homoleptische Komplexe der Form L_2M erhalten. Im Falle des Liganden **L5** ist zudem, aufgrund der freien N-H-Funktionen, eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sowohl intermolekular als auch intramolekular möglich.

3.2.2 Synthese, Redoxverhalten und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Bisguanidincobaltacetylacetonatokomplexe

Die Darstellung der Komplexe erfolgte durch Umsetzung der Liganden **L3–L5** mit $\text{Co}(\text{acac})_2$ in Dichlormethan. Nach zweistündiger Reaktion bei Raumtemperatur und anschließender Filtration des in *n*-Hexan gelösten Rohproduktes konnten die neutralen Komplexe **[L3Co(acac)₂]**, **[L4Co(acac)₂]** und **[L5Co(acac)₂]** als hellrote bis dunkelrote Feststoffe in Ausbeuten von 93–98% erhalten werden. In Abbildung 3.22 sind die Festkörperstrukturen der Komplexe dargestellt. Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass es sich bei allen drei Komplexen um oktaedrisch koordinierte *high-spin* Co^{II} -Komplexe mit neutralem Bisguanidinliganden handelt. Die C1-C2-Bindungslängen liegen mit 1.411(3) Å, 1.417(2) Å und 1.417(9) Å in dem erwarteten Bereich für eine aromatische Bindung. Die durchschnittlichen N-Co-Bindungen sind ähnlich und sprechen mit 2.142(2) Å für **[L3Co(acac)₂]**, 2.157(2) Å für **[L4Co(acac)₂]**, sowie 2.150(6) Å für **[L5Co(acac)₂]** in allen Komplexen für eine N- Co^{II} -Bindung. Der Spinzustand des Cobaltzentrums konnte mit Hilfe der Evans-NMR-Technik^[146-147] in Dichlormethan sowie Acetonitril als *high-spin* bestätigt werden. Unterstützt wird diese Formulierung durch die Ergebnisse quantenchemischer DFT-Rechnungen. Betrachtet man die geometrische Lage der Zentralatome in den Festkörperstrukturen, wird deutlich, dass diese in den Komplexen **[L3Co(acac)₂]** und **[L4Co(acac)₂]** nur leicht aus der aromatischen Ebene verschoben sind, in dem Komplex **[L5Co(acac)₂]**, dagegen deutlich. Ursächlich hierfür könnte der größere sterische Anspruch der Isopropylsubstituenten sein, ausschlaggebend ist jedoch vermutlich die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-H-Funktionen der Guanidinsubstituenten und den Sauerstoff-Atomen der acac-Coliganden. Diese lassen sich mit etwas höherer Ungenauigkeit zu 2.15(5) Å und 2.22(6) Å bestimmen und liegen somit im Bereich einer starken Wasserstoffbrückenbindung.^[148-149]

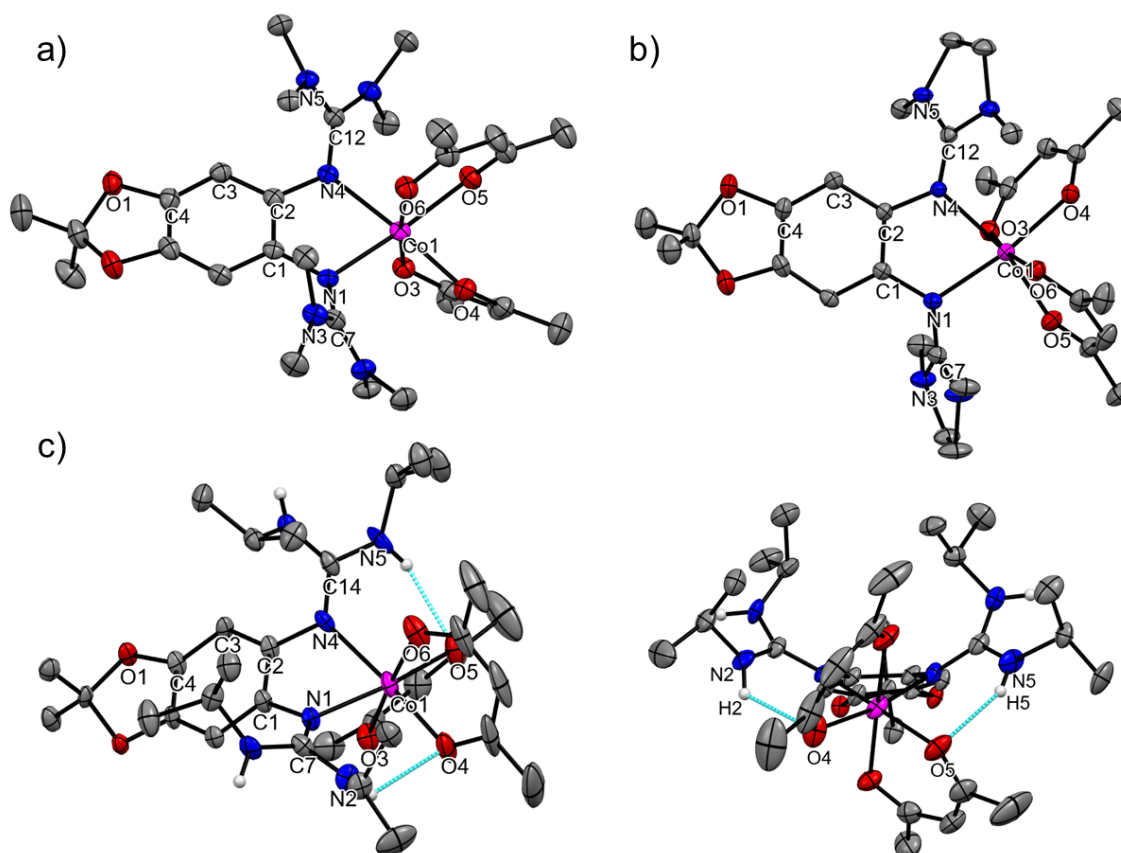


Abbildung 3.22: Festkörperstrukturen von **[L3Co(acac)2]** (a), **[L4Co(acac)2]** (b) und **[L5Co(acac)2]** (c). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L3Co(acac)2]**: C1-C2 1.411(3), C2-C3 1.412(3), C3-C4 1.370(3), C4-O1 1.389(2), C1-N1 1.410(2), C2-N4 1.406(2), N1-C7 1.325(2), N4-C12 1.318(2), C7-N3 1.364(2), C12-N5 1.375(2), N1-Co1 2.135 (2), N4-Co1 2.149(2), Co1-O3 2.059(2), Co1-O4 2.077(2), Co1-O5 2.103(2), Co1-O6 2.079(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L4Co(acac)2]**: C1-C2 1.417(2), C2-C3 1.411(2), C3-C4 1.374(2), C4-O1 1.380(2), C1-N1 1.401(2), C2-N4 1.404(2), N1-C7 1.315(2), N4-C12 1.319(2), C7-N3 1.370(2), C12-N5 1.357(2), N1-Co1 2.171 (2), N4-Co1 2.143(2), Co1-O3 2.087(2), Co1-O4 2.073(2), Co1-O5 2.062(2), Co1-O6 2.071(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L5Co(acac)2]**: C1-C2 1.417(9), C2-C3 1.417(7), C3-C4 1.375(8), C4-O1 1.390(6), C1-N1 1.410(7), C2-N4 1.402(7), N1-C7 1.309(7), N4-C14 1.332(9), C7-N2 1.356(8), C14-N5 1.349(8), N1-Co1 2.161(5), N4-Co1 2.138(6), Co1-O3 2.067(5), Co1-O4 2.079(5), Co1-O5 2.106(4), Co1-O6 2.059(5), N2-O4 2.961(7), H2-O4 2.15(5), N5-O5 3.032(9) H5-O5 2.22(6).

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens der Komplexe wurde für alle drei Verbindungen ein Cyclovoltammogramm in Dichlormethan aufgenommen. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3.23 dargestellt. Alle Komplexe zeigen drei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte. Die gemessenen Redoxpotentiale für das erste Redoxereignis liegen bei $E_{1/2}(1) = -0.56$ V für **[L3Co(acac)2]**, $E_{1/2}(1) = -0.54$ V für **[L4Co(acac)2]**, sowie $E_{1/2}(1) = -0.53$ V für **[L5Co(acac)2]**. Die gemessenen Potentiale liegen folglich deutlich tiefer als die ersten Redoxpotentiale der freien Liganden. Weiterhin scheint nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Elektronendonorstärke des jeweiligen Liganden vorzuliegen, was auf eine metallzentrierte Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} hindeutet. Die Potentiale des zweiten und dritten Redoxvorgangs verhalten sich dann entsprechend denen der freien Liganden, sind jedoch insgesamt zu höheren Werten verschoben (vgl. Tabelle 3.3). Hier lässt sich folglich auf ligandenzentrierte Oxidationsschritte schließen. Eine Ausnahme stellt das dritte

Redoxpotential des Komplexes **[L5Co(acac)₂]** dar, dieses liegt mit $E_{1/2}(3) = 0.11$ V deutlich tiefer als das dritte Redoxpotential des entsprechenden Komplexes mit dem Liganden **L4**, welcher eine ähnliche Elektronendonorstärke aufweist ($E_{1/2}(3) = 0.32$ V). Dies könnte auf eine Änderung der elektronischen Struktur nach dem zweiten Oxidationsschritt hindeuten.

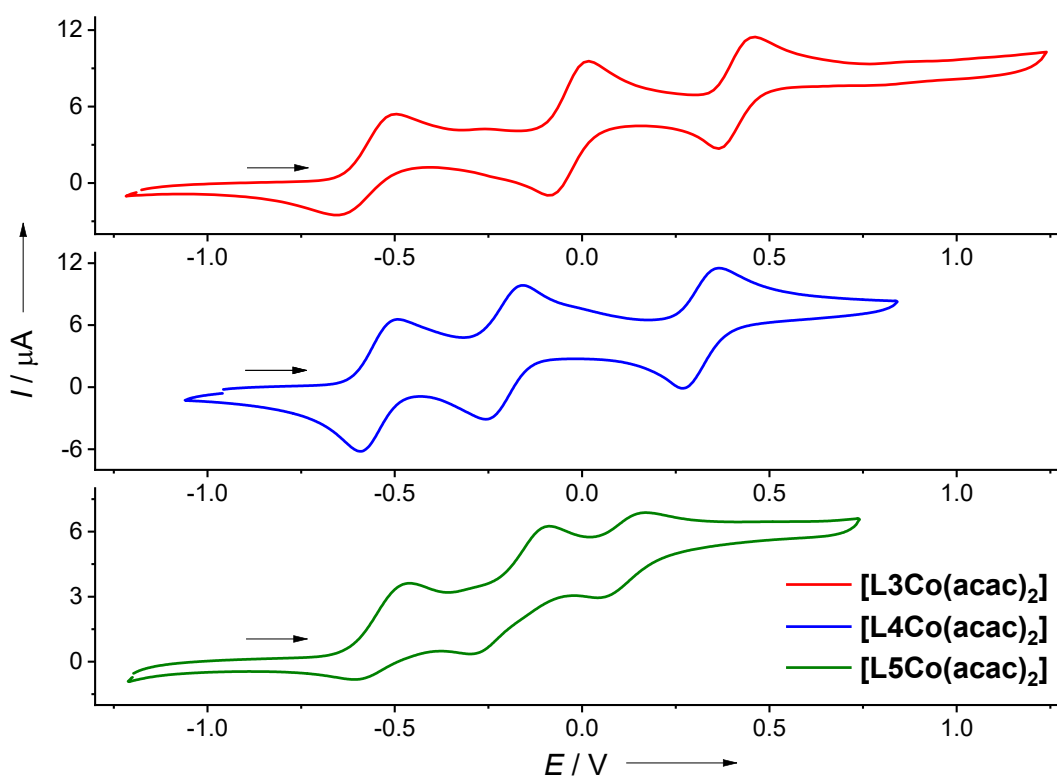


Abbildung 3.23: Cyclovoltammogramme der Komplexe **[L3Co(acac)₂]**, **[L4Co(acac)₂]** und **[L5Co(acac)₂]** in CH₂Cl₂ (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M N(ⁿBu)₄PF₆ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 30 mV·s⁻¹). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

	[L3Co(acac)₂]	[L4Co(acac)₂]	[L5Co(acac)₂]
$E_{1/2}(1)$ (E_{ox})	-0.56 (-0.51)	-0.54 (-0.50)	-0.53 (-0.47)
$E_{1/2}(2)$ (E_{ox})	-0.03 (0.01)	-0.21 (-0.16)	-0.19 (-0.09)
$E_{1/2}(3)$ (E_{ox})	0.41 (0.45)	0.32 (0.36)	0.11 (0.16)

Tabelle 3.3: Redoxpotentiale der Verbindungen **[L3Co(acac)₂]**, **[L4Co(acac)₂]** und **[L5Co(acac)₂]** in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

Zum besseren Verständnis der elektronischen und magnetochemischen Struktur der paramagnetischen Komplexe, speziell in Lösung, wurde für alle drei Komplexe ein ESR-Spektrum bei 6 K in gefrorener Dichlormethanlösung aufgenommen. Entsprechend tiefe Temperaturen wurden gewählt, da aufgrund der sehr kleinen Relaxationszeit des Cobaltkerns bei höheren Temperaturen eine deutliche Linienverbreiterung auftritt, so dass oberhalb von 40 K in der Regel kein Signal mehr detektiert werden kann.^[150] Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Für alle drei Komplexe lässt sich eine deutliche Anisotropie des g-Faktors erkennen. So finden sich im g'_{\perp} -Bereich g'_{\perp} -Werte von 6.66–7.53.

Hier zeigt sich weiterhin für alle Komplexe eine Hyperfeinkopplung der ungepaarten Elektronen des Co^{II} -Atoms mit dem $I = 7/2$ Kernspin des Cobaltkerns. Die resultierenden

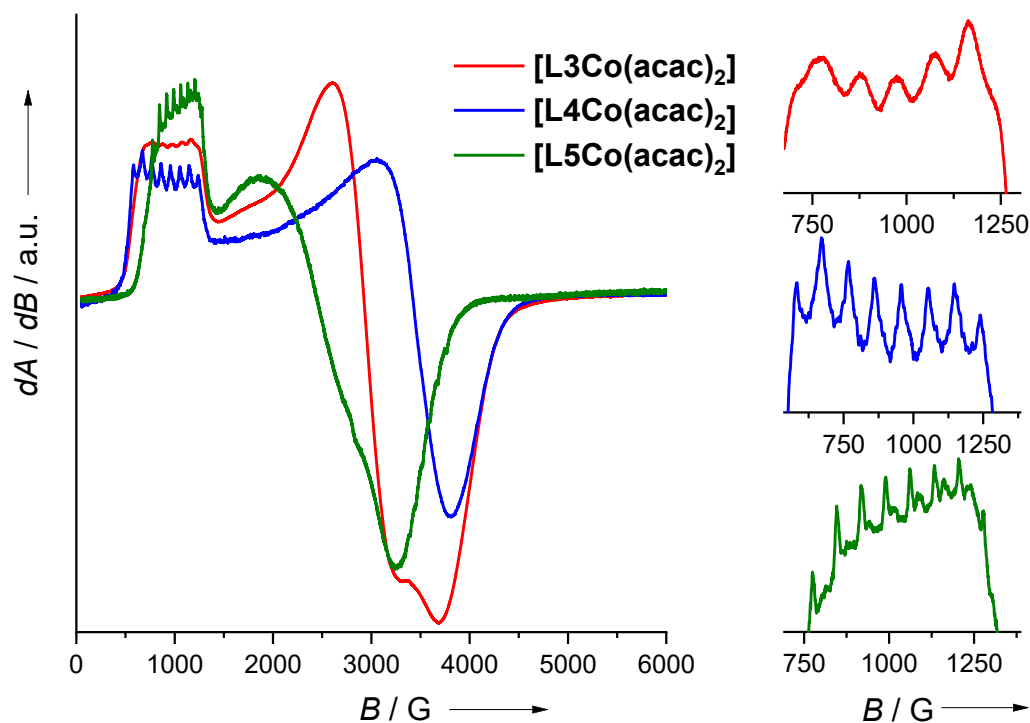


Abbildung 3.24: ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ in Dichlormethan bei 6 K.

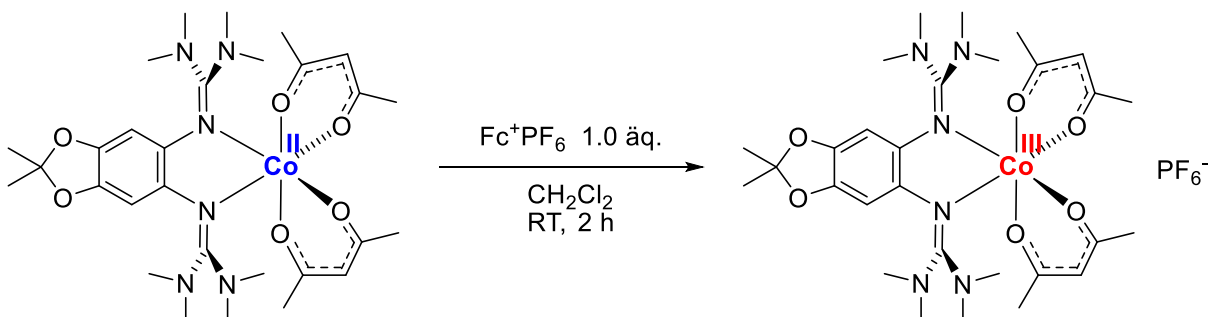
	$[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$	$[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$	$[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$
g'_{\perp}	6.99	7.53	6.66
g'_{\parallel}	2.34	2.00	2.68
g_{eff}	3.89	3.84	4.00
A	98	95	72

Tabelle 3.4: g'_{\perp} , g'_{\parallel} - und g_{eff} -Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten A (in G) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ erhalten aus ESR-Messungen in Dichlormethan bei 6 K.

acht Linien sind in dem Spektrum des Komplexes $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ mit Hyperfeinkopplungskonstanten von $A = 95$ G und $A = 72$ G vollständig aufgelöst. Für $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$ finden sich lediglich fünf Signale mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A = 98$ G, wobei die fehlenden vermutlich darunter liegen. Für $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ findet sich zudem eine weitere Hyperfeinkopplung zu einem zusätzlichen Kern. Eine Möglichkeit wäre die Kopplung zu den Cobalt-gebundenen Stickstoff-Kernen ($I = 1$). Insgesamt lässt sich sowohl die zusätzliche Hyperfeinkopplung als auch die geringere Hyperfeinkopplungskonstante auf strukturelle und elektronische Besonderheiten aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Im g'_{\parallel} -Bereich finden sich g'_{\parallel} -Werte von 2.00–2.68. Für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$ ist zudem eine schwache Aufspaltung des

Signals zu erkennen, was eine teilweise Anisotropie in alle drei Raumrichtungen andeutet. Die effektiven g -Werte liegen mit $g_{\text{eff}} = 3.89$ für **[L3Co(acac)₂]**, $g_{\text{eff}} = 3.84$ für **[L4Co(acac)₂]** und $g_{\text{eff}} = 4.00$ für **[L5Co(acac)₂]** in dem für oktaedrische Co^{II}-Komplexe zu erwartenden Bereich. Die hohen Werte resultieren aus der starken Spinbahnkopplung der Elektronen im Co^{II}-Atom und dem daraus resultierenden hohen Bahnbeitrag.

Motiviert durch die beobachteten reversiblen Oxidationsprozesse aus den Cyclovoltammetrieexperimenten wurden die Komplexe präparativ durch Umsetzung mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat in Dichlormethan oxidiert. Die Reaktionsbedingungen sowie die elektronische Struktur der Reaktionsprodukte ist in Schema 3.6 am Beispiel der Oxidation des Komplexes **[L3Co(acac)₂]** zu **[L3Co(acac)₂]PF₆** dargestellt. Bei allen Reaktionsprodukten handelt es sich um grüne Feststoffe. Vergleicht man die UV-vis-Spektren der Verbindungen (Abb. 3.25) am Beispiel des neutralen und des einfach oxidierten Komplexes des Liganden **L3** beobachtet man ausschließlich im UV-Bereich eine Änderung des Absorptionsspektrums. Die für den neutralen Komplex charakteristische Bande bei $\lambda = 295$ nm ist im Spektrum der oxidierten Spezies nicht mehr



Schema 3.6: Darstellung der einfach oxidierten Komplexe am Beispiel von **[L3Co(acac)₂]PF₆**.

vorhanden. Weiterhin verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Bande höchster Energie geringfügig von $\lambda = 228$ nm in **[L3Co(acac)₂]** zu $\lambda = 230$ nm in **[L3Co(acac)₂]PF₆**. Das Ausbleiben einer Bande im sichtbaren Bereich, wie es für den einfach oxidierten Liganden **L3⁺** charakteristisch ist und für ein organisches Radikal zu erwarten wäre, bestätigt die Formulierung der drei Komplexe als diamagnetische Co^{III}-Verbindungen. Die chemischen Verschiebungen der Signale aus ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen in Dichlormethan unterstreichen diese Schlussfolgerungen.

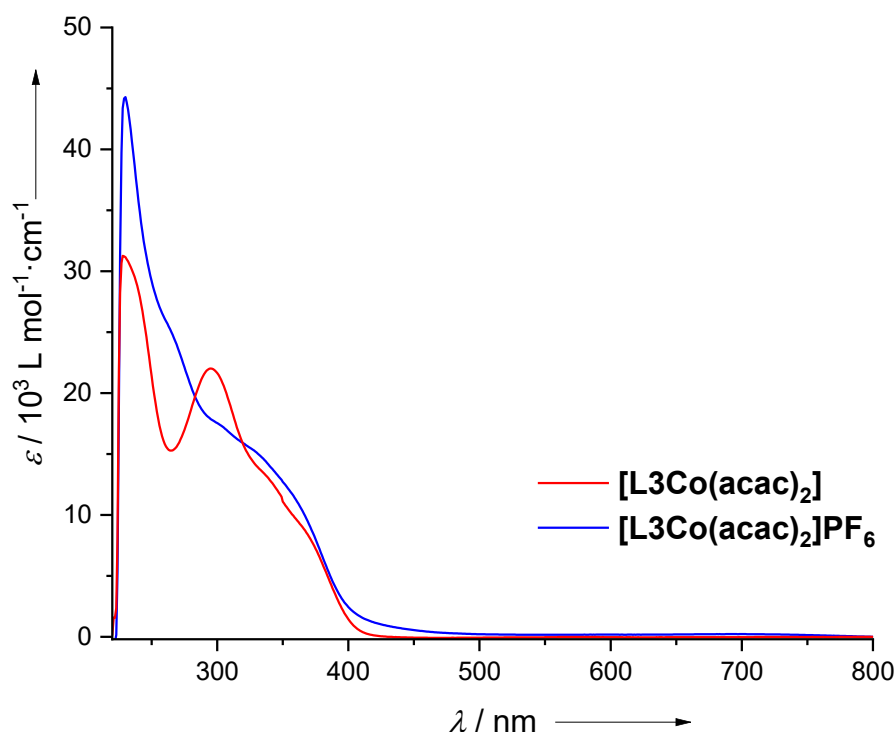


Abbildung 3.25: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(acac)₂]** und **[L3Co(acac)₂]PF₆** in Dichlormethan.

In Abbildung 3.26 ist die Festkörperstruktur des einfach oxidierten Komplexes **[L3Co(acac)₂]PF₆** dargestellt. Vergleicht man die Bindungslängen des aromatischen Systems mit den gefundenen Bindungslängen des neutralen Komplexes **[L3Co(acac)₂]** lässt sich keine signifikante Änderung feststellen. Der C1-C2-Abstand verkürzt sich in Folge der Oxidation nur marginal von 1.411(3) Å auf 1.405(5) Å. Der C1-N1- sowie C2-N4-Abstand zeigt analog kaum eine Änderung. Folglich bleibt das aromatische System in Zuge der Oxidation intakt. Betrachtet man im Gegensatz dazu die N-Co-Bindungsabstände verkürzen sich diese drastisch von durchschnittlich 2.142(2) Å auf 1.963(3) Å. Auch die Co-O-Bindungslängen sind in der oxidierten Verbindung deutlich verkürzt. Der Abstand der Co1-O3-Bindung verkürzt sich, im Zuge der Oxidation, beispielsweise von 2.059(2) Å auf 1.897(2) Å. Folglich bestätigt die Festkörperstruktur die Oxidation des Cobaltzentrums und die Formulierung der einfach oxidierten Verbindungen als diamagnetische Co^{III}-Komplexe.

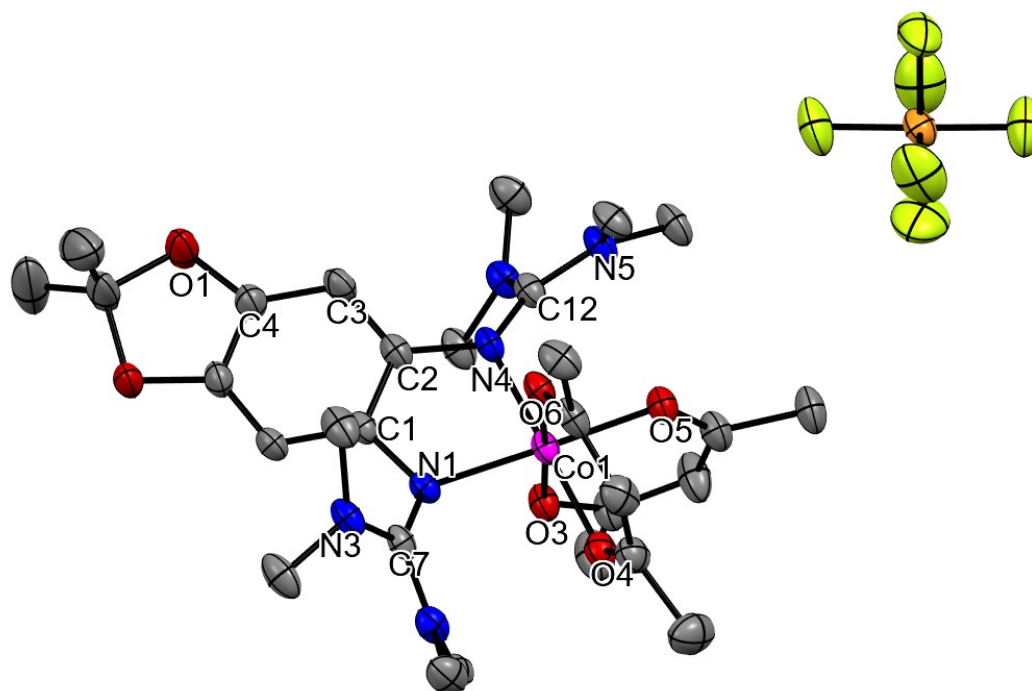
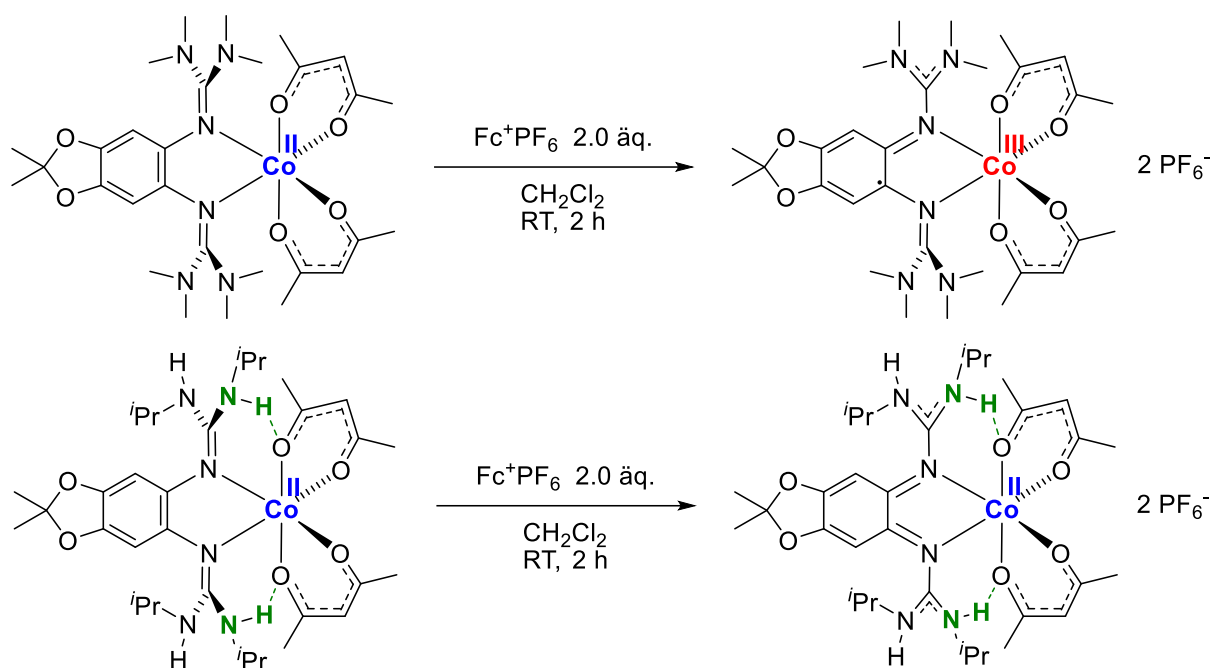


Abbildung 3.26: Festkörperstruktur von $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$. Wasserstoffatome und cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$: C1-C2 1.405(5), C2-C3 1.403(5), C3-C4 1.383(5), C4-O1 1.383(5), C1-N1 1.404(5), C2-N4 1.424(4), N1-C7 1.347(4), N4-C12 1.342(4), C7-N3 1.353(5), C12-N5 1.345(4), N1-Co1 1.960(3), N4-Co1 1.965(3), Co1-O3 1.897(2), Co1-O4 1.898(3), Co1-O5 1.896(2), Co1-O6 1.888(2).

Zur Untersuchung des zweiten Oxidationsschrittes wurden die drei neutralen Komplexe mit jeweils zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Bei den Oxidationsprodukten $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ sowie $[\text{L4Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ handelt es sich um intensiv violett bis rot gefärbte Verbindungen. Bei dem Oxidationsprodukt $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ dagegen, um eine schwach gelb gefärbte Verbindung. Die durchgeführten Reaktionen sowie die unterschiedlichen elektronischen Strukturen der Produkte sind in Schema 3.7 dargestellt. Da die elektronische Struktur des Oxidationsproduktes des Komplexes $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$ analog zum entsprechenden Produkt des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$ vorliegt, ist lediglich letzterer dargestellt.



Schema 3.7: Darstellung der zweifach oxidierten Komplexe $[L3Co(acac)_2](PF_6)_2$ und $[L5Co(acac)_2](PF_6)_2$.

Die Festkörperstrukturen der Komplexe $[L3Co(acac)_2](SbF_6)_2$ und $[L5Co(acac)_2](PF_6)_2$ sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Ersterer wurde durch eine Reaktion des neutralen Komplexes mit zwei Äquivalenten $NOSbF_6$ in Dichlormethan hergestellt zeigt jedoch eine identische elektronische Struktur zum entsprechenden PF_6^- -Salz. Ein Vergleich der Bindungslängen des zweifach oxidierten Komplexes $[L3Co(acac)_2](SbF_6)_2$ mit der monooxidierten Spezies $[L3Co(acac)_2]PF_6$ bestätigt die Vermutung einer ligandenzentrierten Oxidation im zweiten Redoxschritt. So verlängert sich die C1-C2-Bindung von 1.405(5) Å auf 1.440(4) Å und verkürzt sich die C1-N1 Bindung von 1.404(5) Å auf 1.359(4) Å, was eine Oxidation des aromatischen Systems anzeigt. Gleichzeitig lässt sich nur eine geringfügige Änderung der N-Co-Bindungen von durchschnittlich 1.963(3) Å auf 1.965(2) Å detektieren, was den Erhalt der Oxidationsstufe des Cobalts bestätigt. Folglich handelt es sich bei dem zweiten Oxidationsschritt für die Verbindungen $[L3Co(acac)_2]$ sowie $[L4Co(acac)_2]$ um eine ligandenzentrierte Oxidation zu Co^{III} -Komplexen mit radikalischem Ligandensystem. Betrachtet man die Festkörperstruktur der Verbindung $[L5Co(acac)_2](PF_6)_2$ wird zunächst deutlich, dass es sich um eine symmetrische Struktur mit einer Spiegelachse entlang der aromatischen Ebene handelt. Weiterhin liegt das Cobaltatom, im Gegensatz zur Festkörperstruktur von $[L5Co(acac)_2]$, innerhalb dieser Ebene. Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass der C1-C1-Abstand mit 1.515(2) Å signifikant größer ausfällt als es für ein radikalisches einfach oxidiertes Ligandensystem zu erwarten ist. Folglich lässt sich hier im Gegensatz zu $[L3Co(acac)_2](SbF_6)_2$ das Vorliegen eines zweifach oxidierten Liganden vermuten. Für einen intramolekularen Elektronentransfer während der Oxidation sprechen auch die N1-Co1-Bindungslängen. Diese liegen mit 2.175(2) Å in einem Bereich, welcher für eine N-Co^{II}-Bindung zu erwarten wäre. Zum Vergleich; die entsprechenden

Bindungslängen des neutralen Co^{II} -Komplexes liegen bei durchschnittlich $2.150(6)$ Å. Folglich bestätigt die Festkörperstruktur die Beschreibung von $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ als paramagnetischen Co^{II} -Komplex mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden. Betrachtet

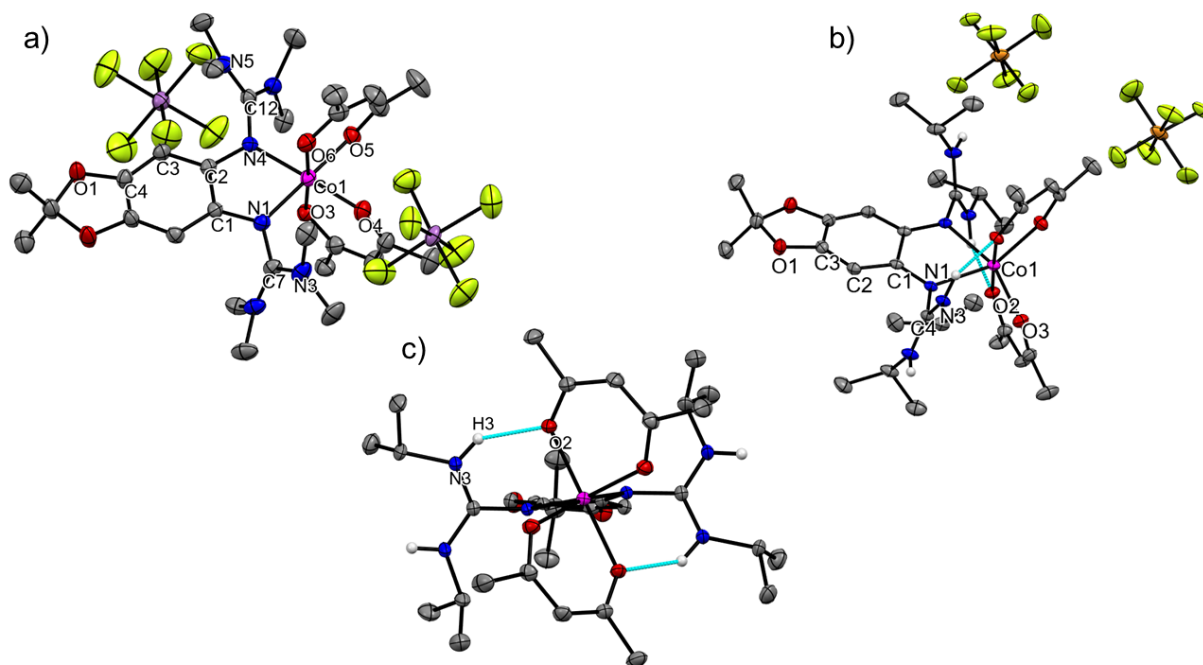


Abbildung 3.27: Festkörperstrukturen von $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{SbF}_6)_2$ (a) und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ (b) und (c). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{SbF}_6)_2$: C1-C2 1.440(4), C2-C3 1.416(4), C3-C4 1.360(4), C4-O1 1.352(4), C1-N1 1.359(4), C2-N4 1.365(4), N1-C7 1.382(4), N4-C12 1.382(4), C7-N3 1.322(4), C12-N5 1.334(4), N1-Co1 1.952(3), N4-Co1 1.960(2), Co1-O3 1.884(2), Co1-O4 1.883(2), Co1-O5 1.890(2), Co1-O6 1.896(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$: C1-C1 1.515(2), C1-C2 1.430(2), C2-C3 1.341(2), C3-O1 1.331(2), C1-N1 1.297(2), N1-C4 1.408(2), C4-N3 1.316(2), N1-Co1 2.175(2), Co1-O2 2.065(1), N3-O2 2.760(2), H3-O2 2.020(2).

man die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen liegen diese bei $2.020(2)$ Å und sind somit signifikant kürzer als im neutralen Komplex $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$. Während des zweiten Oxidationsschrittes kommt es also zu einem redox-induzierten intramolekularen Elektronentransfer (RIET). Das Cobaltatom wird also im Zuge der Oxidation formal reduziert und der Ligand zu L5^{2+} oxidiert. Ausgelöst wird dieser RIET jedoch nicht durch elektrische Potentiale, sondern durch eine Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen in der elektronischen Struktur mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden.

Zur Überprüfung, ob die im Festkörper beobachteten elektronische Struktur auch in Lösung besteht, wurden UV-vis-Spektren der zweifach oxidierten Verbindungen in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.28 dargestellt. Für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L4Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ lässt sich jeweils eine charakteristische Bande im sichtbaren Bereich identifizieren, welche die intensive Rot- bzw. Violettfärbung der Verbindungen erklärt. Es finden sich Absorptionsmaxima bei $\lambda = 554$ nm und $\lambda = 503$ für die

zweifach oxidierten Komplexe der Liganden **L3** bzw. **L4**. Weiterhin findet sich eine charakteristische Bande im nahen UV-Bereich bei $\lambda = 364$ nm bzw. 334 nm. Ein Absorptionsmaximum in diesem Bereich mit einem breiten Verlauf in den sichtbaren Bereich

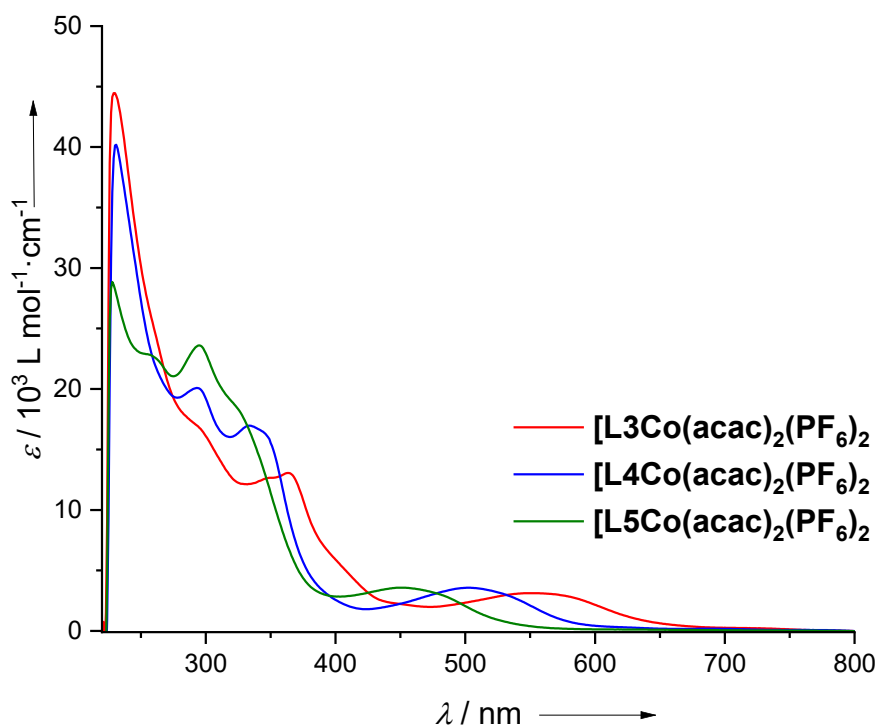


Abbildung 3.28: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{L4Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ in Dichlormethan.

konnte für die radikalischen Liganden **L3⁺** und **L4⁺** beobachtet werden.^[78,80] Die UV-vis-Spektren der beiden Komplexe bestätigen folglich die elektronische Struktur als radikalische Co^{III} -Komplexe in Lösung. Für den Komplex $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ findet sich eine breite Bande im sichtbaren Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 450$ nm, sowie eine weitere Bande bei $\lambda = 295$ nm. Eine analoge Bandenstruktur mit ähnlichen Absorptionsmaxima lässt sich für diverse zweifach oxidierte Bisguanidinliganden finden^[78,80] und bekräftigt so die Formulierung des Komplexes als Co^{II} -Komplex mit dikationischem Bisguanidinliganden.

Für alle drei zweifach oxidierten Komplexe wurden ESR-Spektren sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur gemessen. Abbildung 3.29 zeigt die erhaltenen Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$. Bei 6 K zeigt der Komplex $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ ein intensives Signal ohne Feinaufspaltung bei einem g-Wert von $g = 2.00$, was die Präsenz eines organischen Radikals bestätigt. Eine Messung derselben Verbindung bei Raumtemperatur zeigt eine zusätzliche Hyperfeinkopplung des Signals ohne Änderung des g-Werts, durch die Kopplung zum Co-Kern ($I = 7/2$). Folglich

finden sich acht Linien mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A = 76$ G. Für die Verbindung $[\text{L4Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ lassen sich analoge Spektren erhalten. Die Hyperfeinkopplungskonstante beträgt hier $A = 10$ G. Die Messungen bestätigen also den Erhalt der elektronischen Struktur über den gesamten Temperaturbereich. Das ESR-Spektrum der Verbindung $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ bei Raumtemperatur zeigt erwartungsgemäß kein Signal, da hier kein organisches Radikal vorliegt und ein Cobalt-Signal aufgrund der starken Signalverbreiterung bei diesen Temperaturen nicht detektierbar ist. Interessanterweise finden sich im ESR-Spektrum der Verbindung bei 6 K sowohl schwache Signale in einem Bereich von 500–2500 G, was auf das erwartete Vorhandensein von Co^{II} hindeutet, als auch ein intensives Signal bei einem g-Wert von 2.00. Letzteres könnte auf einen unvollständigen intramolekularen Elektronentransfer bei tieferen Temperaturen hindeuten und die Existenz der redoxisomeren Spezies $[\text{L5}^+\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ anzeigen.

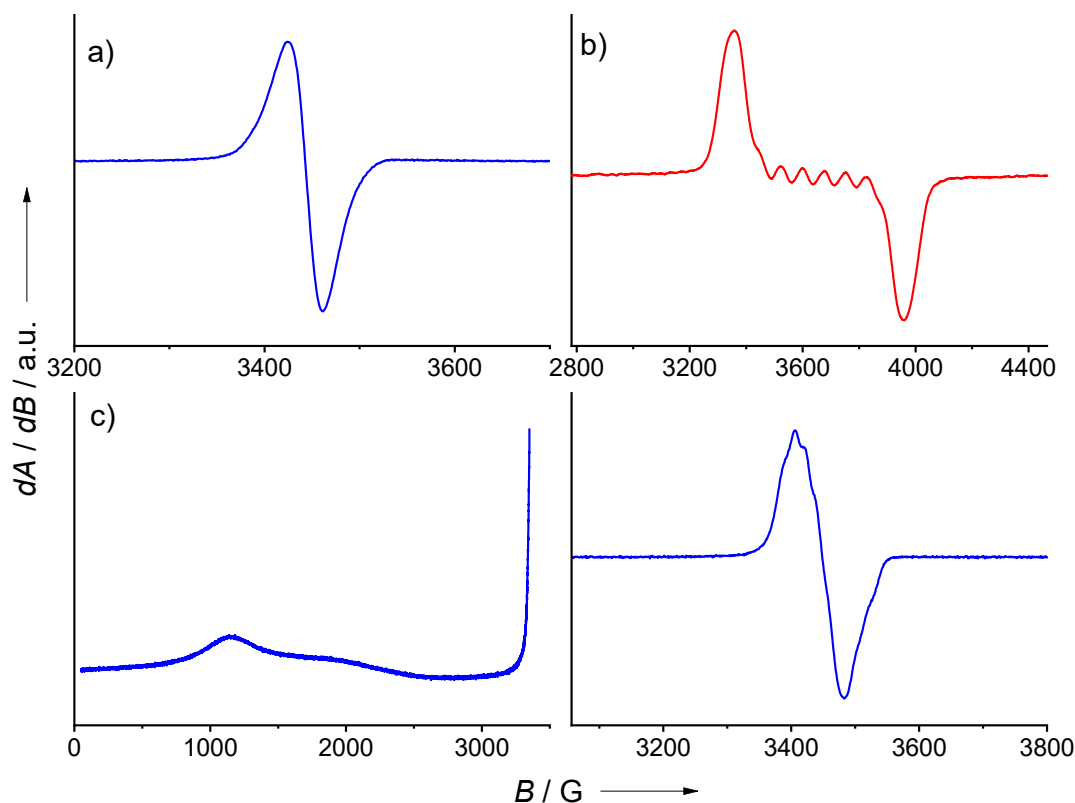


Abbildung 3.29: ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ bei 6 K (a), 293 K (b) und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ bei 6 K in Dichlormethan.

Dies konnte jedoch bisher nicht durch weitere Experimente verifiziert werden. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie die elektronischen Strukturen der Verbindungen.

Zur weiteren Untersuchung der magnetischen Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich im Festkörper wurden für die Verbindungen $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ SQUID-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Kurven, die den

temperaturabhängigen Verlauf des χT -Wertes in Abhängigkeit der Temperatur angeben, sind in Abbildung 3.30 dargestellt. Bei Raumtemperatur findet sich für $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ im Festkörper ein χT -Wert von $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, welcher in Richtung tieferer Temperaturen geringfügig auf $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 55 K ansteigt. Der gefundene Wert liegt folglich sehr nah an dem theoretischen Wert von $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, welcher auf Grundlage des Curieschen-Gesetzes für eine Verbindung mit einem ungepaarten Elektron zu erwarten ist. Das SQUID-Experiment bestätigt also die elektronische Struktur der Verbindung im Festkörper im Bereich von 2–300 K. Für $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ findet sich bei Raumtemperatur ein χT -Wert von $2.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, welcher mit abnehmender Temperatur auf einen Wert von $1.78 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 50 K abfällt. Unterhalb von 50 K ist ein dann ein drastischer Abfall auf $1.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K zu erkennen. Der bei Raumtemperatur gefundene Wert

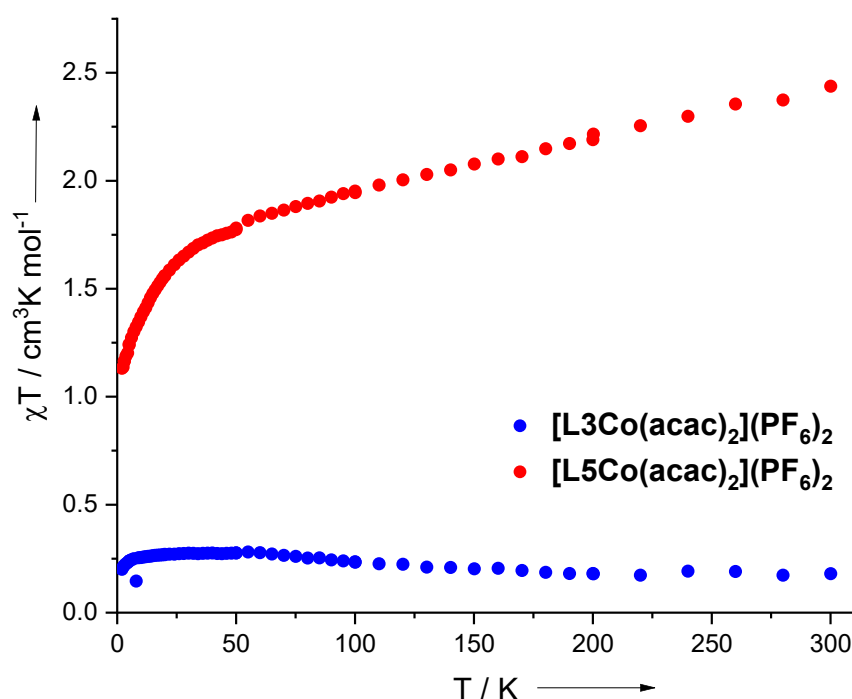


Abbildung 3.30: SQUID-Kurven der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ im Temperaturbereich von 2–300 K bei 50 mT.

liegt etwas höher als der nach der Spin-Only Formel zu erwartende Wert von $1.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für ein paramagnetisches Zentrum mit einem Spin von $S = 3/2$. Ursächlich hierfür, ist vermutlich ein signifikanter Spinbahnkopplungsbeitrag in dem oktaedrisch koordinierten Co^{II} -Komplex. Die starke Abnahme des χT -Werts unterhalb von 50 K ist charakteristisch für unsymmetrisch koordinierte oktaedrische Co^{II} -Komplexe und beruht auf der zunehmenden Besetzung des durch die Aufhebung der Entartung des $^4\text{T}_g$ -Grundzustandes entstehenden Dublett-Grundzustandes.^[150–152] Bei sehr tiefen Temperaturen verhält sich das Cobaltatom magnetisch betrachtet also wie ein $S = 1/2$ System. Die langsame Abnahme des χT -Wert bei Temperaturen deutlich oberhalb von 50 K

dagegen, könnte auf einen teilweisen valenztautomeren Umwandlungsprozess des Komplexes hin zum Dublett-Zustand hindeuten und damit die Ergebnisse der ESR-Messung unterstützen. Diese Vermutung konnte jedoch bisher nicht experimentell verifiziert werden. Insgesamt bestätigt die SQUID-Messung auch hier die Beschreibung des Komplexes als Co^{II} -Komplex mit dikationischem Bisguanidinliganden.

Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur der Verbindungen, sowie zur Abschätzung der energetischen Unterschiede der möglichen Valenztautomere, sowie des Einflusses des Lösungsmittels, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Strukturoptimierungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional in Kombination mit dem def2-TZVP-Basissatz durchgeführt. Die Lösungsmittelleffekte wurden mittels Single-Point-Rechnungen unter Verwendung des conductor-like screening models (COSMO) berücksichtigt. Tabelle 3.5 zeigt eine Übersicht der berechneten Energieunterschiede der zwei möglichen Redoxisomere der einfach oxidierten und zweifach oxidierten Spezies der Komplexe **[L3Co(acac)₂]** und **[L5Co(acac)₂]**. Für **[L4Co(acac)₂]** ist für beide Oxidationsstufen jeweils eine der beiden Rechnungen nicht konvergiert, daher kann hier kein Energieunterschied angegeben werden. Weiterhin muss angemerkt werden, dass für den

Monokation	$\Delta E(\text{Quintett} - \text{Singulett})$		$\Delta G(\text{Quintett} - \text{Singulett})$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$
[L3Co(acac)₂]⁺	-4	+5	-14	-8
[L5Co(acac)₂]⁺	-27	-23	-38	-34
Dikation	$\Delta E(\text{Quartett} - \text{Dublett})$		$\Delta G(\text{Quartett} - \text{Dublett})$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$
[L3Co(acac)₂]²⁺	+57	+85	+51	+79
[L5Co(acac)₂]²⁺	+10	-2	+4	-7

Tabelle 3.5: Berechnete ΔE - und ΔG -Werte (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (B3LYP/def2-TZVP mit COSMO) der Redoxisomere der einfach und zweifach oxidierten Spezies der Komplexe **[L3Co(acac)₂]** und **[L5Co(acac)₂]**.

Quartett-Zustand von **[L3Co(acac)₂]²⁺** die Rechnung nicht zu einem Co^{II} -Komplex mit diaktionischem Liganden, sondern zu einem *intermediate-spin* Co^{III} -Komplex mit monokationischem Liganden konvergiert ist. Dies zeigt bereits, dass die für **[L5Co(acac)₂](PF₆)₂** gefundene elektronische Struktur laut der quantenchemischen Rechnungen für **[L3Co(acac)₂]²⁺** energetisch deutlich ungünstiger ist. Für die monokationischen Komplexe zeigen die Rechnungen im Falle des Komplexes **[L3Co(acac)₂]⁺** nur einen sehr geringen Energieunterschied von $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zugunsten des chemisch nicht beobachteten Quintett-Zustandes. Unter Berücksichtigung des

Lösungsmiteleinflusses mit $\epsilon_r = 37.5$ ist dann der Singulett-Zustand um $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler. Für den monokatischen Komplex $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]^+$ mit dem Liganden **L5**, welcher ein deutlich geringeres Redoxpotential aufweist, ist der Quintett-Zustand sowohl mit $\epsilon_r = 1$ als auch mit $\epsilon_r = 37.5$ mit $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch signifikant bevorzugt. Die quantenchemischen Rechnungen beschreiben die Energien der Monokationen folglich nur unzureichend. Für die Dikationen dagegen, findet sich im Falle von $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]^{2+}$ deutliche Energieunterschiede von $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit $\epsilon_r = 1$ bzw. $\epsilon_r = 37.5$ zugunsten des beobachteten Dublett-Zustandes. Für den Komplex $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]^{2+}$, dagegen liegt dieser Zustand ohne Berücksichtigung des Lösungsmiteleffektes lediglich $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unterhalb des Quartett-Zustandes. Mit $\epsilon_r = 37.5$ ist der Quartett-Zustand dann sogar um $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als der Dublett-Zustand. Die quantenchemischen Rechnungen beschreiben die zweifach oxidierten Verbindungen also gut und unterstützen den beobachteten intramolekularen Elektronentransfer in Komplex $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]^{2+}$.

Um die Stärkung der Wasserstoffbrückenbindung im Quartett-Zustand von $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]^{2+}$ auch durch quantenchemische Rechnungen zu bestätigen, sind die erhaltenen Bindungslängen und ein Vergleich zu den aus der Festkörperstrukturanalyse erhaltenen Daten in Tabelle 3.6 dargestellt. Für den neutralen Komplex $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$

Komplex	Berechnete WBB 1 (N-O Abstand)	Berechnete WBB 2 (N-O Abstand)	Gemessene WBB 1 (N-O Abstand)	Gemessene WBB 2 (N-O Abstand)
$[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$	1.963 (2.905)	1.877 (2.835)	2.22(6) (3.032(9))	2.15(5) (2.961(7))
$[\text{L5Co(III)}(\text{acac})_2]^{2+}$	2.061 (2.952)	2.061 (2.952)	-	-
$[\text{L5Co(II)}(\text{acac})_2]^{2+}$	1.824 (2.788)	1.824 (2.788)	2.020(2) (2.760(2))	2.020(2) (2.762(2))

Tabelle 3.6: Berechnete und gemessenen Wasserstoffbrückenbindungs-längen (WBB) der neutralen und zweifach oxidierten Spezies des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ in Å.

liegen die berechneten Wasserstoffbrückenbindungs-längen um etwa 0.15 \AA unterhalb der experimentell bestimmten Abstände, jedoch in der erwarteten Größenordnung. Die genauer zu bestimmenden N-O-Abstände zeigen eine ähnliche Differenz. Für die zweifach oxidierte Spezies $[\text{L5Co(II)}(\text{acac})_2]^{2+}$ stimmen die berechneten N-O-Abstände sehr gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein. Die Wasserstoffbrückenbindungs-längen dagegen, zeigen ebenfalls eine signifikante Differenz von etwa 0.20 \AA . Insgesamt sind die berechneten Bindungs-längen analog zu den gemessenen Bindungs-längen in dem zweifach oxidierten Quartett-Zustand deutlich kürzer als in dem neutralen Komplex. Ein direkter Vergleich der berechneten Wasserstoffbrückenbindungs-längen des Quartett-Zustandes $[\text{L5Co(II)}(\text{acac})_2]^{2+}$ mit dem hypothetischen Doublett-Zustand $\text{L5Co(III)}(\text{acac})_2]^{2+}$ zeigt für letzteren deutlich

längere und damit schwächere Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind mit 2.061 Å etwa 0.24 Å länger als die entsprechenden Bindungen im Quartett-Zustand. Die jeweiligen N-O-Abstände verhalten sich analog. Folglich bestätigen die quantenchemischen Rechnungen die deutliche Stabilisierung des Quartett-Zustandes durch eine Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen.

Um die Stabilisierungsenergie durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung abzuschätzen, wurde die freie Enthalpie der hypothetischen Ligandenaustauschreaktion von **[L3Co(II)(acac)₂]²⁺** mit **L5** zu **[L5Co(II)(acac)₂]²⁺** und **L3** berechnet. Bei Raumtemperatur wurde ein Wert von $\Delta G = -76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten, was die erhebliche Stabilisierung des Quartett-Zustandes **[L5Co(II)(acac)₂]²⁺** durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bestätigt.

In Abbildung 3.31 ist eine Übersicht, der in diesem Kapitel untersuchten Redoxreaktionen oktaedrisch koordinierter Bisguanidincobaltacetylacetonatkomplexe und die elektronische Struktur der jeweiligen Verbindungen dargestellt. So findet für die drei synthetisierten Komplexe **[L3Co(acac)₂]**, **[L4Co(acac)₂]** und **[L5Co(acac)₂]** der erste Redoxschritt metallzentriert statt und es werden diamagnetische Co^{III}-Komplexe erhalten. Der zweite Reaktionsschritt läuft dann für die Komplexe **[L3Co(acac)₂]⁺** und **[L4Co(acac)₂]⁺** ligandenzentriert ab und es werden radikalische Co^{III}-Komplexe mit einfach oxidiertem Bisguanidinliganden erhalten. Im Falle des Komplexes **[L5Co(acac)₂]⁺** läuft im zweiten Oxidationsschritt ein redoxinduzierter intramolekularer Elektronentransfer aufgrund der Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen in der elektronischen Struktur mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden ab. Das Cobaltatom wird also formal reduziert und es wird ein paramagnetischer Co^{II}-Komplex mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden erhalten.

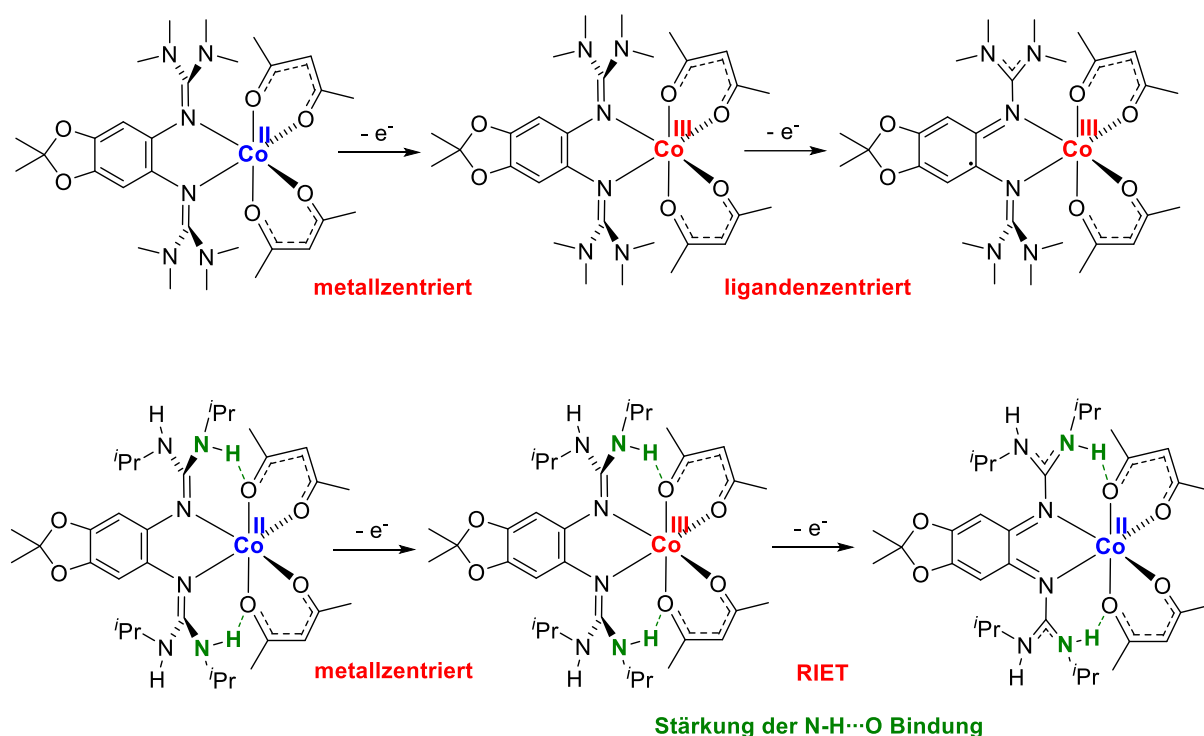


Abbildung 3.31: Gesamtübersicht der Oxidationsprozesse der Komplexe $[L3Co(acac)_2]$ und $[L5Co(acac)_2]$.^[153]

3.2.3 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch Dibenzoylmethanato-Liganden auf die Redoxchemie und die optischen Eigenschaften oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe

Um den Einfluss der Coliganden auf die Redoxchemie der Bisguanidincobaltkomplexe zu untersuchen, wurden analoge Komplexe durch Verwendung von Dibenzoylmethanato-Coliganden synthetisiert und das Redoxverhalten sowie die optischen Eigenschaften vergleichend untersucht. Hierfür wurde zunächst das Metallsalz $Co(dbm)_2 \cdot 2 H_2O$ durch Umsetzung von $CoCl_2$ mit zwei Äquivalenten Dibenzoylmethan in Methanol unter Verwendung von Natriumhydroxid als Base dargestellt. Die neutralen Komplexe $[L3Co(dbm)_2]$, $[L4Co(dbm)_2]$ und $[L5Co(dbm)_2]$ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Liganden mit einem Äquivalent des Cobaltsalzes in Dichlormethan in Ausbeuten von 84–90% als dunkelbraune Feststoffe erhalten. In Abbildung 3.32 ist die Festkörperstruktur von $[L3Co(dbm)_2]$ dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die Koordination analog zu den acac-Komplexen vorliegt. Das Cobaltatom ist oktaedrisch koordiniert und liegt innerhalb der aromatischen Ebene des Bisguanidinliganden. Vergleicht man die erhaltenen Bindungslängen des Komplexes mit dem acac-Komplex $[L3Co(acac)_2]$ finden sich ähnliche Werte. Der C1-C2-Abstand liegt mit 1.415(5) Å im selben Bereich wie

der gefundene Abstand von 1.411(5) Å für den acac-Komplex. Auch die durchschnittlichen Co-N-Bindungsabstände sind mit 2.136(3) Å nur geringfügig kürzer als die 2.142(2) Å im Komplex **[L3Co(acac)₂]**. Folglich handelt es sich bei den drei synthetisierten dbm-Cobaltkomplexen ebenfalls um paramagnetische Co^{II}-Komplexe mit neutralem Bisguanidinliganden.

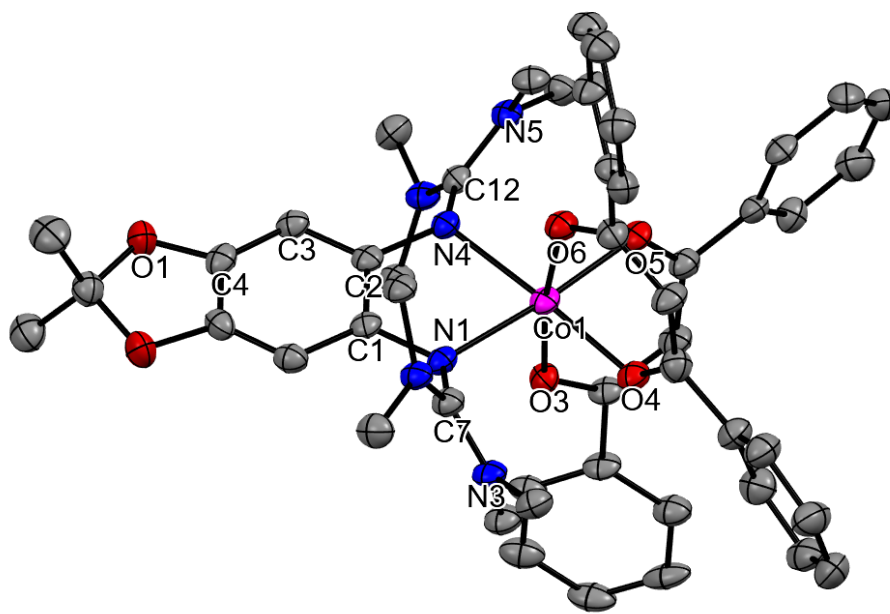


Abbildung 3.32: Festkörperstruktur von **[L3Co(dbm)₂]**. Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-C2 1.415(5), C2-C3 1.417(3), C3-C4 1.368(6), C4-O1 1.383(5), C1-N1 1.415(5), C2-N4 1.417(5), N1-C7 1.324(5), N4-C12 1.322(5), C7-N3 1.347(5), C12-N5 1.363(5), N1-Co1 2.123(3), N4-Co1 2.148(3), Co1-O3 2.080(2), Co1-O4 2.068(3), Co1-O5 2.069(3), Co1-O6 2.067(3).

Um den Einfluss der Phenylgruppen auf die optischen Eigenschaften des Komplexes zu untersuchen, wurden UV-vis-Spektren der drei neutralen Komplexe in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.33 dargestellt. Zum Vergleich ist ebenfalls das UV-vis-Spektrum des Komplexes **[L3Co(acac)₂]** abgebildet. Übereinstimmend mit den neutralen acac-Komplexen finden sich auch für die dbm-Komplexe zwei Absorptionsbanden. Die höherenergetische findet sich bei ähnlichen Wellenlängen, die niederenergetische zeigt dagegen eine deutliche hypsochrome Verschiebung. So findet sich diese im Komplex **[L3Co(acac)₂]** bei $\lambda = 295$ nm und ist im entsprechenden Komplex **[L3Co(dbm)₂]** zu $\lambda = 353$ nm verschoben. Eine analoge Verschiebung zeigt sich auch für die anderen dbm-Komplexe. Folglich lässt sich die Bande auf eine Absorption der dbm-Coliganden zurückführen. Durch die Aufweitung des aromatischen Systems in den dbm-Coliganden im Vergleich zu den acac-Coliganden verschiebt sich die Absorption zu geringeren Energien und damit in den langwelligeren Bereich. Dies erklärt weiterhin die unterschiedliche

Farbigkeit der beiden Komplexklassen. Die erhaltenen UV-vis-Spektren bestätigen also die Formulierung der Verbindungen als Co^{II} -Komplexe in Lösung.

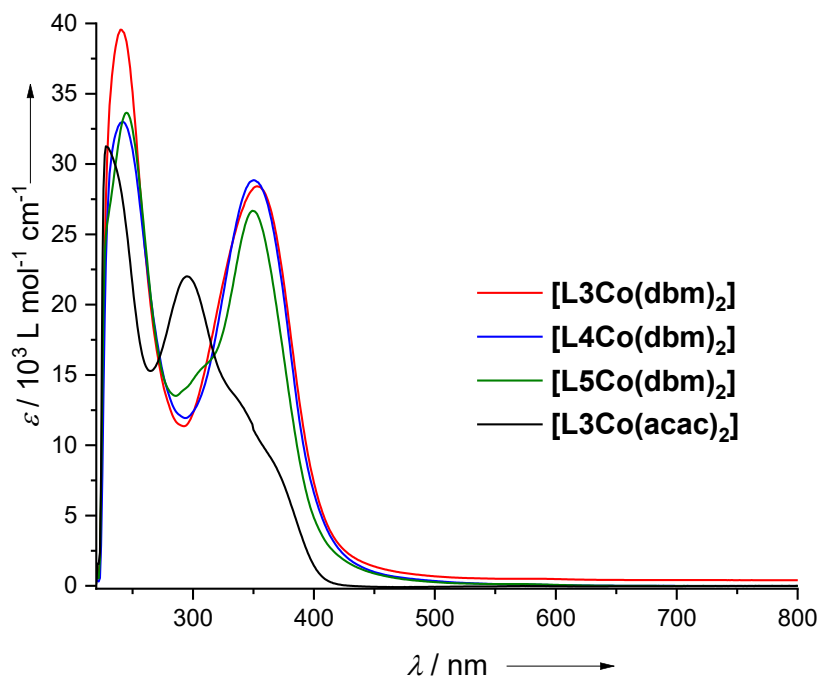


Abbildung 3.33: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]$, $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$ und $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$ in Dichlormethan.

Um den Einfluss der Coligandensubstitution auf die Redoxpotentiale der Verbindungen zu untersuchen, wurden für die drei Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$ Cyclovoltammogramme in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.34 dargestellt. Vergleichbar mit den Spektren der acac -Komplexe lassen sich für alle drei Komplexe jeweils drei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte beobachten. Vergleicht man die Redoxpotentiale der Komplexe (Tabelle 3.7) mit den entsprechenden Redoxpotentialen der acac -Komplexe (Tabelle 3.3) wird deutlich, dass die Substitution der Coliganden nur einen marginalen Einfluss auf die Redoxpotentiale der Komplexe hat. So finden sich für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$ nahezu identische Redoxpotentiale der drei Redoxschritte wie für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$. Für den Komplex $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]$ liegt der zweite Redoxschritt bei einem geringfügig höheren Potential von -0.10 V (-0.21 V für $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$). Dies könnte in einer strukturellen Verzerrung des Komplexes aufgrund des höheren sterischen Anspruchs der Phenylgruppen begründet sein. Entsprechend ist auch der dritte Redoxschritt im Vergleich zur acac -Verbindung zu höheren Potentialen verschoben. Für den Komplex $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$ lässt sich ausschließlich im dritten Redoxschritt ein anderes Potential verzeichnen. Dieses liegt mit 0.30 V signifikant höher als im entsprechenden acac -Komplex (0.11 V). Ursächlich hierfür könnte ebenfalls eine sterische Wechselwirkung der Guanidinosubstituenten mit den Phenylgruppen der Coliganden in der dreifach oxidierten Spezies sein. Da jedoch weder für die acac -Komplexe noch für die dbm -Komplexe eine

dreifach oxidierte Spezies isoliert werden konnte, lässt sich dies nicht verifizieren. Insgesamt lassen die CV-Experimente darauf schließen, dass die dbm-Komplexe das gleiche Redoxverhalten aufweisen, wie die entsprechenden acac-Komplexe.

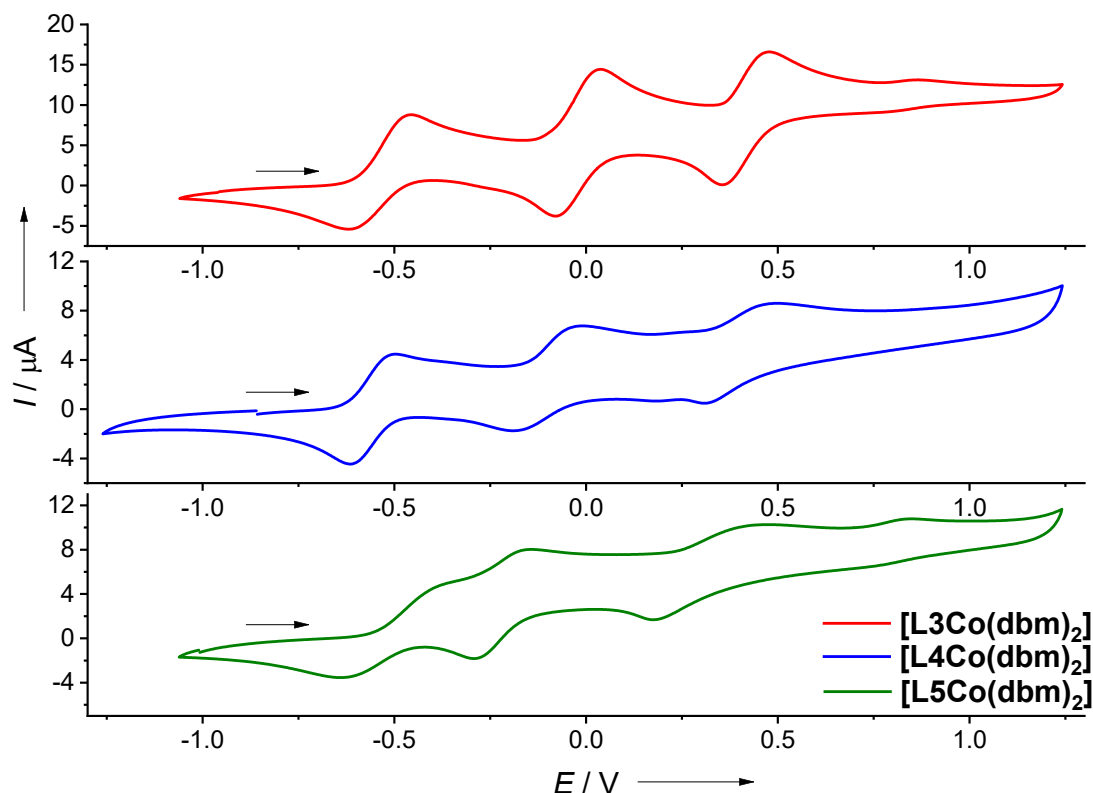


Abbildung 3.34: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$ in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{nBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

	$[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$	$[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]$	$[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$
$E_{1/2(1)} (E_{\text{ox}})$	-0.54 (-0.46)	-0.56 (-0.51)	-0.52 (-0.40)
$E_{1/2(2)} (E_{\text{ox}})$	-0.02 (0.03)	-0.10 (-0.02)	-0.22 (-0.16)
$E_{1/2(3)} (E_{\text{ox}})$	0.42 (0.47)	0.40 (0.49)	0.30 (0.42)

Tabelle 3.7: Redoxpotentiale der Verbindungen $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$ in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Um diese Vermutung chemisch zu verifizieren, wurden die neutralen Komplexe sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat umgesetzt, um die entsprechenden monokationischen und diaktionischen Spezies zu erhalten. In Abbildung 3.35 sind die UV-vis-Spektren der monokationischen Verbindungen in Dichlormethan dargestellt. Die Spektren der drei Komplexe zeigen jeweils zwei starke Absorptionsbanden im UV-Bereich. Die Bande höchster Energie liegt bei allen Komplexen im Bereich von 230–235 nm. Die Absorptionsmaxima der zweiten Banden dagegen, liegen für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ bei $\lambda = 291 \text{ nm}$, für $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ jedoch bei $\lambda = 355 \text{ nm}$. Weiterhin findet sich für letzteren Komplex auch eine schwache Bande im

sichtbaren Bereich bei $\lambda = 471$ nm, sowie eine sehr schwache, breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 655$ nm. Letztere könnten sowohl auf eine Verunreinigung durch ein radikalisches Nebenprodukt als auch auf einen intramolekularen Elektronentransfer in dem Komplex hindeuten. Da der Ligand **L4** den stärksten

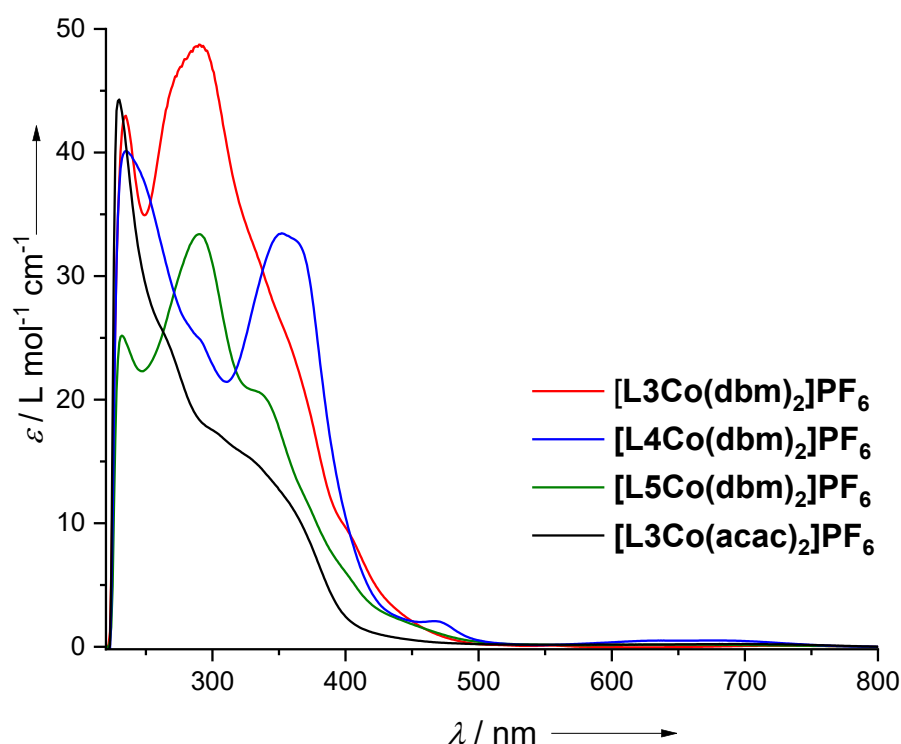


Abbildung 3.35: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$ in Dichlormethan.

Elektronendonator darstellt, sollte eine mögliche Redoxisomerie vorzugsweise in dem Komplex $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ zu beobachten sein. Gegen das Vorliegen des Co^{II} -Redoxisomers spricht sowohl die Cobaltoxidation im Cyclovoltammogramm, als auch das Ausbleiben eines ESR-Signals. Insgesamt bestätigen die UV-vis-Spektren für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ die Beschreibung als diamagnetische Co^{III} -Komplexe. Für den Komplex $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ kann eine elektronische Struktur mit Co^{II} und oxidiertem radikalischem Liganden in Dichlormethanolösung nicht ausgeschlossen werden.

Die Festkörperstruktur des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$ ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Betrachtet man die erhaltenen Bindungslängen bestätigt sich die Vermutung einer metallzentrierten Oxidation. Die durchschnittlichen N-Co-Bindungslängen sind von 2.136(3) Å im neutralen Komplex $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$ auf durchschnittlich 1.955(2) Å deutlich verkürzt. Gleichzeitig zeigt die C1-C2-Bindungslänge nur eine geringfügige Verkürzung von 1.415(5) Å auf 1.396(4) Å, was den Erhalt des aromatischen Systems bestätigt. Analog zum neutralen Komplex, liegt das Cobaltatom auch im oxidierten Komplex innerhalb der

aromatischen Ebene. Folglich bestätigt die gefundene Struktur die Beschreibung der einfach oxidierten Komplexe als diamagnetische Co^{III} -Komplexe.

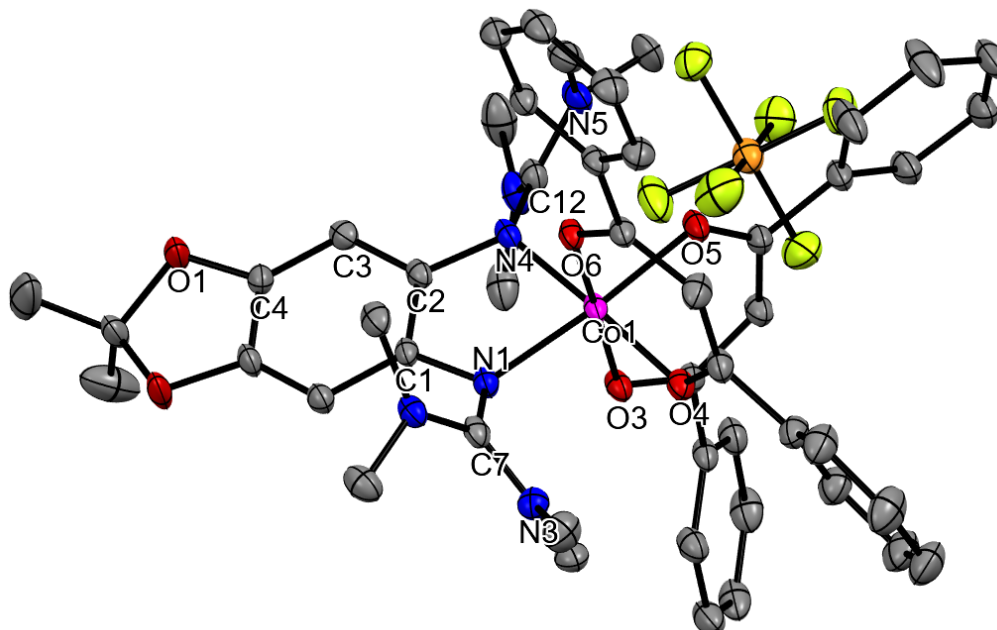


Abbildung 3.36: Festkörperstruktur von $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$. Wasserstoffatome und cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-C2 1.396(4), C2-C3 1.410(4), C3-C4 1.370(4), C4-O1 1.379(3), C1-N1 1.407(3), C2-N4 1.409(3), N1-C7 1.338(4), N4-C12 1.345(4), C7-N3 1.338(4), C12-N5 1.340(4), N1-Co1 1.961(2), N4-Co1 1.955(2), Co1-O3 1.899(2), Co1-O4 1.884(2), Co1-O5 1.901(2), Co1-O6 1.901(2).

Eine zweifache Oxidation der Verbindungen wurde durch Umsetzung der neutralen Komplexe mit zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat realisiert. Im Falle der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ handelt es sich, analog zu den acac-Komplexen um intensiv gefärbte violette Feststoffe. Bei dem Komplex $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ dagegen, handelt sich um eine dunkelgelb gefärbte Verbindung. Ob in Einklang mit den acac-Komplexen in diesem Komplex ebenfalls ein RIET-Prozess beobachtet werden kann, lässt sich beurteilen, indem man die in Dichlormethan aufgenommenen UV-Vis-Spektren der drei zweifach oxidierten Komplexe betrachtet und vergleicht. Diese sind in Abbildung 3.37 dargestellt. Ein Vergleich zu den Spektren der zweifach oxidierten acac-Komplexen (Abb. 3.28) zeigt eine hohe Übereinstimmung der Banden, speziell im sichtbaren Bereich. So finden sich für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ Banden mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 559 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 506 \text{ nm}$ und bestätigen die Formulierung der Komplexe als Co^{III} -Komplexe mit radikalischen Liganden. Für den Komplex $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ findet sich wie auch im UV-Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ eine Bande bei $\lambda = 456 \text{ nm}$, welche charakteristisch für den zweifach oxidierten Liganden ist, sowie eine intensive Bande bei $\lambda = 341 \text{ nm}$, welche in einem ähnlichen Wellenlängenbereich liegt, wie die Bande des

neutralen Co^{II} -Komplexes. Das UV-vis-Spektrum bestätigt also auch für $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ eine elektronische Struktur mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden und Co^{II} -Redoxzustand.

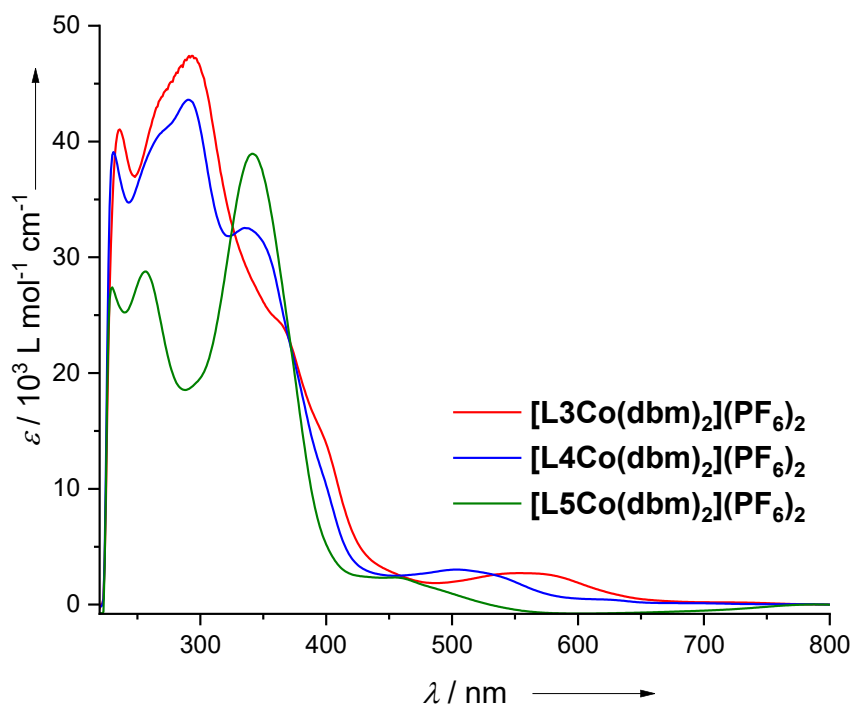


Abbildung 3.37: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2](\text{PF}_6)_2$ in Dichlormethan.

Insgesamt hat die Substitution der acac-Coliganden durch dbm-Coliganden nur einen unwesentlichen Einfluss auf das Redoxverhalten der Bisguanidinkomplexe. Mit Ausnahme der Verbindung $[\text{L4Co}(\text{dbm})_2]\text{PF}_6$, konnte für alle Komplexe, in den drei isolierbaren Oxidationsstufen, eine zu den acac-Komplexen analoge elektronische Struktur zweifelsfrei nachgewiesen werden. Folglich lässt sich die Redoxchemie der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$ übereinstimmend zusammenfassen (Abb. 3.38). Die Substitution hat jedoch einen signifikanten Einfluss auf die Photochemie. So führt die Erweiterung des aromatischen Systems der Coliganden zu einer deutlich breiteren Absorption im UV-Bereich. Die Komplexe könnten also Anwendung in der Photochemie finden. Experimente zu UV-induzierten Elektronentransferreaktionen sollten sich hier besonders anbieten.^[154–155]

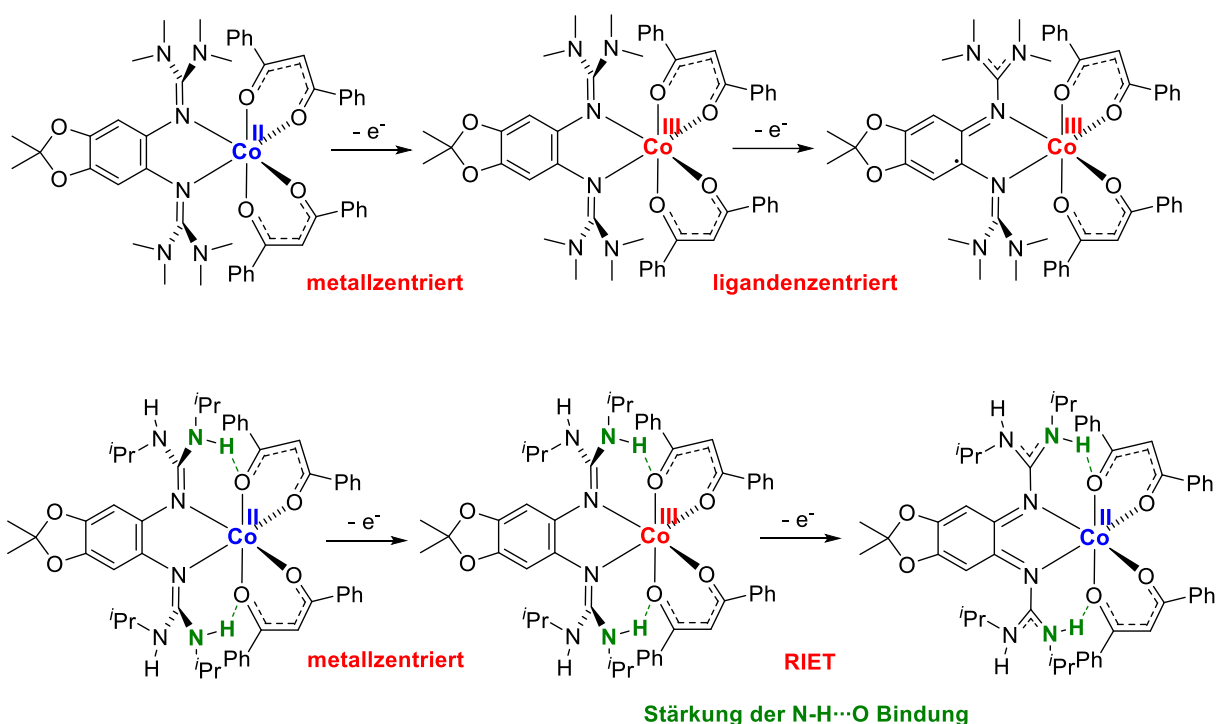


Abbildung 3.38: Gesamtübersicht der Oxidationsprozesse der Komplexe $[L3Co(dbm)_2]$ und $[L5Co(dbm)_2]$.

3.2.4 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch Hexafluoroacetylacetonatoliganden auf die Redoxchemie und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe

Um einen cobaltzentrierten Redoxschritt energetisch zu benachteiligen und eine ligandenzentrierte Oxidation zu priorisieren, wurde die Lewis-Acidität der Coliganden mittels Substitution durch Hexafluoroacetylacetonatoliganden (hfacac) herabgesetzt. Das Redoxpotential der Oxidation $Co^{II} \rightarrow Co^{III}$ sollte dann oberhalb der Redoxpotentiale der Bisguanidinliganden liegen und eine 1-Elektronenoxidation der neutralen Komplexe zu Co^{II} -Komplexen mit radikalischem Bisguanidinliganden führen.

Zur Darstellung der neutralen Komplexe wurden die freien Liganden **L3**, **L4** und **L5** mit einem Äquivalent $Co(hfacac)_2 \cdot H_2O$ bei Raumtemperatur in Dichlormethan umgesetzt. Die oktaedrisch koordinierten Komplexe $[L3Co(hfacac)_2]$, $[L4Co(hfacac)_2]$ und $[L5Co(hfacac)_2]$ konnten als rote Feststoffe in Ausbeuten zwischen 92% und 97% erhalten werden. In Abbildung 3.39 sind die Festkörperstrukturen der drei Komplexe dargestellt. Ein Vergleich der erhaltenen Koordinationsgeometrien der Komplexe mit den entsprechenden acac-Komplexen zeigt ein analoges Bild. So befinden sich für die Komplexe $[L3Co(hfacac)_2]$ und $[L4Co(hfacac)_2]$ die Co-Atome nahezu auf Höhe der aromatischen Ebene, für

[L5Co(hfacac)₂] zeigt sich jedoch eine deutliche Verschiebung aus der Ebene. Begründen lässt sich dies durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Funktionen der Bisguanidinliganden und den Sauerstoff-Atomen der hfacac-Coliganden, sowie dem höheren sterischen Anspruch der Guanidinogruppen des Liganden. Eine

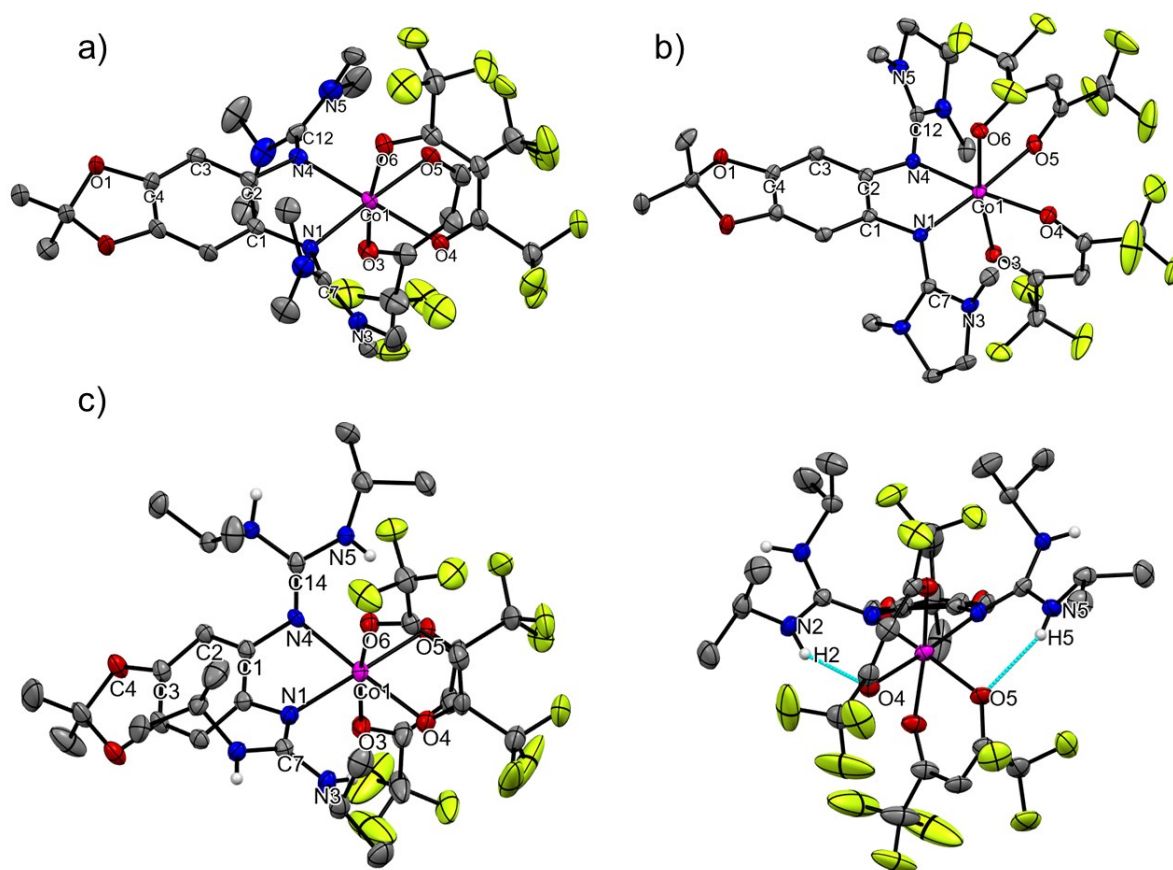


Abbildung 3.39: Festkörperstrukturen von **[L3Co(hfacac)₂]** (a), **[L4Co(hfacac)₂]** (b) und **[L5Co(hfacac)₂]** (c). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L3Co(hfacac)₂]**: C1-C2 1.399(6), C2-C3 1.408(7), C3-C4 1.371(2), C4-O1 1.383(6), C1-N1 1.418(6), C2-N4 1.424(6), N1-C7 1.335(6), N4-C12 1.327(6), C7-N3 1.378(7), C12-N5 1.372(7), N1-Co1 2.061 (4), N4-Co1 2.093(4), Co1-O3 2.089(4), Co1-O4 2.119(3), Co1-O5 2.096(3), Co1-O6 2.090(4). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L4Co(hfacac)₂]**: C1-C2 1.408(2), C2-C3 1.412(2), C3-C4 1.373(2), C4-O1 1.381(2), C1-N1 1.422(2), C2-N4 1.415(2), N1-C7 1.318(2), N4-C12 1.325(2), C7-N3 1.362(2), N1-Co1 2.116 (2), N4-Co1 2.076(2), Co1-O3 2.079(2), Co1-O4 2.085(2), Co1-O5 2.114(2), Co1-O6 2.091(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L5Co(hfacac)₂]**: C1-C2 1.400(5), C2-C3 1.403(5), C3-C4 1.367(5), C4-O1 1.385(4), C1-N1 1.411(4), C2-N4 1.416(4), N1-C7 1.319(4), N4-C14 1.313(4), C7-N2 1.347(4), C14-N5 1.364(4), N1-Co1 2.088(3), N4-Co1 2.076(3), Co1-O3 2.097(2), Co1-O4 2.124(2), Co1-O5 2.103(2), Co1-O6 2.082(2), N2-O4 3.030(4), H2-O4 2.33(5), N5-O5 2.951(4) H5-O5 2.22(4).

Betrachtung der gefundenen Bindungslängen der Festkörperstrukturen zeigt auch für diese Komplexklasse das Vorliegen der neutralen Liganden. So finden sich für die drei Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]**, **[L4Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]** C1-C2-Bindungslängen von 1.399(6) Å, 1.408(2) Å und 1.400(5) Å, welche den Erhalt der Aromatizität nach der Komplexierung bestätigen. Die durchschnittlichen N-Co-Bindungslängen sind mit 2.077(4) Å, 2.096(2) Å und 2.082(3) Å deutlich kürzer als die gefunden Bindungslängen der entsprechenden acac-Komplexe, was sich durch die geringere Elektronendichte am Co-

Atom durch den Einsatz der schwächeren Lewis-Säure Hexafluoroacetylacetonat erklären lässt. Die Beschreibung als *high-spin* Co^{II}-Komplexe wurde durch Evans-NMR-Experimente bestätigt.^[146–147] Folglich handelt es sich bei den drei Komplexen ebenfalls um neutral geladene paramagnetische Co^{II}-Komplexe.

Eine Betrachtung der UV-vis-Spektren der neutralen Komplexe gemessen in Dichlormethan (Abb. 3.40) zeigt, dass die Einführung der hfacac-Coliganden nur einen geringfügigen Einfluss auf die Absorptionsbanden der Verbindungen hat. So verschieben sich lediglich die Absorptionsmaxima der niederenergetischen Banden zu etwas höheren Wellenlängen. Die Verschiebung beträgt hierbei etwa 10–15 nm. Folglich hat die Präsenz der Fluoratome nur einen geringfügigen Einfluss auf die Aromatizität der Coliganden. Der negative induktive Effekt und der positive mesomere Effekt der Fluorsubstituenten gleichen sich folglich annähernd aus. Die hohe Übereinstimmung der UV-vis-Spektren der beiden Komplexklassen bestätigt ebenfalls die äquivalente elektronische Struktur der Verbindungen in Lösung.

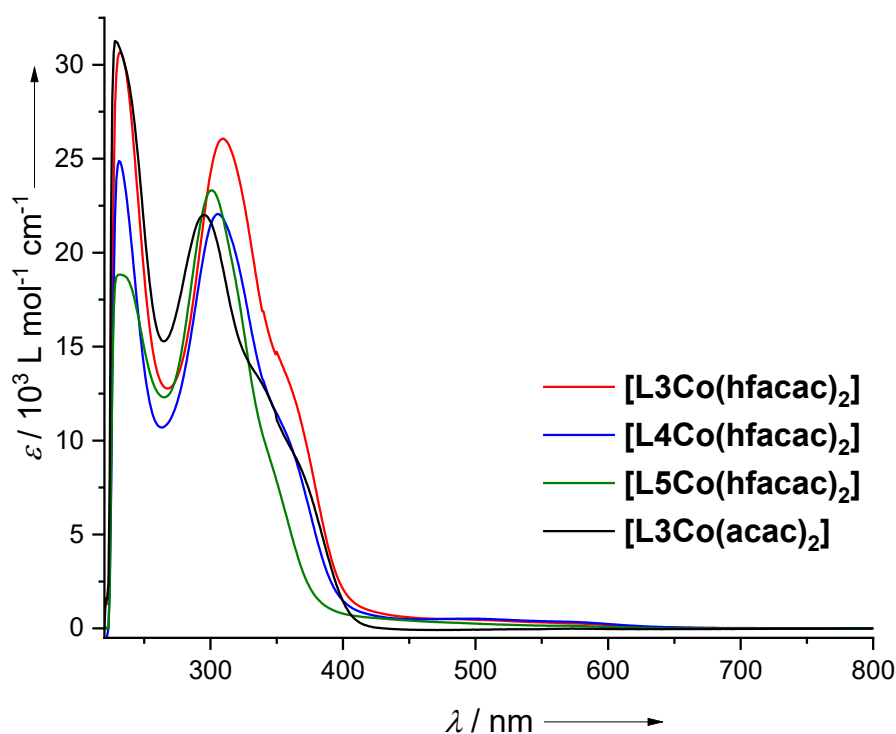


Abbildung 3.40: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]**, **[L4Co(hfacac)₂]**, **[L5Co(hfacac)₂]** und **[L3Co(acac)₂]** in Dichlormethan.

Um den Einfluss der Substitution der Coliganden auf das Redoxverhalten der Komplexe zu untersuchen, wurden für die drei Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]**, **[L4Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]** Cyclovoltammogramme in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.41 dargestellt. Im Gegensatz zu den Cyclovoltammogrammen der acac- und dbm-Cobaltkomplexe finden sich für die hfacac-Komplexe nur noch zwei reversible Redoxereignisse. Die ersten Redoxpotentiale liegen bei -0.20 V für das Redoxpaar **[L3Co(hfacac)₂]⁺/ [L3Co(hfacac)₂]⁰**, bei -0.36 V für das Redoxpaar **[L4Co(hfacac)₂]⁺/**

$[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]^0$ und bei -0.37 V für das Redoxpaar $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]^+ / [\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]^0$. Die Potentiale liegen also deutlich höher als die der entsprechenden acac-Komplexe. Ebenfalls scheinen die Redoxpotentiale von den Potentialen der freien Liganden anzuhängen. Die Differenz der ersten Redoxpotentiale zwischen den Komplexen

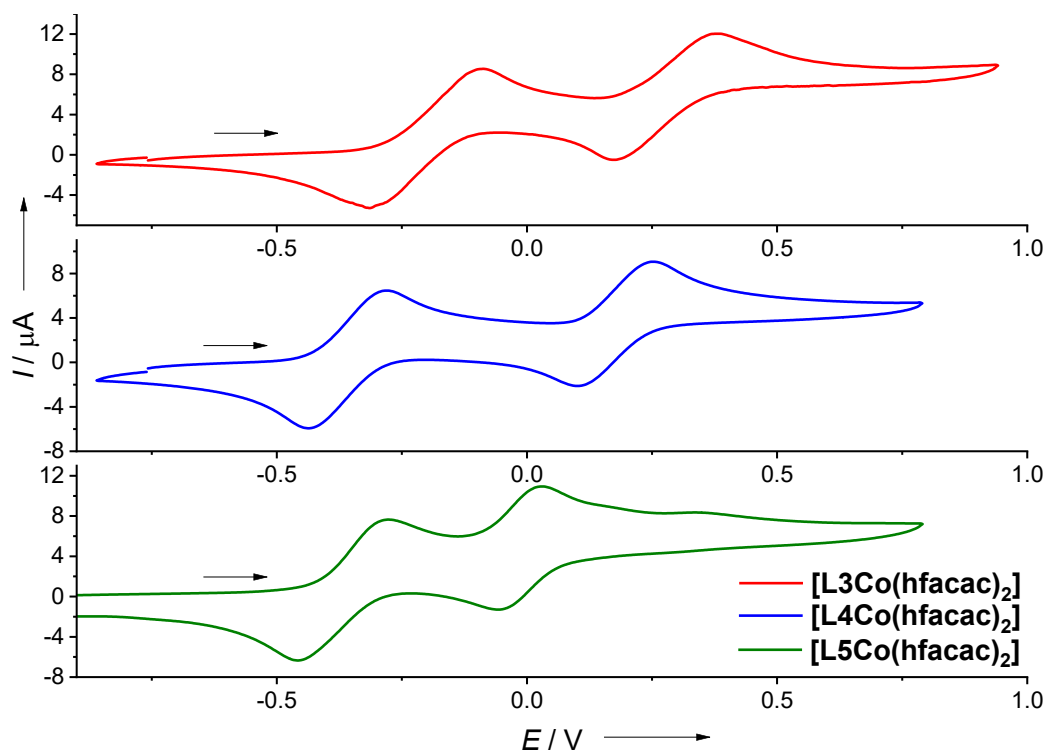


Abbildung 3.41: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]$ in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, $0.1 \text{ M N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

	$[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]$	$[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]$	$[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]$
$E_{1/2}(1) (E_{\text{ox}})$	$-0.20 (-0.09)$	$-0.36 (-0.28)$	$-0.37 (-0.28)$
$E_{1/2}(2) (E_{\text{ox}})$	$0.27 (0.37)$	$0.18 (0.25)$	$-0.01 (0.03)$

Tabelle 3.8: Redoxpotentiale der Verbindungen $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]$ in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

$[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]$ und $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]$ beträgt $\Delta E = 0.16 \text{ V}$ und liegt damit im Bereich der Differenz der Redoxpotentiale der freien Liganden ($\Delta E = 0.21 \text{ V}$). Folglich passt auch das Redoxpotential von $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]$ in die Reihe, da der freie Ligand **L5** eine Oxidationsbande bei ähnlichen Potentialen wie Ligand **L4** zeigt. Im Gegensatz zu den acac- und dbm-Cobaltkomplexen ist die erste Oxidation der hfacac-Komplexe also ligandenziert und es werden paramagnetische Co^{II} -Komplexe mit radikalischen Bisguanidinliganden erhalten. Die Redoxpotentiale der zweiten Oxidation liegen bei 0.27 V für das Redoxpaar $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]^{2+} / [\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]^+$, bei 0.18 V für das Redoxpaar $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]^{2+} / [\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]^+$ und -0.01 V für das Redoxpaar $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]^{2+} / [\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]^+$. Diese Redoxpotentiale liegen somit deutlich höher als die Redoxpotentiale des zweiten

Redoxereignisses der freien Liganden sowie der Redoxpotentiale der entsprechenden acac-Komplexe. Der zweite Redoxschritt lässt sich also vermutlich ebenfalls einer ligandenzentrierten Oxidation zuordnen. Im Potentialfenster des Lösungsmittels Dichlormethan lässt sich folglich keine cobaltzentrierte Oxidation beobachten. Die $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ Oxidation wird also durch den Einsatz von hfacac-Coliganden im Vergleich zur ligandenzentrierten Oxidation energetisch deutlich benachteiligt. Ein solcher Einfluss auf das Potential der $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ Oxidation, durch Variation der Liganden, konnte auch schon in anderen Systemen beobachtet werden.^[156–157]

Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur der neutralen Komplexe wurden ESR-Spektren dieser in gefrorener Dichlormethanlösung bei 6 K aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.42 dargestellt. Das Spektrum der Verbindung **[L3Co(hfacac)₂]** ähnelt auf dem ersten Blick dem Spektrum der Verbindung **[L3Co(acac)₂]**. Die erhaltenen Werte von $g'_{\perp} = 7.10$ und $g'_{\parallel} = 2.41$ ergeben einen effektiven g-Wert von $g_{\text{eff}} = 3.89$, welcher nahezu exakt mit dem gefundenen Wert des acac-Komplexes übereinstimmt. Betrachtet man jedoch die aufgelöste Hyperfeinkopplung im g'_{\perp} -Bereich, wird ein deutlich komplexeres Hyperfeinkopplungsmuster deutlich, in welchem keine Kopplungskonstante mehr eindeutig bestimmt werden kann. Ursächlich hierfür ist vermutlich die, zusätzlich zum ^{59}Co -Kern ($I = 7/2$) stattfindende Kopplung zu den ^{19}F -Kernen ($I = 1/2$), wodurch die acht Linien aus der ^{59}Co -Kopplung in eine Vielzahl weiterer Linien aufgespalten werden. Unterstützt wird diese Vermutung durch quantenchemische Rechnungen, welche eine signifikante Spinpopulation auf den Coliganden für alle Komplexe vorhersagen. Zusätzlich wären außerdem Kopplungen zu den ^{14}N - ($I = 1$) und ^1H -Kernen ($I = 1/2$) möglich. Für den Komplex **[L4Co(hfacac)₂]** beobachtet man eine deutlich stärkere Ausprägung der Anisotropie des g-Wertes, was durch eine Aufspaltung von diesem in alle drei Raumrichtungen deutlich wird. So finden sich drei g-Werte mit $g_x = 6.81$, $g_y = 2.93$ und $g_z = 1.91$, welche einen effektiven Wert von $g_{\text{eff}} = 3.88$ ergeben. Diese starke Anisotropie könnte auf eine strukturelle Verzerrung des Komplexes in Lösung, aufgrund der Rigidität der Guanidinosubstituenten und einer damit verbundenen Repulsion zu den hfacac-Coliganden hindeuten. Die Hyperfeinkopplung zum ^{59}Co -Kern ($I = 7/2$) ist in dieser Verbindung deutlich ausgeprägter als die Kopplung zu anderen Atomkernen. So lässt sich sowohl im g_x -Bereich als auch im g_y -Bereich eine Feinstrukturaufspaltung in acht Linien mit einer Kopplungskonstante von $A = 79$ G verzeichnen. Im letzteren Bereich sind jedoch nur sechs Linien eindeutig aufgelöst. Die Kopplungskonstante ist folglich etwas kleiner, als die für den Komplex **[L4Co(acac)₂]** beobachtete von $A = 95$ G. Analog zum Komplex **[L3Co(hfacac)₂]** lässt sich auch hier eine weitere Kopplung, vermutlich zu den ^{19}F -Kernen der hfacac-Coliganden, beobachten. Für den Komplex **[L5Co(hfacac)₂]** zeichnet sich, ähnlich wie für

den Komplex **[L3Co(hfacac)₂]**, eine Anisotropie des g-Faktors in zwei Raumrichtungen mit g-Werten von $g'_{\perp} = 6.33$ und $g'_{\parallel} = 2.79$ ab. Der erhaltene effektive g-Wert von $g_{\text{eff}} = 3.97$ liegt somit ebenfalls im Bereich der für die neutralen Co^{II}-Komplexe gefundenen Werte. Deutlich wird im Spektrum dieser Verbindung die ungewöhnlich starke Hyperfeinkopplung zum

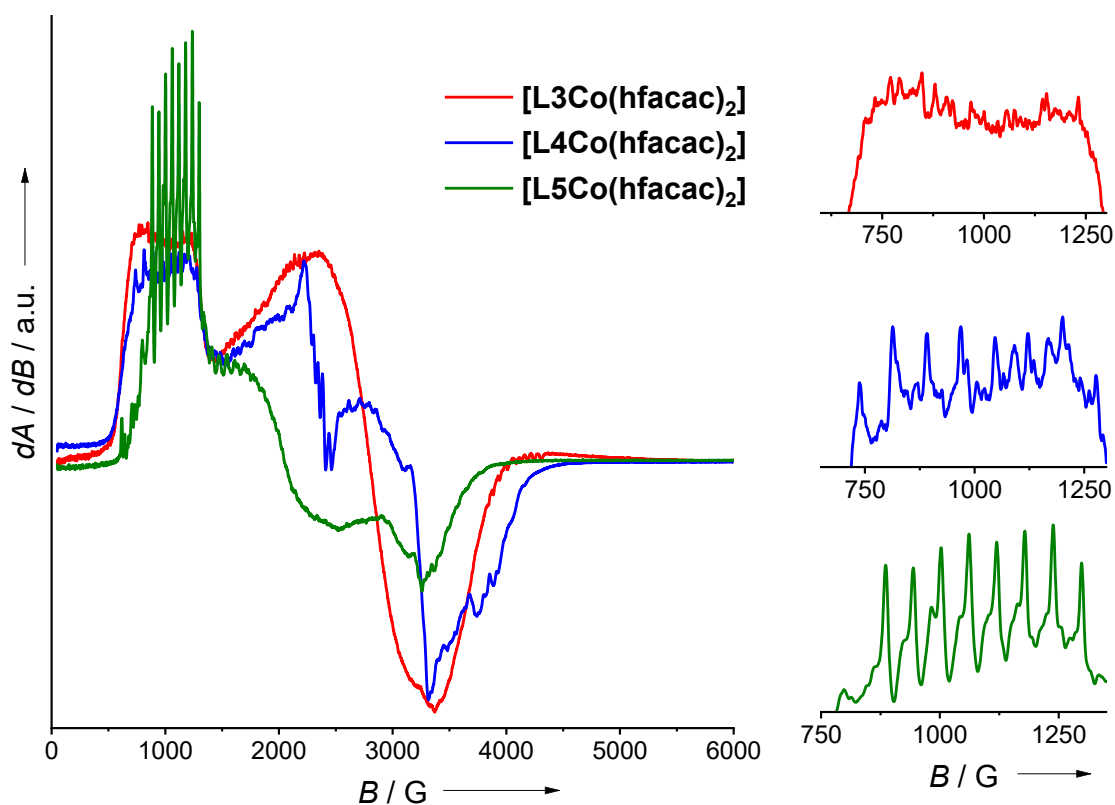


Abbildung 3.42: ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]**, **[L4Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]** in Dichlormethan bei 6 K.^[158]

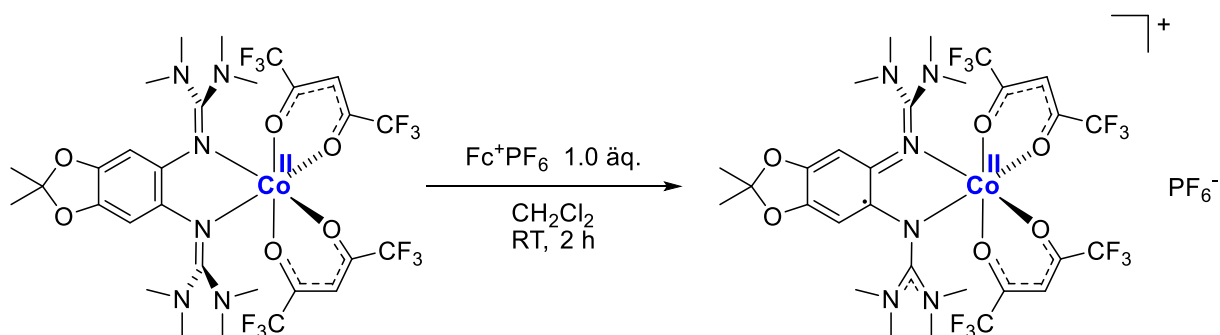
	[L3Co(hfacac)₂]	[L4Co(hfacac)₂]	[L5Co(hfacac)₂]
g'_{\perp}	7.10	$g_x = 6.81$	6.33
g'_{\parallel}	2.41	$g_y = 2.93, g_z = 1.91$	2.79
g_{eff}	3.89	3.88	3.97
A	-	79	60

Tabelle 3.9: g'_{\perp} , g'_{\parallel} - und g_{eff} -Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten A (in G) der Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]**, **[L4Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]** erhalten aus ESR-Messungen in Dichlormethan bei 6 K.

⁵⁹Co-Kern ($I = 7/2$) und der damit verbundenen Ausbildung von acht intensiven Linien mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A = 60$ G. Analog zu dem Komplex **[L5Co(acac)₂]** ist auch hier die Hyperfeinkopplungskonstante deutlich kleiner als die der anderen Komplexe. Dies und die starke Hyperfeinkopplung ist vermutlich in einer Verzerrung der Struktur durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begründet, was bereits durch die Festkörperstruktur impliziert wird. Eine Repulsion zwischen den Guanidinosubstituenten und den hfacac-Coliganden könnte diese Verzerrung noch weiter verstärken. Analog zu den

anderen hfacac-Komplexen sieht man auch hier eine weitere Aufspaltung der Linien aufgrund der Kopplung zu anderen Kernen, jedoch in deutlich geringerem Maße. Insgesamt bestätigen die ESR-Spektren die Formulierung der Komplexe, übereinstimmend mit den acac-Komplexen, als *high-spin* Co^{II}-Komplexe.

Zur Darstellung der monokationischen Komplexe wurden die neutralen Komplexe mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat in Dichlormethan umgesetzt (Schema 3.8). Die Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]PF₆**, **[L4Co(hfacac)₂]PF₆** und **[L5Co(hfacac)₂]PF₆** wurden nach Aufreinigung als braun-grüne Feststoffe in Ausbeuten von 87–95% erhalten. Da die Komplexe in Lösung eine intensiv braun-gelbe Färbung zeigen, wurden UV-vis-Spektren in Dichlormethan aufgenommen und mit den UV-vis-Spektren der monokationischen acac-Komplexe verglichen (Abb. 3.43). Die Spektren der drei monokationischen Komplexe unterscheiden sich grundlegend von den gemessenen Spektren der entsprechenden acac-Komplexe. So finden sich für alle drei Komplexe drei intensive Banden im UV-Bereich und eine etwas weniger intensive, scharfe Bande im sichtbaren Bereich. Zusätzlich lässt sich eine sehr breite Bande im Bereich zwischen 500 nm und 800 nm für alle Verbindungen identifizieren. Die Spektren der diamagnetischen monokationischen Co^{III}-acac-Komplexe dagegen zeigen keine Absorption im sichtbaren Bereich und lediglich eine scharfe Bande im



Schema 3.8: Darstellung der einfach oxidierten Komplexe am Beispiel von **[L3Co(hfacac)₂]PF₆**.

UV-Bereich. Die beiden Banden höchster Energie zeigen für alle drei hfacac-Komplexe ähnliche Absorptionsmaxima in Bereichen von 227–234 nm und 302–306 nm. Die Absorptionsmaxima der niederenergetischen Banden dagegen, zeigen für den Komplex **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** eine deutliche bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den anderen beiden Komplexen. Für die Komplexe **[L4Co(hfacac)₂]PF₆** und **[L5Co(hfacac)₂]PF₆** finden sich Absorptionsmaxima von $\lambda = 360$ nm und $\lambda = 463$ nm bzw. $\lambda = 360$ nm und $\lambda = 469$ nm. Für den Komplex **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** liegen diese bei $\lambda = 374$ nm und $\lambda = 482$ nm. Diese Abweichung lässt sich auf das höhere Redoxpotential des Liganden **L3** im Vergleich zu den Liganden **L4** und **L5** plausibilisieren und deutet auf die Absorptionen eines oxidierten Bisguanidinliganden hin. Ein Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des freien

monooxidierten Liganden $\mathbf{L3}^+$, welcher eine Bande bei etwa 370 nm in Verbindung mit einer breiten Bande im sichtbaren Bereich zeigt, unterstützt diese Vermutung.^[78] Insgesamt bestätigen die UV-vis-Spektren die Formulierung der Verbindungen als paramagnetische Co^{II} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden.

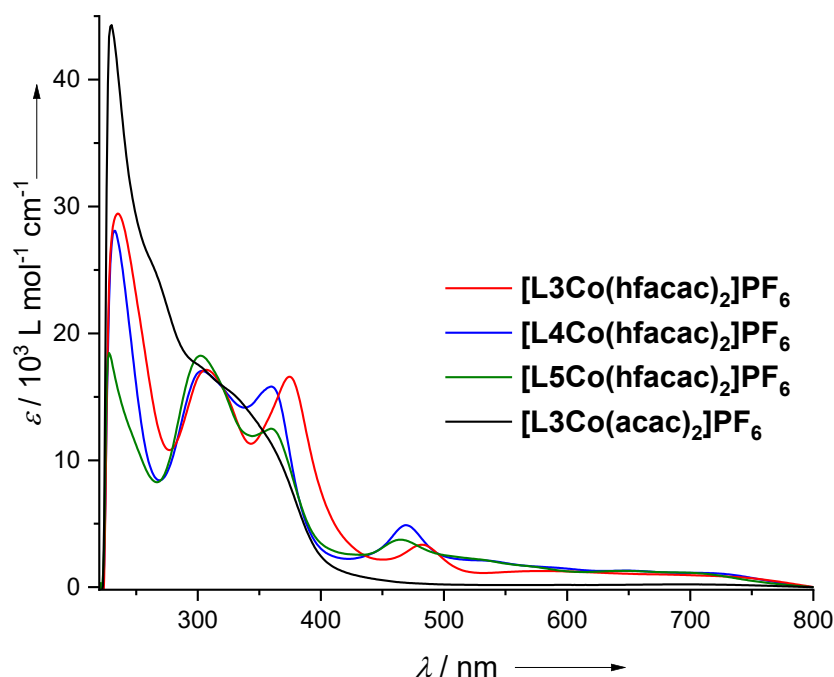


Abbildung 3.43: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$ in Dichlormethan.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die elektronische Struktur der monokationischen Komplexe und ihre Stabilität zu untersuchen, wurden UV-vis-Spektren der Verbindung $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ in den Lösungsmitteln Dichlormethan, Acetonitril und Dimethylsulfoxid aufgenommen und in Abbildung 3.44 verglichen. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln konnten diese nicht für einen Vergleich verwendet werden. Aufgrund der auch quantenchemisch bestätigten Favorisierung des Quartett-Zustandes in Lösungsmitteln mit größerer Dielektrizitätskonstante bzw. der Stabilisierung der ladungsseparierten Spezies in polaren Lösungsmitteln sollte kein Elektronentransfer in diesen Lösungsmitteln zu beobachten sein. Tatsächlich ändert sich das UV-vis-Spektrum des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ beim Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan zu Acetonitril nur geringfügig. Die Absorptionsmaxima erfahren eine leichte hypsochrome Verschiebung und das Signal bei $\lambda = 370 \text{ nm}$ zeigt eine geringere Intensität. Die elektronische Struktur der Verbindung ist folglich in beiden Lösungsmitteln identisch. Bei der Verwendung des Lösungsmittels DMSO dagegen, zeigt sich ein deutlich verändertes Absorptionsspektrum. Im UV-Bereich findet sich nur noch ein intensives Signal bei $\lambda = 307 \text{ nm}$ und im sichtbaren Bereich lediglich eine breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 459 \text{ nm}$. Dies deutet auf eine Zersetzung der radikalischen

Spezies unter Ausbildung einer Verbindung mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden hin. Da hierfür kein intramolekularer Elektronentransfer in Frage kommt, muss ein intermolekularer Elektronentransfer stattgefunden haben. Eine Möglichkeit wäre eine Disproportionierungsreaktion unter Bildung des neutralen Komplexes und des zweifach oxidierten Komplexes, wahrscheinlicher ist jedoch eine Zersetzungsreaktion unter Abspaltung des Cobalthexafluoroacetylacetonatofragments durch die Koordination des Lösungsmittels und einem anschließenden Elektronentransfer. In DMSO sind die monokationischen hfacac-Komplexe folglich nicht stabil.

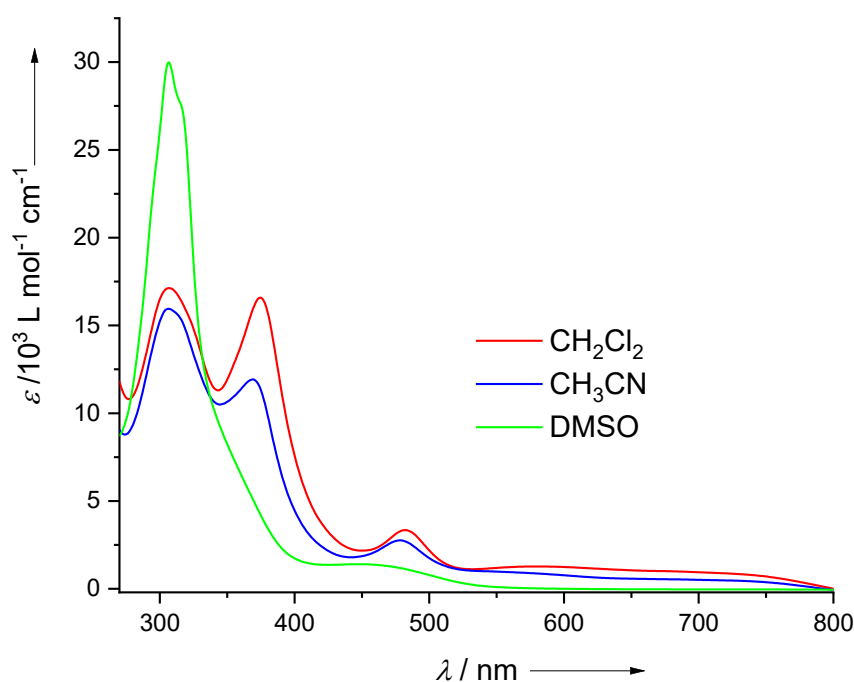


Abbildung 3.44: UV-vis-Spektren des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ in Dichlormethan, Acetonitril und Dimethylsulfoxid.

Eine Betrachtung der Bindungslängen in den Festkörperstrukturen der drei Komplexe (Abb. 3.45) bestätigt die aus den UV-vis-Spektren abgeleitete elektronische Struktur. So finden sich C1-C2-Bindungslängen von 1.445(7) Å für $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$, 1.466(2) Å für $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ und 1.459(5) Å für $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$. Diese sind somit etwa 0.05 Å kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in den neutralen Komplexen und implizieren einen Verlust der Aromatizität durch Oxidation des Liganden. Analog verkürzen sich die C1-N1- und C2-N4-Bindungslängen um etwa 0.06 Å auf durchschnittlich 1.356(6) Å für $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$, 1.354(2) Å für $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ und 1.352(5) Å für $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$. Die N-Co-Bindungslängen dagegen bleiben für die monokationischen Komplexe der Liganden **L3** und **L4** nahezu gleich, verkürzen sich im Falle des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ geringfügig von durchschnittlich 2.082(3) Å auf 2.054(3) Å, was vermutlich auf die Änderung der geometrischen Struktur durch die Verschiebung des Cobaltatoms in die aromatische Ebene sowie der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung

zurückzuführen ist. Für letztere lässt sich aufgrund der hohen Ungenauigkeit der Position der H-Atome die Änderung nicht eindeutig beurteilen. Die verlässlicheren N-O-Abstände verkürzen sich jedoch geringfügig von 3.075(4) Å auf 2.99(5) Å, was eine leichte Stärkung der Wasserstoffbrückenbindung im Zuge der Oxidation vermuten lässt. Insgesamt bestätigen die Festkörperstrukturen die elektronische Struktur der monokationischen Komplexe als paramagnetische Co^{II} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden.

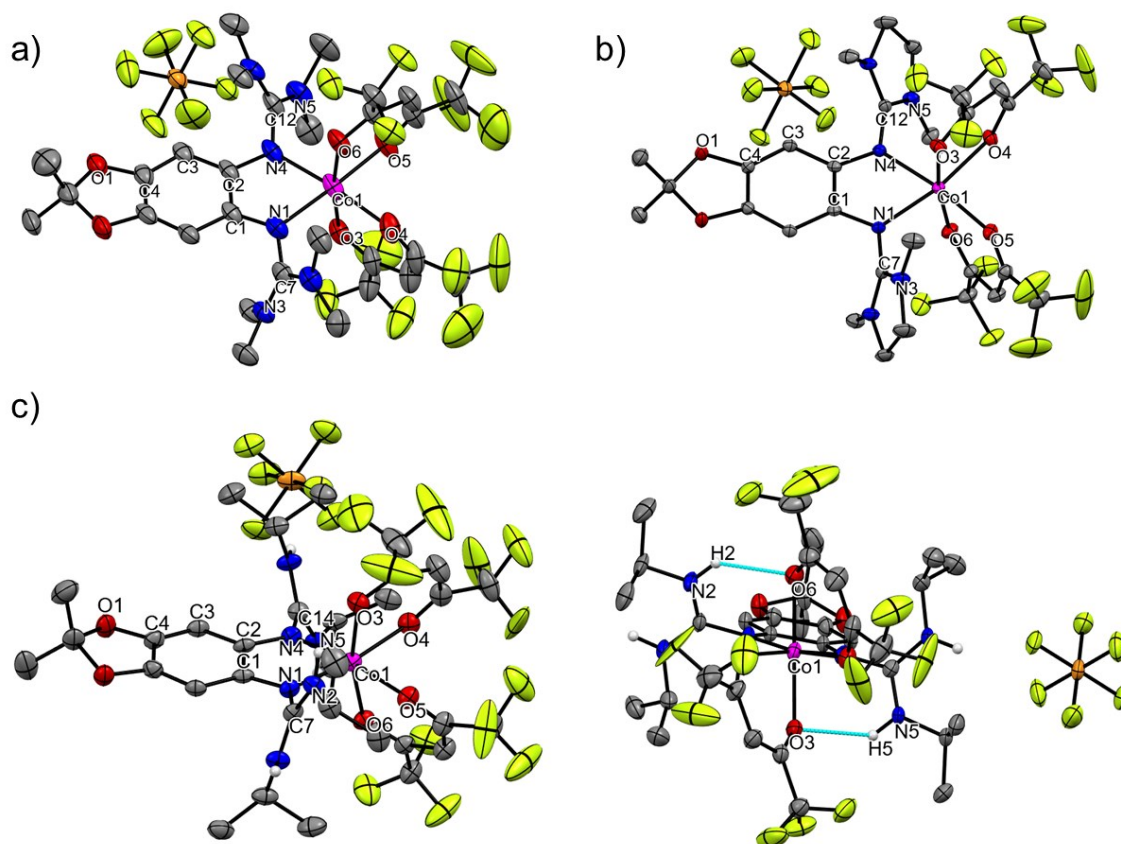


Abbildung 3.45: Festkörperstrukturen von $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ (a), $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ (b) und $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ (c). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$: C1-C2 1.445(7), C2-C3 1.423(7), C3-C4 1.361(7), C4-O1 1.347(6), C1-N1 1.346(6), C2-N4 1.366(6), N1-C7 1.372(6), N4-C12 1.379(6), C7-N3 1.326(6), C12-N5 1.324(6), N1-Co1 2.088(4), N4-Co1 2.084(4), Co1-O3 2.072(4), Co1-O4 2.104(4), Co1-O5 2.078(3), Co1-O6 2.059(4). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$: C1-C2 1.466(2), C2-C3 1.413(2), C3-C4 1.361(2), C4-O1 1.352(2), C1-N1 1.349(2), C2-N4 1.358(2), N1-C7 1.364(2), N4-C12 1.362(2), C7-N3 1.324(2), C12-N5 1.321(2), N1-Co1 2.087(2), N4-Co1 2.095(2), Co1-O3 2.053(2), Co1-O4 2.102(2), Co1-O5 2.094(2), Co1-O6 2.061(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$: C1-C2 1.459(5), C2-C3 1.422(5), C3-C4 1.359(6), C4-O1 1.361(5), C1-N1 1.358(5), C2-N4 1.345(5), N1-C7 1.373(5), N4-C14 1.385(5), C7-N2 1.323(5), C14-N5 1.326(5), N1-Co1 2.059(3), N4-Co1 2.050(3), Co1-O3 2.112(3), Co1-O4 2.073(3), Co1-O5 2.084(3), Co1-O6 2.111(3), N2-O6 3.071(5), H2-O6 2.37(3), N5-O3 3.078(4) H5-O3 2.46(3).

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Komplexe und die Art der magnetischen Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen am Cobaltatom und dem ungepaarten Elektron am Bisguanidinliganden in Verbindung mit dem Einfluss der Temperatur wurden SQUID-Messungen für die drei monokationischen Komplexe

durchgeführt. Eine Auftragung der erhaltenen χT -Werte gegen die Temperatur ist in Abbildung 3.46 dargestellt. Bei Raumtemperatur finden sich für die drei monokationischen Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]PF₆**, **[L4Co(hfacac)₂]PF₆** und **[L5Co(hfacac)₂]PF₆** χT -Werte von 3.31 cm³·K·mol⁻¹, 3.02 cm³·K·mol⁻¹ und 3.15 cm³·K·mol⁻¹. Der Erwartungswert für die zwei nicht gekoppelten Spinzentren beträgt 2.25 cm³·K·mol⁻¹ (1.875 (S=3/2) + 0.375 (S=1/2) = 2.25). Die gefundenen Werte liegen also signifikant höher, was durch die stark ausgeprägte Spinbahnkopplung in diesen *high-spin* Co^{II}-Komplexen erklärt werden kann. Betrachtet man den Verlauf der χT -Werte in Richtung tieferer Temperaturen fällt auf, dass im Falle des Komplexes **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** ein leichter Anstieg bis zu einem Wert von 3.41 cm³·K·mol⁻¹ bei 70 K detektiert werden kann. Dies deutet auf eine schwache ferromagnetische Kopplung zwischen den Spinzentren hin. Für die Komplexe **[L4Co(hfacac)₂]PF₆** und **[L5Co(hfacac)₂]PF₆** beobachtet man dagegen eine leichte Abnahme der Werte auf 2.46 cm³·K·mol⁻¹ bzw. 2.75 cm³·K·mol⁻¹ bei 60 K. Dies spricht für eine schwache antiferromagnetische Kopplung der Spinzentren in diesen Komplexen. Unterhalb von 60 K fällt der χT -Wert für alle drei Komplexe drastisch ab. Bei 2 K finden sich Werte von 0.92 cm³·K·mol⁻¹, 0.66 cm³·K·mol⁻¹ und 0.46 cm³·K·mol⁻¹. Diese starke Verringerung der Werte kann einerseits durch die zunehmende Besetzung des Dublett-Grundzustands des *high-spin* Co^{II}-Atoms erklärt werden,^[150] jedoch aufgrund der sehr kleinen Werte auch die Folge eines intramolekularen Elektronentransfers unter der Entstehung des diamagnetischen Co^{III}-Komplexes sein. Letztere Vermutung konnte jedoch nicht experimentell verifiziert werden. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der SQUID-Messungen die aus den UV-vis-Spektren und den Festkörperstrukturen abgeleitete elektronische Struktur der einfach oxidierten Komplexe.

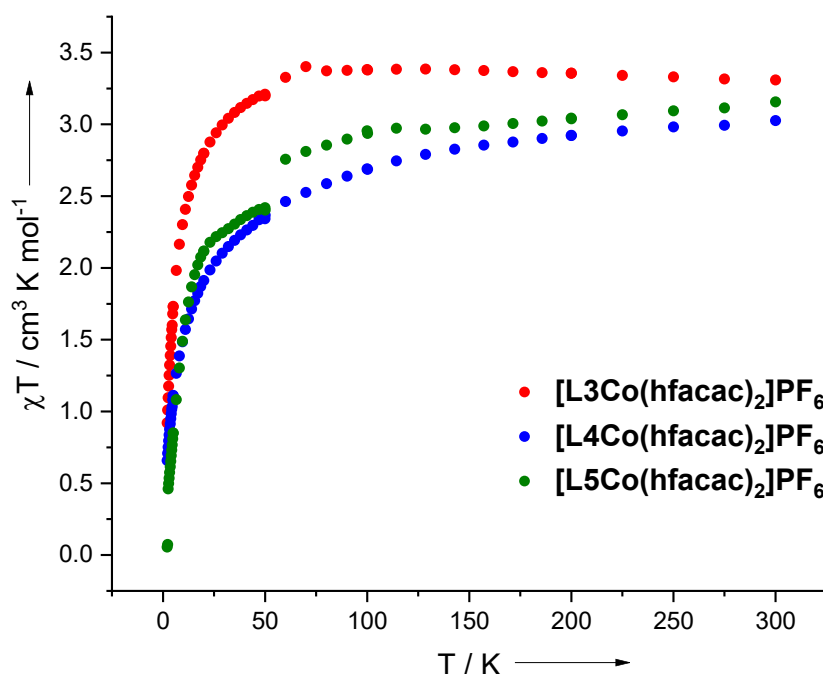


Abbildung 3.46: SQUID-Kurven der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ Temperaturbereich von 2–300 K bei 100 mT.

ESR-Messungen der Komplexe zeigten interessanterweise weder bei Raumtemperatur noch bei 10 K ein Signal. Dies ist vermutlich auf eine gegenseitige Beeinflussung der T_1 -Relaxationszeiten der Spinzentren zurückzuführen. Die Spinrelaxationszeit des organischen Radikals wird durch die Kopplung zu den ungepaarten Elektronen am Co^{II} -Atom, welche deutlich schneller relaxieren, verkürzt wodurch kein ESR-Signal mehr detektiert werden kann. Entsprechend sollte für diese Komplexe paramagnetische NMR-Spektroskopie möglich sein, da hier für gewöhnlich aufgrund der langsamen Spinrelaxationszeit des organischen Radikals keine scharfen Banden beobachtet werden können.^[159]

Tatsächlich finden sich sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum der drei Komplexe in CD_2Cl_2 klar separierte scharfe Banden. Für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$, dessen Spektren die höchste Auflösung zeigen, wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, um die Hyperfeinkopplungskonstanten A_{rad} und A_{Co} der beiden Spinzentren, als auch die isotrope Austauschkopplungskonstante J zu bestimmen. Die erhaltenen Spektren der ^1H - und ^{13}C -Messung sind in den Abbildungen 3.47 und 3.48 dargestellt. Eine Übersicht der gefundenen chemischen Verschiebungen in den Tabellen 3.10 und 3.11. In Kombination mit DFT-Rechnungen zur Spindichteverteilung konnten die Signale den entsprechenden Atomen zugeordnet werden. Bei 307 K lässt sich das Signal der H-Atome der hfacac-Coliganden bei -9.11 ppm detektieren. Mit sinkender Temperatur findet dann eine

Hochfeldverschiebung des Signals statt, bevor sich dieses unterhalb von 257 K wieder in Richtung Tieffeld verschiebt. Begründen lässt sich dieses Phänomen durch den zusätzlichen Beitrag der Pseudokontaktverschiebung zur temperaturabhängigen Fermikontaktverschiebung des Signals.^[160] Das Signal der aromatischen Protonen findet sich bei 307 K bei 48.91 ppm und verschiebt sich mit steigender Temperatur deutlich in Richtung Tieffeld. Die am Rückgrat befindlichen CH₃-Gruppen geben bei 307 K ein Signal bei –9.81 ppm und verschieben sich mit sinkender Temperatur in Richtung Hochfeld. Die beiden chemisch nicht äquivalenten CH₃-Gruppen der Guanidinosubstituenten verschieben sich von 26.48 ppm bzw. 35.34 ppm bei 307 K mit sinkender Temperatur in Richtung Tieffeld, jedoch unter einer deutlichen Signalverbreiterung, sodass unterhalb von 267 K keine Signale mehr detektiert werden können. In den gemessenen ¹³C-Spektren der Verbindung **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** konnten mithilfe von DFT-Rechnungen und 2D-NMR-Experimenten drei Signale eindeutig zugeordnet werden. Die wasserstoffgebundenen Kohlenstoffatome der hfacac-Coliganden geben bei 307 K ein Signal bei 260.39 ppm, welches mit sinkender Temperatur in Richtung Tieffeld verschoben wird und bei 237 K bei 333.68 ppm liegt. Die wasserstoffgebundenen aromatischen C-Atome finden sich bei 307 K bei –224.37 ppm und verschieben mit abnehmender Temperatur in Richtung Hochfeld. Ein ähnlicher Verlauf lässt sich auch für die aromatischen sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome beobachten. Im Temperaturverlauf von 307 K bis 237 K verschiebt sich das Signal von –207.40 ppm auf –456.75 ppm.

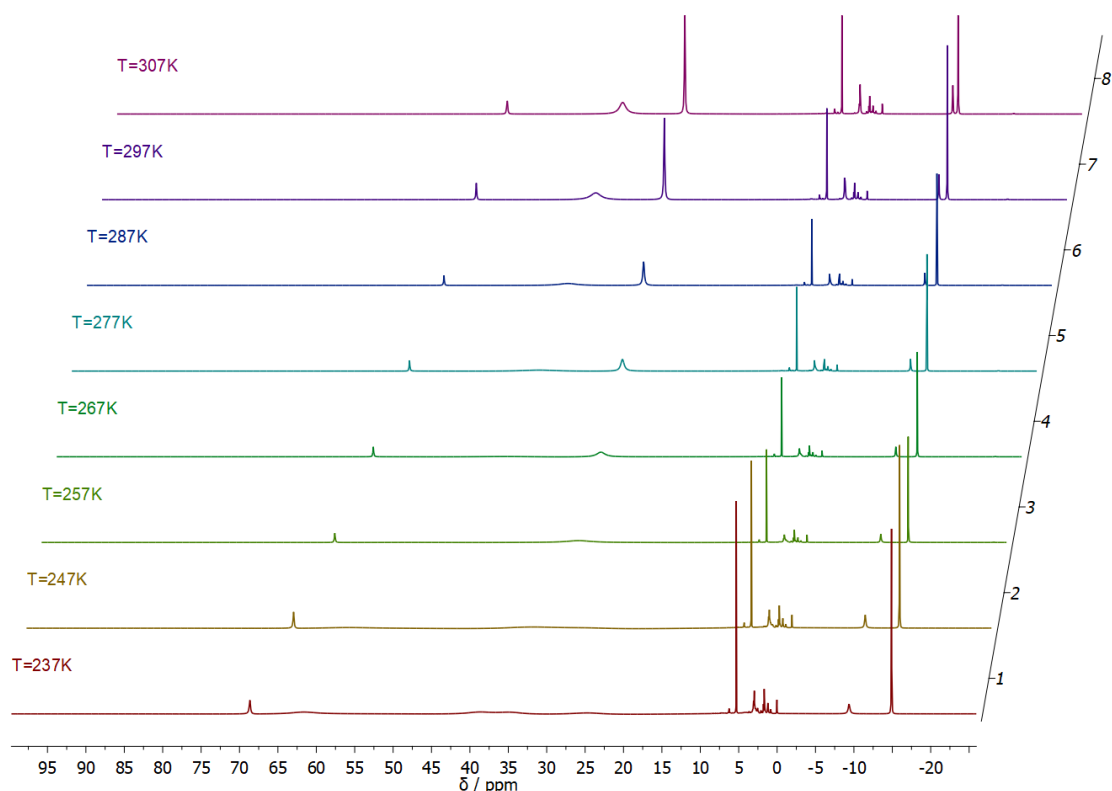


Abbildung 3.47: ¹H-NMR-Spektren (600 MHz, CD₂Cl₂) der Verbindung **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** im Temperaturbereich von 237–307 K.^[153]

T / K	CH _{hfacac}	CH _{arom}	CH _{3dioxolen}	CH _{3guanidin}	CH _{3guanidin}
237	-9.37	68.65	-14.89	-	-
247	-9.5	64.93	-13.98	-	-
257	-9.57	61.53	-13.13	-	-
267	-9.56	58.48	-12.35	29.66	-
277	-9.51	55.73	-11.64	28.86	41.23
287	-9.41	53.21	-10.97	28.01	38.81
297	-9.27	50.97	-10.37	27.21	36.95
307	-9.11	48.91	-9.81	26.48	35.34

Tabelle 3.10: Chemische Verschiebungen (in ppm) der ¹H-NMR Signale der Verbindung [L3Co(hfacac)₂]PF₆ gemessen in CD₂Cl₂ im Temperaturbereich von 237–307 K.

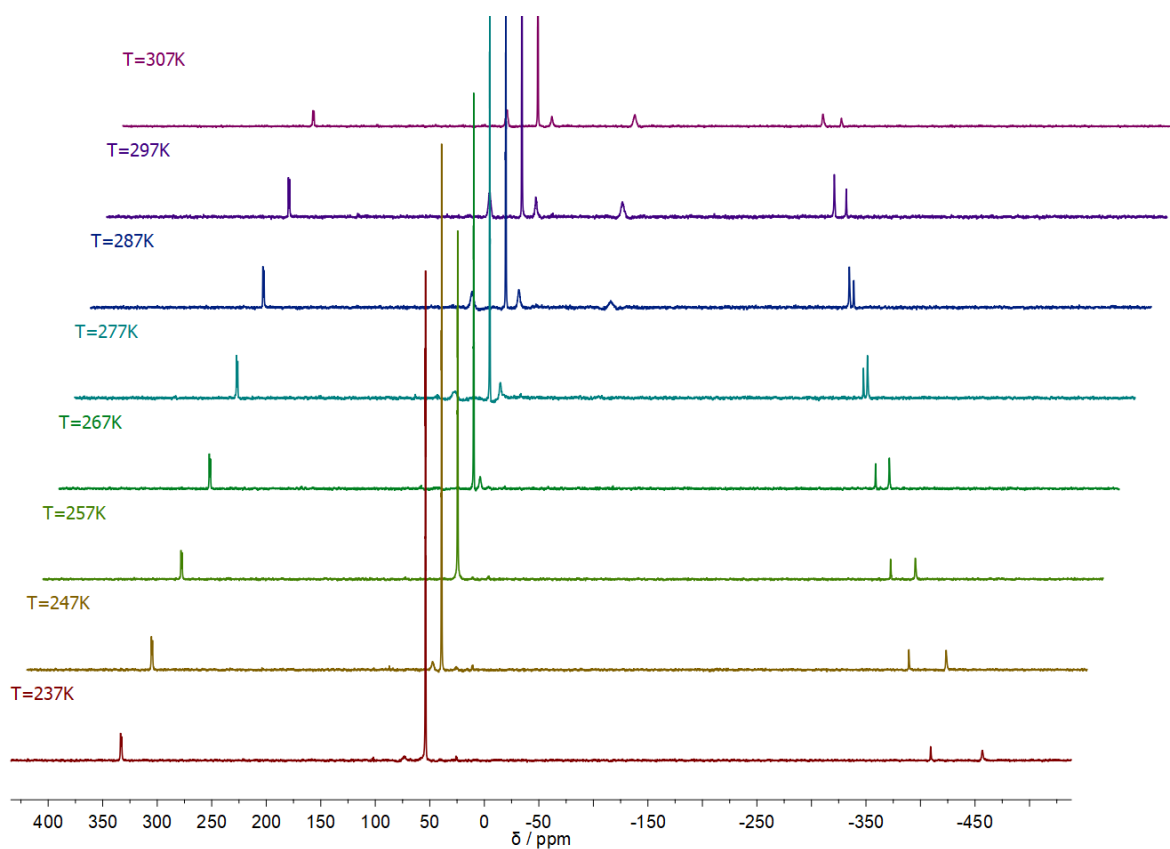


Abbildung 3.48: ¹³C-NMR-Spektren (125 MHz, CD₂Cl₂) der Verbindung [L3Co(hfacac)₂]PF₆ im Temperaturbereich von 237–307 K.^[153]

T / K	$\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{hfacac}}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom}}$	$\underline{\text{C}}_{\text{arom-O}}$
237	333.68	-409.26	-456.75
247	320.12	-374.52	-408.75
257	307.76	-343.06	-365.77
267	296.5	-314.54	-327.15
277	286.19	-288.65	-292.42
287	276.78	-265.09	-261.04
297	268.15	-243.52	-232.53
307	260.39	-224.37	-207.40

Tabelle 3.11: Chemische Verschiebungen (in ppm) der ^{13}C -NMR Signale der Verbindung $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2]\text{PF}_6$ gemessen in CD_2Cl_2 im Temperaturbereich von 237–307 K.

Zur Bestimmung der isotropen Austauschkopplungskonstante J wird der Heisenberg-Dirac-Van-Vleck Hamiltonian verwendet, welcher die isotrope Austauschwechselwirkung zwischen zwei Spinzentren beschreibt:^[160–163]

$$H = -J \cdot S_1 \cdot S_2 \quad (\text{Gl. 1})$$

Wobei J die isotrope Austauschkopplungskonstante wiedergibt und S_1 und S_2 für die lokalen Spinoperatoren jedes Spinzentrens stehen. Gemäß der Konvention beschreibt ein negatives J eine antiferromagnetische Kopplung und ein positives J eine ferromagnetische Kopplung. Die Energien der Spinzustände werden dann über die folgende Gleichung wiedergegeben.^[160–163]

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

$E'(S')$ gibt die Energie für jedes Energieniveau mit der Spinquantenzahl S' an, welches Werte von $|S_1+S_2|$ bis $|S_1-S_2|$ annimmt. Die Formel der Energien in Abhängigkeit von der Spinquantenzahl S' ist dann:

$$E'(S') = -\frac{J}{2} \cdot [S'(S' + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)]$$

Die $E'(S')$ -Werte erhält man folglich durch die Subtraktion von $J/2 [S_1(S_1+1)+S_2(S_2+1)]$ von jedem der $E(S')$ -Werte.

Der Zusammenhang zwischen der temperaturabhängigen Fermikontaktverschiebung, mit der Energie jedes Energieniveaus und damit mit J wird dann durch folgende Gleichung wiedergegeben.^[160–163]

$$\delta_{Fc,T} = 10^6 \cdot \frac{g_e \beta_e}{3 \gamma_i k_B T} \cdot \sum_j \frac{A_j \sum_i C_{ij} \cdot S'_i (S'_{i+1}) (2S'_{i+1}) \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_i (2S'_{i+1}) \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B T}}} \quad (\text{Gl. 3})$$

$\delta_{Fc,T}$ gibt die temperaturabhängigen Fermikontaktverschiebung (in ppm) an, i kennzeichnet das Energielevel und j das Spinzentrum. A_j gibt die Hyperfeinkopplungskonstanten für jedes Spinzentrum (in Hz) an, C_{ij} beschreibt die Spinprojektionskoeffizienten für jedes Spinzentrum und für jeden i ten Spinzustand. Der Umrechnungsfaktor zu ppm beträgt 10^6 und die verbleibenden Symbole haben ihre übliche Bedeutung. Den Anteil, den jeder Spinzustand S_i zur Wellenfunktion beiträgt, wird über die C_{ij} -Koeffizienten angegeben. Diese Werte sind unabhängig vom System und folglich für die wichtigsten Fälle tabelliert. Zur Berechnung dieser Koeffizienten für jeden i ten Spinzustand werden die folgenden Formeln verwendet.^[160–163]

$$C_{i1} = \frac{[S'_i (S'_{i+1}) + S_1 (S_1 + 1) - S_2 (S_2 + 1)]}{2S'_i (S'_{i+1})} \quad (\text{Gl. 4})$$

$$C_{i2} = \frac{[S'_i (S'_{i+1}) + S_2 (S_2 + 1) - S_1 (S_1 + 1)]}{2S'_i (S'_{i+1})} \quad (\text{Gl. 5})$$

Da der Komplex **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** zwei Spinzentren ($S=3/2$ und $S=1/2$) besitzt, folgen daraus zwei Energieniveaus E_1 ($S=1$) und E_2 ($S=2$). Unter Verwendung der Gleichung 2 können diese zu $E_1 = -J$ und $E_2 = -3J$ bestimmt werden. Mithilfe von Gleichung 4 und 5 lassen sich die Spinprojektionskoeffizienten zu $C_{11} = -1/4$, $C_{12} = 5/4$, $C_{21} = 1/4$ und $C_{22} = 3/4$ bestimmen. Aufgrund der Präsenz von zwei Spinzentren mit unterschiedlicher Spinmultiplizität in dem Komplex hängt die Fermikontaktverschiebung von zwei Hyperfeinkopplungskonstanten mit jeweils zwei Spinprojektionskoeffizienten C_{ij} ab. Durch Einsetzen aller bestimmten Werte in Gleichung 3 erhält man dann eine Abhängigkeit der Fermikontaktverschiebung von den Energien beider Energieniveaus und damit von J , sowie den beiden Hyperfeinkopplungskonstanten A_{rad} und A_{Co} .

$$\delta_{Fc,T} = 10^6 \cdot \frac{g_e \beta_e}{3 \gamma_i k_B T} \cdot \left(A_{rad} \frac{\frac{-3}{2} e^{\frac{J}{k_B T}} + \frac{15}{2} e^{\frac{3J}{k_B T}}}{3 e^{\frac{J}{k_B T}} + 5 e^{\frac{3J}{k_B T}}} + A_{Co} \frac{\frac{15}{2} e^{\frac{J}{k_B T}} + \frac{45}{2} e^{\frac{3J}{k_B T}}}{3 e^{\frac{J}{k_B T}} + 5 e^{\frac{3J}{k_B T}}} \right) \quad (\text{Gl. 6})$$

Aufgrund des geringeren Einflusses der Pseudokontaktverschiebung auf die NMR-Verschiebungen in den ^{13}C -Spektren wurden nur diese für eine Bestimmung der Parameter herangezogen. Hierfür wurden zunächst die diamagnetischen Verschiebungen der Signale (aus den Spektren analoger diamagnetischer Verbindungen erhalten) von den aus den ^{13}C -Spektren erhaltenen Werten subtrahiert und die erhaltenen $\delta_{\text{Fc,T}}$ -Werte schließlich für jedes Signal mit der Gleichung 6 angepasst. Abbildung 3.49 zeigt die aufgetragenen $\delta_{\text{Fc,T}}$ -Werte sowie die unter Verwendung von Gleichung 6 angepassten Kurven für die drei untersuchten ^{13}C -Signale. Zur Anpassung der Parameter wurde ein Simplex-Algorithmus verwendet, bei welchem die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen den experimentellen und den angepassten δ_{Fc} -Werten minimiert wird. Betrachtet man die erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten finden sich für die Kopplungen der aromatischen C-Atome zum organischen Radikal große Werte von $A_{\text{rad}} = -16.07 \text{ MHz}$ und $A_{\text{rad}} = -8.27 \text{ MHz}$. Dies entspricht den Erwartungen, da an diesen Atomen signifikanter Spinanteil liegt. Die Kopplung zu den weiter entfernten hfacac-Kohlenstoffatomen ist mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A_{\text{rad}} = 6.22 \text{ MHz}$ entsprechend kleiner. Die Kopplungen der Kohlenstoffatome zum Cobaltspinzentrum zeigen dagegen kleine Hyperfeinkopplungskonstanten, was auf die größere Entfernung der Atome zum Spinzentrum zurückzuführen ist. Die Kopplung zu den wasserstoffgebundenen Kohlenstoffatomen ist mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A_{\text{Co}} = 3.34 \text{ MHz}$ wie erwartet höher als die Kopplung

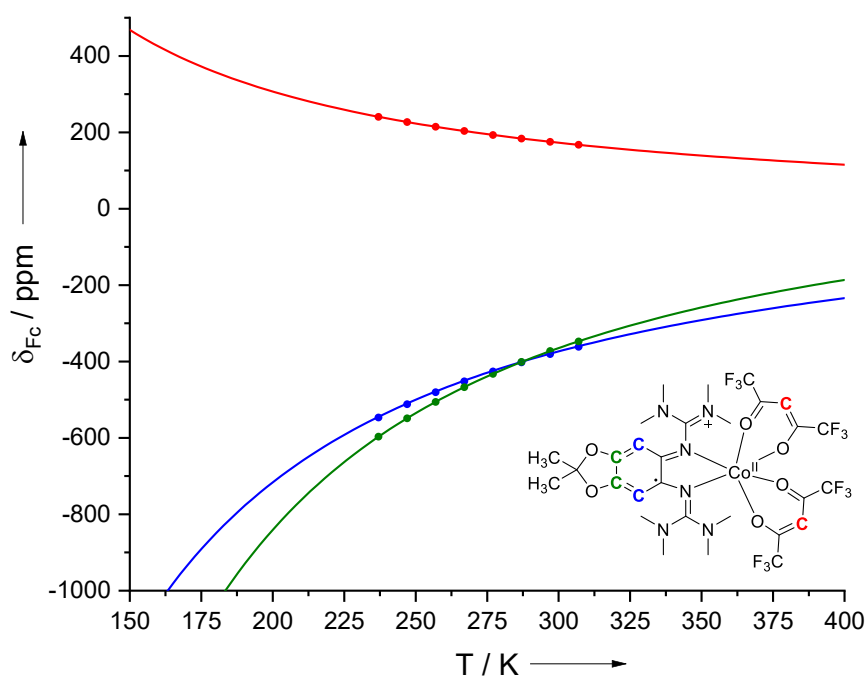


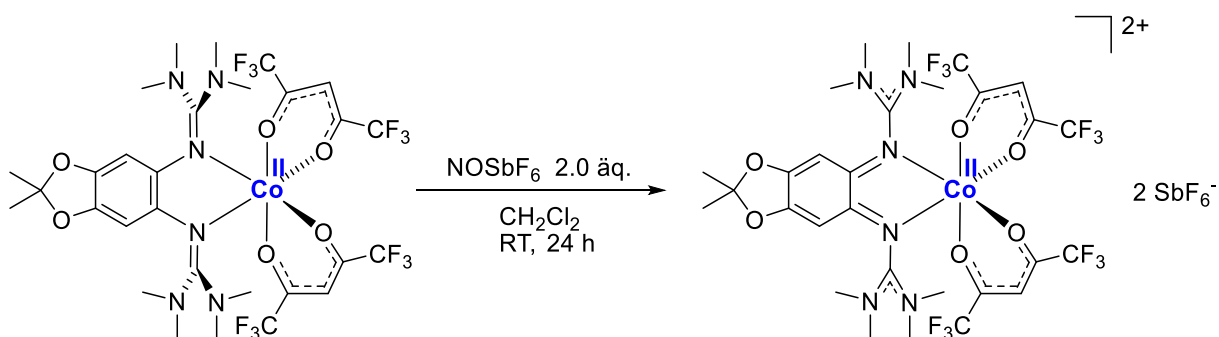
Abbildung 3.49: Auftragung der δ_{Fc} -Werte (in ppm) gegen die Temperatur (in K). Experimentelle Datenpunkte sind in der Farbe des entsprechenden C-Atoms und die mit Gleichung 6 angepassten Kurven sind als durchgehende Linien dargestellt. Die Anpassung der Datenpunkte erfolgte mittels eines Simplex-Verfahrens, bei welchem die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen den experimentellen und der angepassten δ_{Fc} -Werte minimiert werden.^[158]

Signal	$A_{\text{rad}} / \text{MHz}$	$A_{\text{Co}} / \text{MHz}$	J / cm^{-1}
CH	6.22	-0.16	71
CH	-16.07	3.34	67
C	-8.27	1.43	71

Tabelle 3.12: Angepasste Parameter A_{rad} , A_{Co} und J .

zu den weiter entfernten tertiären Kohlenstoffatomen, welche eine Hyperfeinkopplungskonstante von $A_{\text{Co}} = 1.43 \text{ MHz}$ zeigen. Die sehr kleine Hyperfeinkopplung der ungepaarten Elektronen am Cobaltatom zu den CH-Gruppen der hfacac-Coliganden, mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A_{\text{Co}} = -0.16 \text{ MHz}$, könnte auf eine geringe Kovalenz der Bindung im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem Bisguanidinliganden hindeuten. Die Bestimmung der isotropen Austauschkopplungskonstante J , welche die Wechselwirkung der beiden Spinzentren angibt, führte bei jedem der drei Signale zu ähnlichen Werten von $J = 71 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $J = 67 \text{ cm}^{-1}$. Die aus einer DFT-Rechnung erhaltenen Werte von 65 cm^{-1} bis 130 cm^{-1} , je nach verwendeter Formel^[164–167] stimmen folglich mit den experimentell bestimmten Werten überein. Bei der Wechselwirkung zwischen den beiden Spinzentren handelt es sich also um eine schwach ferromagnetische Kopplung, was durch die Ergebnisse der magnetometrischen Messungen bestätigt wird.

Um Informationen über die elektronische Struktur und die magnetischen Eigenschaften der zweifach oxidierten Spezies zu erhalten und die Vermutung einer zweiten ligandenzentrierten Oxidation zu bestätigen, wurden die neutralen hfacac-Komplexe mit jeweils zwei Äquivalenten NOSbF_6 umgesetzt. Das starke Oxidationsmittel NOSbF_6 wurde aufgrund der höheren Redoxpotentiale des zweiten Oxidationsschrittes der hfacac-Komplexe im Vergleich zu den acac- bzw. dbm-Komplexen verwendet. Eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen am Beispiel der Synthese des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ ist in Schema 3.9 dargestellt. Die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ konnten nach 24 Stunden Reaktionszeit durch Filtration aus der Reaktionslösung abgetrennt und in Ausbeuten von 77–83% erhalten werden. Bei den Verbindungen handelt es sich um dunkelrote Feststoffe, welche unlöslich in Dichlormethan, aber gut löslich in Acetonitril sind. Analytische Untersuchungen der Verbindungen wurden daher in Acetonitrillösungen durchgeführt.



Schema 3.9: Darstellung der zweifach oxidierten Komplexe am Beispiel von $[\text{L3Co(hfacac)}_2](\text{SbF}_6)_2$.

Zur Bestätigung, der anhand von cyclovoltammetrischen Messungen vermuteten, elektronischen Struktur der zweifach oxidierten Komplexe als Co^{II} -Komplexe mit dikationischem Bisguanidinliganden, wurden UV-vis-Spektren der Verbindungen in Acetonitril aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.50 dargestellt. Alle drei Komplexe zeigen ein Signal zwischen 300 nm und 400 nm sowie ein charakteristisches Signal im sichtbaren Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 450 nm. Letzteres spricht dabei für die Präsenz des zweifach oxidierten Bisguanidinliganden, da dieses Signal sowohl für weitere zweifach oxidierte Bisguanidinliganden, als auch im UV-vis-Spektrum des Komplexes $[\text{L5Co(acac)}_2](\text{PF}_6)_2$ beobachtet wird. Vergleicht man die Spektren mit dem UV-vis-Spektrum des Komplexes $[\text{L3Co(acac)}_2](\text{PF}_6)_2$ so wird die unterschiedliche elektronische Struktur noch einmal

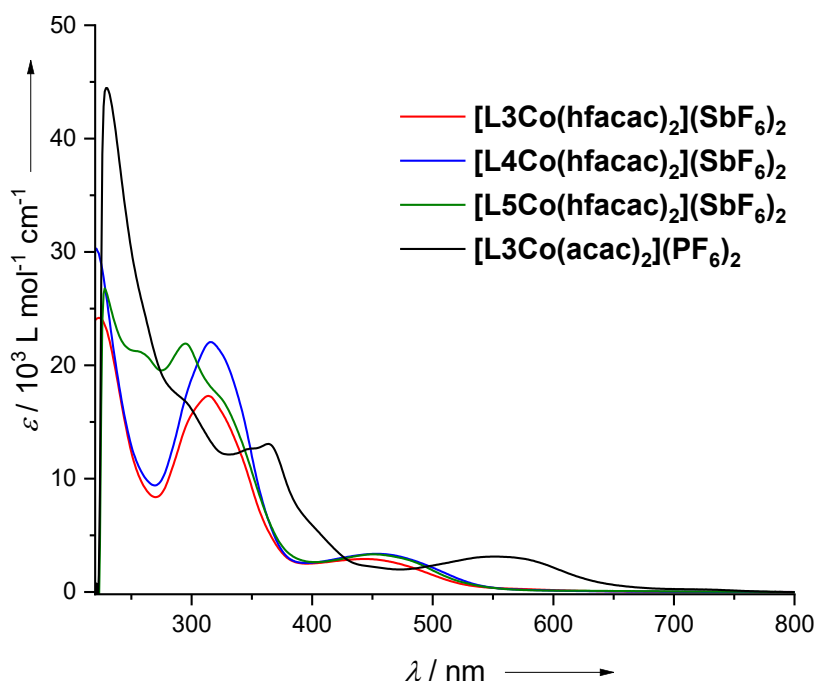


Abbildung 3.50: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co(hfacac)}_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L4Co(hfacac)}_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L5Co(hfacac)}_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L3Co(acac)}_2](\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril.

verdeutlicht. Das breite Signal zwischen 500 nm und 600 nm, welches charakteristisch für ein organisches Radikal am Bisguanidinliganden ist, lässt sich in keinem der Spektren der drei zweifach oxidierten hfacac-Komplexe detektieren. Die UV-vis-Spektren bestätigen folglich die aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen vermutete elektronische Struktur der zweifach oxidierten Komplexe in Lösung. Zur Visualisierung der verschiedenen Redoxzustände ist in Abbildung 3.51 ein Foto der Acetonitril-Lösungen der Komplexe **[L3Co(acac)₂]PF₆**, **[L3Co(hfacac)₂]PF₆**, **[L3Co(acac)₂](PF₆)₂** und **[L3Co(hfacac)₂](PF₆)₂** dargestellt. Der diamagnetische Co^{III}-Komplex **[L3Co(acac)₂]PF₆** zeigt hier eine schwach grüne Färbung, welche vermutlich auf *d-d*-Übergänge im Co^{III}-Atom zurückzuführen ist. Der Komplex **[L3Co(hfacac)₂](PF₆)₂** zeigt eine orange Färbung in Lösung, was charakteristisch für zweifach oxidierte Bisguanidinliganden ist. Die Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]PF₆** und **[L3Co(acac)₂](PF₆)₂**, welche einen einfach oxidierten Bisguanidinliganden mit einem ungepaarten Elektronen aufweisen, zeigen entsprechend den Erwartungen eine sehr intensive Färbung in Lösung. Im Falle des monokationischen hfacac-Komplexes ist die Färbung gelb-braun, während der dikationische acac-Komplex eine violette Färbung zeigt.

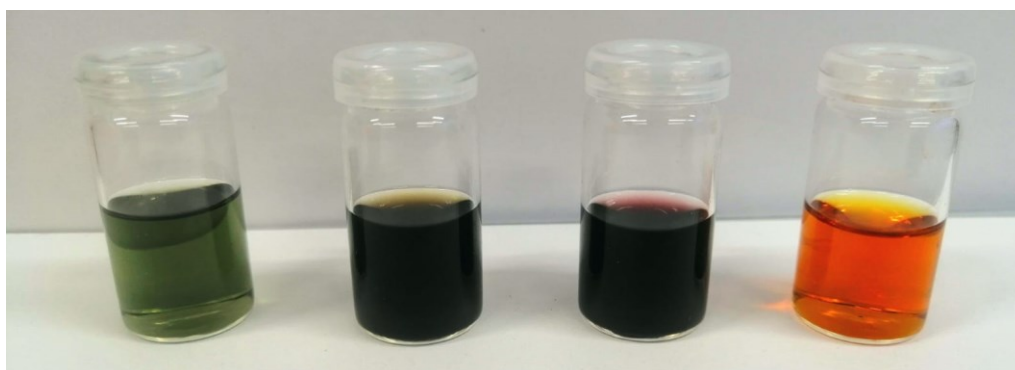


Abbildung 3.51: Von links nach rechts: CH₃CN-Lösungen der Komplexe **[L3Co(acac)₂]PF₆**, **[L3Co(hfacac)₂]PF₆**, **[L3Co(acac)₂](PF₆)₂** und **[L3Co(hfacac)₂](PF₆)₂**.

Um diese elektronische Struktur auch im Festkörper zu verifizieren und den Spinzustand des Cobaltatoms zu bestätigen, wurden für die drei Komplexe **[L3Co(hfacac)₂](SbF₆)₂**, **[L4Co(hfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L5Co(hfacac)₂](SbF₆)₂** magnetometrische Messungen (SQUID) durchgeführt. Die erhaltenen Kurven, in welchen die jeweiligen χT -Werte gegen die Temperatur aufgetragen sind, finden sich in Abbildung 3.52. Bei Raumtemperatur ergeben sich für die drei Komplexe **[L3Co(hfacac)₂](SbF₆)₂**, **[L4Co(hfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L5Co(hfacac)₂](SbF₆)₂** χT -Werte von 2.19 cm³·K·mol⁻¹, 2.33 cm³·K·mol⁻¹ und 1.99 cm³·K·mol⁻¹. Der erwartete χT -Wert für ein System mit einem Spinzentrum und drei ungepaarten Elektronen liegt bei $\chi T = 1.88$ cm³·K·mol⁻¹. Die gemessenen Werte bei Raumtemperatur liegen also etwas höher, was sich durch den signifikanten Spinbahnbeitrag in solchen oktaedrischen Co^{II}-Komplexen erklären lässt.^[150] Weiterhin liegen die χT -Werte bei Raumtemperatur deutlich unter den gemessenen Werten der einfach oxidierten Komplexe

mit Co^{II} -Spinzentrum und einem organischen Radikal. Mit abnehmender Temperatur kann nahezu keine Änderung der χT -Werte detektiert werden, was eine Kopplung von zwei Spinzentren ausschließt und die Formulierung als Co^{II} -Komplex mit dikationischem Bisguanidinliganden favorisiert. Erst unterhalb von 50 K zeigt sich der, für unsymmetrische oktaedrische Co^{II} -Komplexe charakteristische, Abfall der χT -Werte auf etwa $1.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, was durch die zunehmende Besetzung des Dublett-Grundzustandes bei diesen Temperaturen erklärt werden kann.^[150] Ein direkter Vergleich zum temperaturabhängigen Verlaufes des χT -Wertes des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$, welcher eine isomere elektronische Struktur mit ein Dublett-Zustand und einen χT -Wert von etwa $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist, zeigt noch einmal deutlich den Unterschied im magnetischen Moment bzw. der magnetischen Suszeptibilität der beiden möglichen Redoxisomere der Komplexe und bestätigt die für die zweifach oxidierten hfacac-Komplexe vermutete elektronische Struktur.

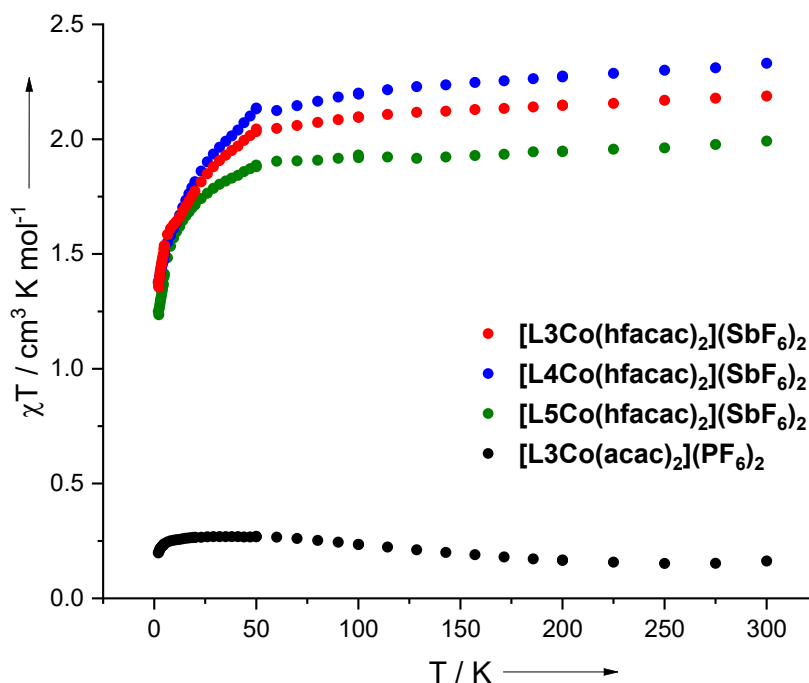


Abbildung 3.52: SQUID-Kurven der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ im Temperaturbereich von 2–300 K bei 100 mT.

Um die experimentellen Ergebnisse des unterschiedlichen Redoxverhaltens der beiden Komplexklassen zu verifizieren und zu ergänzen, wurden umfassende quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt. In Tabelle 3.13 sind die Energieunterschiede der jeweiligen Redoxisomere der einfach oxidierten acac- und hfacac-Cobaltkomplexe dargestellt. Die erhaltenen Werte bestätigen die experimentellen Beobachtungen. Für das Monokation $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]^+$ ist die Rechnung im Falle des Quintett-Zustandes nicht konvergiert. Demnach führt die Substitution der acac-Coliganden durch hfacac-Coliganden zu einer deutlichen energetischen Stabilisierung des Quintett-Zustandes gegenüber dem

Singulett-Zustand. So ist im Monoaktion **[L3Co(acac)₂]⁺** bei $\epsilon_r = 37.5$ der Singulett-Zustand um $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, im Komplex **[L3Co(hfacac)₂]⁺** dagegen der Quintett-Zustand um $79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler. Mit abnehmendem Redoxpotential der Bisguanidinliganden nimmt erwartungsgemäß die Stabilisierung des Quintett-Zustandes zu. So ist im Monokation **[L4Co(hfacac)₂]⁺** der Quintett-Zustand gegenüber dem Singulett-Zustand bei $\epsilon_r = 1$ um $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als im Komplex **[L3Co(hfacac)₂]⁺**.

Monokation	$\Delta E(\text{Quintett} - \text{Singulett})$		$\Delta G(\text{Quintett} - \text{Singulett})$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$
[L3Co(acac)₂]⁺	-4	+5	-14	-8
[L5Co(acac)₂]⁺	-27	-23	-38	-34
[L3Co(hfacac)₂]⁺	-66	-79	-69	-82
[L4Co(hfacac)₂]⁺	-88	-96	-98	-106
[L5Co(hfacac)₂]⁺	-72	-81	-78	-87

Tabelle 3.13: Berechnete ΔE - und ΔG -Werte (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (B3LYP/def2-TZVP mit COSMO) der Redoxisomere der einfach oxidierten Spezies der Komplexe **[L3Co(acac)₂]**, **[L5Co(acac)₂]**, **[L3Co(hfacac)₂]**, **[L4Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]**.

Die entsprechenden Energieunterschiede der Quartett- und Dublett-Zustände der zweifach oxidierten Spezies sind in Tabelle 3.14 dargestellt. Auch hier sind die Rechnungen zu den Komplexen **[L4Co(acac)₂]²⁺** und **[L4Co(hfacac)₂]²⁺** nicht konvergiert. Es wird zunächst deutlich, dass die Stabilisierung des Quartett-Zustandes durch die Stärkung der Wasserstoffbrückenbindungen in den Komplexen mit dem Liganden **L5** einen großen Einfluss auf die Energieunterschiede der Redoxisomere hat. So ist im Komplex **[L3Co(acac)₂]²⁺** der Dublett-Zustand bei $\epsilon_r = 1$ um $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als

Dikation	$\Delta E(\text{Quartett} - \text{Dublett})$		$\Delta G(\text{Quartett} - \text{Dublett})$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$
[L3Co(acac)₂]²⁺	+57	+85	+51	+79
[L5Co(acac)₂]²⁺	+10	-2	+4	-7
[L3Co(hfacac)₂]²⁺	-17	-51	-32	-65
[L5Co(hfacac)₂]²⁺	-37	-64	-49	-76

Tabelle 3.14: Berechnete ΔE - und ΔG -Werte (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (B3LYP/def2-TZVP mit COSMO) der Redoxisomere der zweifach oxidierten Spezies der Komplexe **[L3Co(acac)₂]**, **[L5Co(acac)₂]**, **[L3Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]**.

der entsprechende Quartett-Zustand. Im Komplex **[L5Co(acac)₂]²⁺** ist dieser lediglich um $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler. Die Substitution der Coliganden führt weiterhin, wie auch experimentell beobachtet, zu einer Stabilisierung des Quartett-Zustandes. So ist im Komplex

[L3Co(hfacac)₂]²⁺ bei $\epsilon_r = 1$ der Quartett-Zustand um $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als der entsprechende Dublett-Zustand. Die Rechnungen zeigen ebenfalls den signifikanten Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilität der Redoxisomere der zweifach oxidierten Komplexe. So führt die Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes durch Änderung der Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 1$ auf $\epsilon_r = 37.5$ zu einer deutlichen Stabilisierung des Quartettzustandes. Qualitativ lässt sich dies durch die größere Ladungsseparation in diesem Zustand begründen. Im Falle des Komplexes **[L3Co(hfacac)₂]²⁺** führt dies zu einer zusätzlichen energetischen Stabilisierung von $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die ausbleibende Stabilisierung im Falle des Komplexes **[L3Co(acac)₂]²⁺** beruht darauf, dass die Rechnung im Falle des Quartett-Zustandes zu einer Co^{III}-Struktur mit Intermediärem Spin und einfach oxidiertem Bisguanidinliganden konvergiert ist. Insgesamt bestätigen die quantenchemischen Rechnungen den experimentell beobachteten Einfluss der Coligandensubstitution.

Um die Verteilung der Spindichte in den paramagnetischen Komplexen abzuschätzen, wurden diese mittels DFT-Rechnungen bestimmt. Die berechneten Verteilungen in den neutralen acac- und hfacac-Komplexen sowie den jeweiligen monokationischen und dikationischen Spezies inklusive den entsprechenden Redoxisomeren sind in Tabelle 3.15

Komplex	Co	acac/hfacac	L3/L4/L5	Spinzustand
[L3Co(acac) ₂] ⁺	2.735	0.257	1.009	<i>hs</i> -Co ^{II} , L3 ⁺
[L5Co(acac) ₂] ⁺	2.735	0.234	1.030	<i>hs</i> -Co ^{II} , L5 ⁺
[L3Co(acac) ₂] ²⁺	0.006	0.012	0.982	<i>ls</i> -Co ^{III} , L3 ⁺
[L3Co(acac) ₂] ²⁺	1.800	0.153	1.047	<i>is</i> -Co ^{III} , L3 ⁺
[L4Co(acac) ₂] ²⁺	0.010	0.009	0.981	<i>ls</i> -Co ^{III} , L4 ⁺
[L5Co(acac) ₂] ²⁺	0.018	0.015	0.966	<i>ls</i> -Co ^{III} , L5 ⁺
[L5Co(acac) ₂] ²⁺	2.720	0.288	-0.008	<i>hs</i> -Co ^{II} , L5 ²⁺
[L3Co(hfacac) ₂] ⁺	2.719	0.223	1.059	<i>hs</i> -Co ^{II} , L3 ⁺
[L4Co(hfacac) ₂] ⁺	2.720	0.217	1.063	<i>hs</i> -Co ^{II} , L4 ⁺
[L5Co(hfacac) ₂] ⁺	2.727	0.215	1.058	<i>hs</i> -Co ^{II} , L5 ⁺
[L3Co(hfacac) ₂] ²⁺	0.003	0.010	0.986	<i>ls</i> -Co ^{III} , L3 ⁺
[L3Co(hfacac) ₂] ²⁺	2.708	0.258	0.033	<i>hs</i> -Co ^{II} , L3 ²⁺
[L4Co(hfacac) ₂] ²⁺	2.708	0.248	0.045	<i>hs</i> -Co ^{II} , L4 ²⁺
[L5Co(hfacac) ₂] ²⁺	0.019	0.011	0.971	<i>ls</i> -Co ^{III} , L5 ⁺
[L5Co(hfacac) ₂] ²⁺	2.697	0.244	0.058	<i>hs</i> -Co ^{II} , L5 ²⁺

Tabelle 3.15: Berechnete Spinpopulationen (B3LYP/TZVP) für die Redoxisomere der Monokationen und Dikationen der synthetisierten acac- und hfacac-Cobaltkomplexe.

dargestellt. Die quantenchemischen Rechnungen zeigen sowohl für die Quintett-Zustände der acac- als auch für die der hfacac-Komplexe eine teilweise Spindichte auf den jeweiligen Coliganden. So liegen von den erwarteten drei ungepaarten Elektronen nur etwa 2.720–2.735 auf dem Cobaltatom und entsprechend 0.215–0.257 auf den Coliganden. Dies verdeutlicht auch die, in den ESR-Experimenten beobachtete, Kopplung der Elektronen am Cobaltatom zu den F-Kernen der Coliganden. Auf den monokatischen Bisguanidinliganden findet sich erwartungsgemäß ein ungepaartes Elektron. Die erhaltenen Populationen liegen maximal 0.036 darüber. Für die zweifach oxidierten Komplexe findet sich für die Dublett-Zustände wie erwartet, nahezu keine Spinpopulation am Co^{III} -Atom. Gleiches gilt für die Population an den Coliganden. Auf dem monokationischen Bisguanidinliganden liegt dann etwa ein ungepaartes Elektron. Für die Quartett-Zustände finden sich ähnliche Spindichteverteilungen wie für die monokationischen Quintett-Zustände. Am Cobaltatom werden Werte von 2.697 bis 2.720 ungepaarten Elektronen erhalten. Folglich liegt auch hier signifikante Spindichte auf den Coliganden. Eine Ausnahme bildet der berechnete Quartett-Zustand des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]^{2+}$, da die Rechnung hier zu einer Struktur mit *intermediate-spin* Co^{III} und radikalischem Bisguanidinliganden konvergiert. So liegen 1.800 ungepaarte Elektronen auf dem Cobaltatom und 0.153 auf den Coliganden. Es zeigt sich also, dass auch in dieser theoretischen elektronischen Struktur deutlicher Spinanteil auf den Coliganden liegt.

Eine Zusammenfassung der Reaktivität der synthetisierten hfacac-Komplexe ist in Abbildung 3.53 dargestellt. Für alle drei untersuchten Komplexe findet sowohl der erste als auch der zweite Oxidationsschritt ligandenzentriert statt. Durch die Verwendung von hfacac-Coliganden, welche eine schwächere Lewis-Säure als die acac-Coliganden darstellen, wird das Potential der cobaltzentrierten Oxidation heraufgesetzt, sodass diese für alle drei Komplexe außerhalb des messbaren Potentialbereiches liegt. Folglich ist die ligandenzentrierte Oxidation bevorzugt. Weiterhin unterscheidet sich die Reaktivität des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2]$ nicht von derer der Komplexe mit vollständig alkylierten Guanidinosubstituenten, da die Energieunterschiede der Redoxisomere deutlich größer sind und die, durch die Wasserstoffbrückenbindungen favorisierte, elektronische Struktur der Struktur mit der geringsten Energie entspricht.

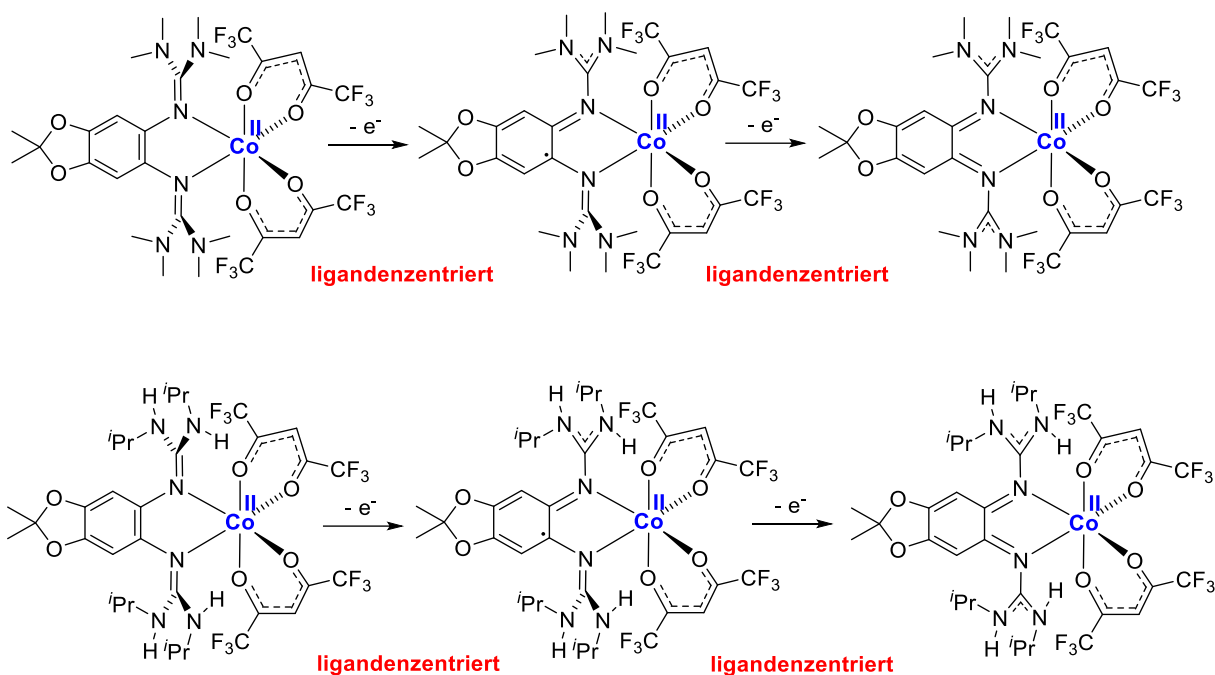


Abbildung 3.53: Gesamtübersicht der Oxidationsprozesse der Komplexe **[L3Co(hfacac)₂]** und **[L5Co(hfacac)₂]**.^[139]

3.2.5 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch Trifluoroacetylacetonatoliganden auf die Redoxchemie und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe

Auf Grundlage der beobachteten Reaktivitäten der acac- und hfacac-Komplexe wurden im nächsten Schritt Trifluoroacetylacetonatoliganden (tfacac) verwendet. Motiviert wurde dieses systematische Vorgehen durch die Erwartung einer beobachtbaren Valenztautomerie in den entsprechenden Komplexen. Die Energieunterschiede der Redoxisomere sollten sowohl für die monokationischen als auch für die dikationischen Komplexe deutlich geringer sein, was die Möglichkeit eines intramolekularen Elektronentransfers (IET), ausgelöst durch Temperaturänderung oder Lösungsmittelpolarität, eröffnet.

Hierfür wurde zunächst das Cobaltsalz $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthetisiert. Dieses konnte durch Umsetzung von CoCl_2 -Hexahydrat mit Trifluoroacetylaceton in Methanol unter Verwendung von Natriumhydroxid als Base in einer Ausbeute von 81% erhalten werden. Quantenchemischen Rechnungen zufolge sollte die Energiedifferenz der Redoxisomere für Liganden mit höherem Redoxpotential geringer sein, daher wurden zunächst Komplexe unter Verwendung der Liganden **L3** und **L5** synthetisiert. In einer Umsetzung der beiden Liganden mit einem Äquivalent $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnten nach zwei Stunden Reaktionszeit die gewünschten Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]** und

[L5Co(tfacac)₂] als hellrote Feststoffe in Ausbeuten von 93% und 94% erhalten werden. In Abbildung 3.54 sind die UV-vis-Spektren der Komplexe, aufgenommen in Dichlormethan, dargestellt. Analog zu den acac- und hfacac-Komplexen finden sich in den UV-vis-Spektren der tfacac-Komplexe ebenfalls zwei Banden im UV-Bereich. Die Absorptionsmaxima der beiden Banden liegen für **[L3Co(tfacac)₂]** bei $\lambda = 236$ nm und $\lambda = 299$ nm und für

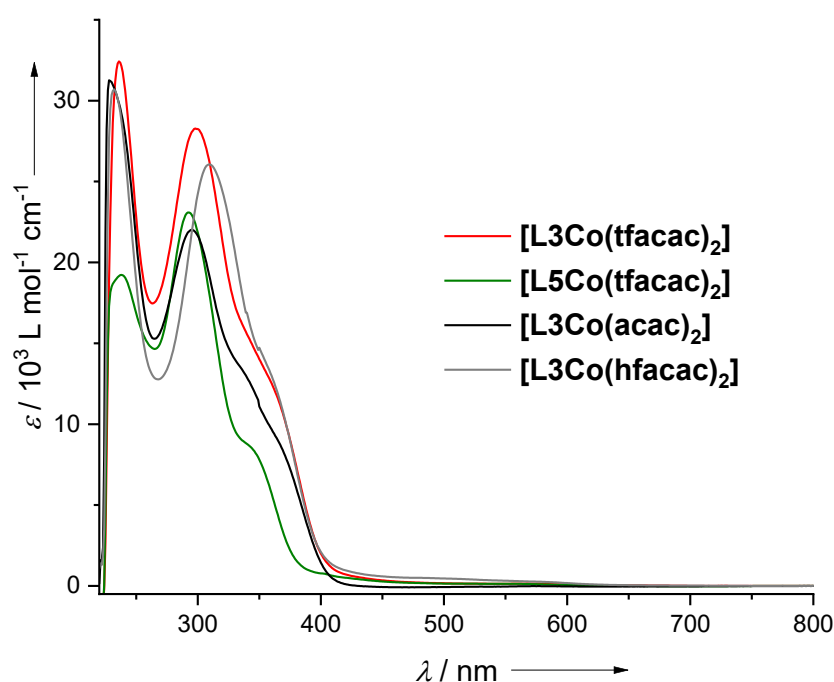


Abbildung 3.54: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]**, **[L5Co(tfacac)₂]**, **[L3Co(acac)₂]** und **[L3Co(hfacac)₂]** in Dichlormethan.

[L5Co(tfacac)₂] bei $\lambda = 237$ nm und $\lambda = 293$ nm. Vergleicht man die Absorptionsmaxima der Komplexe mit dem Liganden **L3** lässt sich für die niederenergetische Bande eine leichte bathochrome Verschiebung mit steigendem Substitutionsgrad der Coliganden erkennen. Dies ist vermutlich auf die zunehmende Delokalisierung der Doppelbindung in den Coliganden durch die +M-Effekte der F-Substituenten zurückzuführen. Insgesamt deuten die UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]** und **[L5Co(tfacac)₂]** auf eine übereinstimmende elektronische Struktur mit den entsprechenden acac- und hfacac-Komplexen hin.

Die Festkörperstruktur des Komplexes **[L3Co(tfacac)₂]** ist in Abbildung 3.55 dargestellt. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution der Coliganden können für den Komplex theoretisch sechs verschiedene Stereoisomere erhalten werden, wovon jeweils zwei Enantiomere ein Diastereomerenpaar bilden. Weitere Festkörperstrukturanalysen zeigen, dass kein Diastereomerenpaar exklusiv gebildet wird und dass sich eine statistische Bildung vermuten lässt. Unterschiede in der Reaktivität oder den optischen Eigenschaften lassen

sich nicht beobachten. Auch eine Trennung der Diastereomere ist nicht trivial, weswegen alle Folgereaktionen mit Diastereomerenmischungen unbekanntes Verhältnisses durchgeführt wurden. Die Festkörperstruktur von **[L3Co(tfacac)₂]** zeigt ähnliche Bindungslängen wie sie schon in den Festkörperstrukturen der acac- und hfacac-Komplexe gefunden wurden. So liegt die C1-C2-Bindungslänge mit 1.405(5) Å in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechenden Bindungslängen der Komplexe **[L3Co(acac)₂]** (1.411(3) Å) und **[L3Co(hfacac)₂]** (1.399(6) Å) und bestätigt das Vorliegen des neutralen Bisguanidinliganden. Auch die durchschnittlichen N-Co-Bindungslängen, sowie die durchschnittlichen Co-O-Bindungslängen entsprechen mit 2.118(3) Å bzw. 2.089(2) Å den für einen *high-spin* Co^{II}-Komplex erwarteten Werten. Bei den neutralen tfacac-Komplexen handelt es sich folglich ebenfalls um *high-spin* Co^{II}-Komplexe.

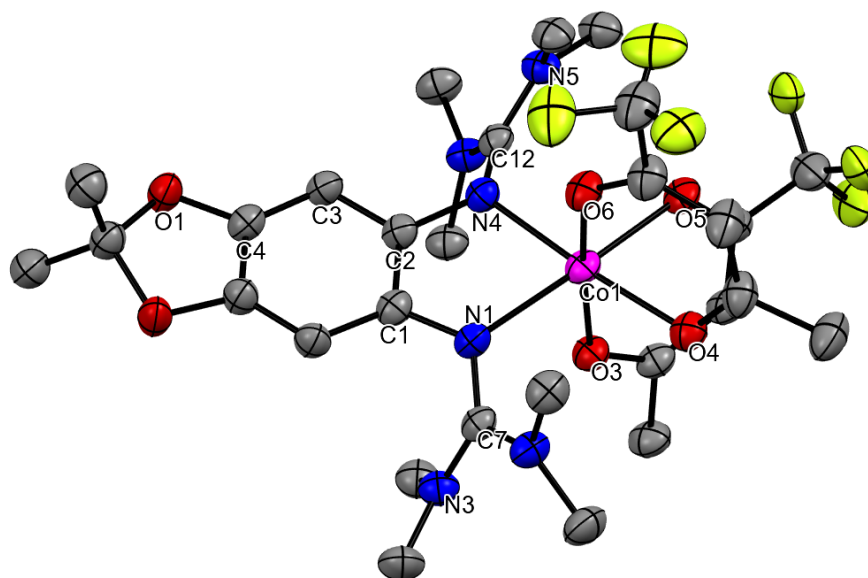


Abbildung 3.55: Festkörperstruktur von **[L3Co(tfacac)₂]**. Wasserstoffatome und cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-C2 1.405(5), C2-C3 1.415(5), C3-C4 1.371(5), C4-O1 1.380(4), C1-N1 1.415(4), C2-N4 1.411(4), N1-C7 1.320(4), N4-C12 1.324(4), C7-N3 1.366(4), C12-N5 1.354(4), N1-Co1 2.138(3), N4-Co1 2.097(3), Co1-O3 2.068(2), Co1-O4 2.099(2), Co1-O5 2.122(2), Co1-O6 2.067(2).

Um das Redoxverhalten der Komplexe zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme der beiden Verbindungen in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.56 dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass beide Komplexe, analog zu den hfacac-Komplexen, zwei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte zeigen. Für **[L3Co(tfacac)₂]** liegen die Redoxpotentiale bei $E_{1/2} = -0.38$ V und $E_{1/2} = 0.05$ V und für **[L5Co(tfacac)₂]** bei $E_{1/2} = -0.44$ V und $E_{1/2} = -0.14$ V. Für zweiten Komplex lässt sich zudem noch eine breite, schwache Bande oberhalb von 0.8 V detektieren, welche vermutlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. Aufgrund des zu den hfacac-Komplexen ähnlichen Verlauf der Cyclovoltammogramme lassen sich die beiden 1-Elektronenoxidationsschritte ebenfalls

ligandenzentrierten Oxidationen zuordnen. Interessanterweise liegen die Redoxpotentiale des ersten Oxidationschritts für beide Komplexe bei tieferen Werten als die der freien

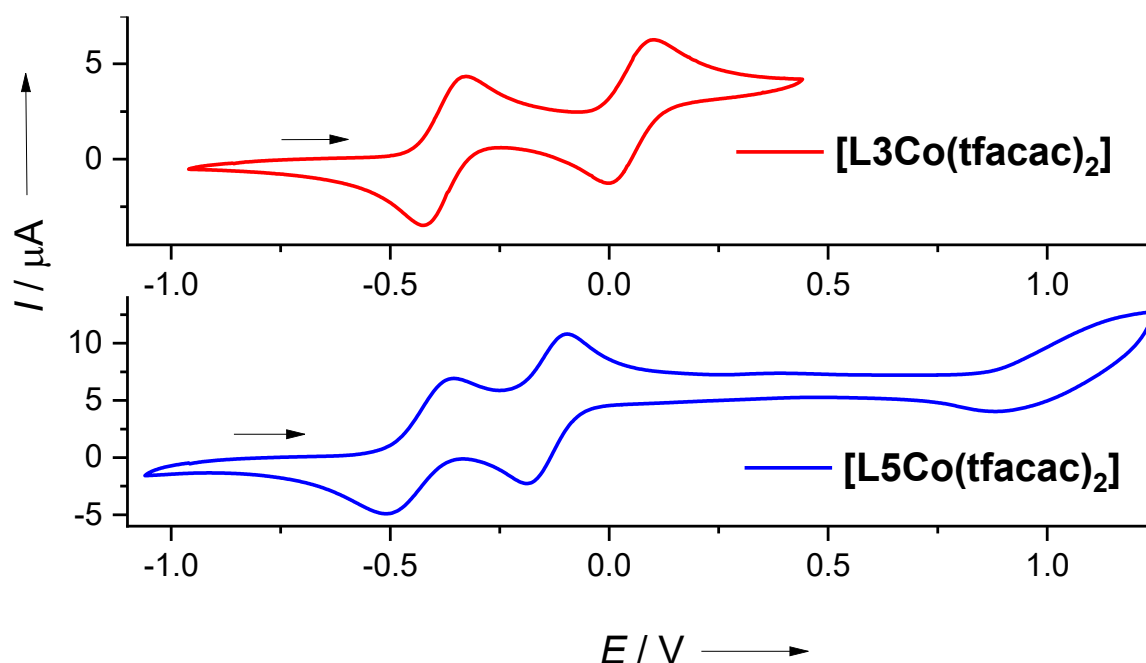


Abbildung 3.56: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{L3}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)]$ und $[\text{L5}(\text{Co}(\text{tfacac})_2)]$ in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, $0.1 \text{ M N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

	$[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$	$[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$
$E_{1/2}(1) (E_{\text{ox}})$	-0.38 (-0.33)	-0.44 (-0.36)
$E_{1/2}(2) (E_{\text{ox}})$	0.05 (0.09)	-0.14 (-0.10)

Tabelle 3.16: Redoxpotentiale der Verbindungen $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$ in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Liganden. Entgegen den üblichen Beobachtungen führt hier die Koordination des Lewis-sauren Metalls an die Bisguanidinliganden also zu einer Verringerung des Redoxpotentials. Dies lässt sich durch einen signifikanten kovalenten Bindungsanteil der Ligand-Metallbindung erklären. Die Annäherung der Redoxpotentiale von Bisguanidinliganden und Cobaltatom durch Verwendung der tfacac-Coliganden führt zu einer energetischen Annäherung der Grenzorbitale beider Bindungspartner und damit zu höherem kovalenten Bindungsanteil. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Redoxpotentiale genauer zu untersuchen, wurde für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$ eine weitere cyclovoltammetrische Messung in Acetonitril durchgeführt. Deutlich wurde hier eine Verschiebung der Redoxpotentiale zu $E_{1/2} = -0.30 \text{ V}$ und $E_{1/2} = -0.01 \text{ V}$, sowie ein deutlicher Unterschied der Integrale der Oxidations- und Reduktionsbanden, was auf eine eingeschränkte Reversibilität dieser hindeutet. Die Differenz zwischen den beiden Oxidationsschritten ist in Acetonitril also deutlich geringer ($\Delta E_{1/2} = 0.29 \text{ V}$), was auf eine energetische Stabilisierung der zweifach

oxidierten Spezies durch den Solvatationseffekt in diesem polaren Lösungsmittel hindeutet. Insgesamt zeigt sich für beide Komplexe keine cobaltzentrierte Oxidation in dem verwendeten Potentialfenster.

Um eine cobaltzentrierte Oxidation in den tfacac-Cobaltkomplexen energetisch zu begünstigen, wurde ein weiterer Ligand synthetisiert. Dieser zeigt ein deutlich höheres Redoxpotential als der Ligand **L3**, was die ligandenzentrierte Oxidation energetisch benachteiligen und die cobaltzentrierte Oxidation begünstigen sollte. Vorangegangene Arbeiten zu Bisguanidinliganden zeigen, dass die Verwendung eines Benzodioxansystems im Vergleich zum Dimethylbenzodioxol zu einer Erhöhung des Redoxpotentials des Bisguanidinliganden führt.^[80] Weiterhin zeigen Liganden mit Tetramethylguanidinosubstituenten im Vergleich zu analogen Verbindungen mit anderen Guanidinosubstituenten höhere Redoxpotentiale, weshalb der Ligand **L6** als Benzodioxansystem mit Tetramethylguanidinosubstituenten konzipiert wurde. Die Synthese erfolgte ausgehend von dem protonierten Amin 2,3-Dihydrobenzo[b][1,4]dioxan-6,7-diammoniumchlorid, welches mit 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid in Acetonitril unter Verwendung von Triethylamin als Base umgesetzt wurde. Der Ligand **L6** wurde dann in einer Ausbeute von 74% als farbloser Feststoff erhalten. Abbildung 3.57 zeigt die Lewis-Struktur sowie die experimentell bestimmten Redoxpotentiale des Liganden. Wie erwartet ist das Redoxpotential des Liganden **L6** höher als das der anderen verwendeten Ligandensysteme. Es finden sich zwei reversible 1-Elektronenoxidationen bei $E_{1/2} = -0.17$ V und $E_{1/2} = -0.01$ V.

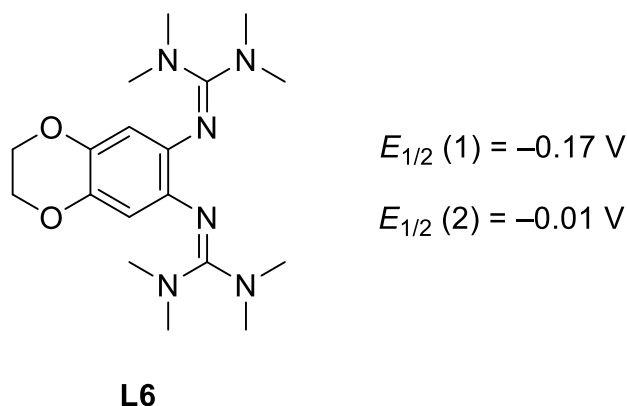


Abbildung 3.57: Lewis-Struktur des Bisguanidinyliganden **L6** und die über cyclovoltmetrische Messungen bestimmten Redoxpotentiale in Dichlormethan. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Der Ligand **L6** wurde dann analog zu den anderen tfacac-Komplexen mit einem Äquivalent $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan umgesetzt und das Produkt **[L6Co(tfacac)₂]** in einer Ausbeute von 97% als blass-roter Feststoff erhalten. Die Cyclovoltammogramme der Verbindung, gemessen in Dichlormethan sowie Acetonitril sind in Abbildung 3.58 dargestellt.

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **[L6Co(tfacac)₂]** in Dichlormethan unterscheidet sich deutlich von den Cyclovoltammogrammen der anderen tfacac-Komplexe. So finden sich hier drei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte bei Redoxpotentialen von $E_{1/2} = -0.23$ V, $E_{1/2} = 0.21$ V und $E_{1/2} = 0.71$ V. Das Vorhandensein von drei Redoxereignissen deutet auf einen cobaltzentrierten Oxidationsschritt dieses Komplexes in Dichlormethan hin. Entsprechende Bandenanzahlen wurden für die acac- und dbm-Komplexe der Liganden **L3**, **L4** und **L5** gefunden, welche einen cobaltzentrierten Oxidationsschritt zeigen. Folglich führt die Substitution des Guanidinliganden durch einen Liganden mit höherem Redoxpotential zu einer Verschiebung des metallzentrierten Oxidationsschrittes in den gemessenen Potentialbereich. Die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel führt jedoch zu einem deutlich abweichenden Erscheinungsbild. So finden sich lediglich zwei Oxidationsschritte, wobei nur der erste eine vollständige Reversibilität zeigt. Die erste, reversible Oxidation liegt bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.20$ V. Das zweite unvollständig reversible Redoxereignis bei $E_{1/2} = 0.06$ V. Die deutliche Verschiebung des Potentials und die fehlende Reversibilität der zweiten Redoxwelle deuten auf eine Änderung der elektronischen Struktur im Zuge der Oxidation im polaren Lösungsmittel CH₃CN hin. Analog zu den Komplexen **[L3(Co(tfacac)₂)]** und **[L5(Co(tfacac)₂)]** führt die Komplexbildung unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel zu einer Verringerung des Redoxpotentials der ersten Oxidation im Vergleich zum freien Liganden **L6**.

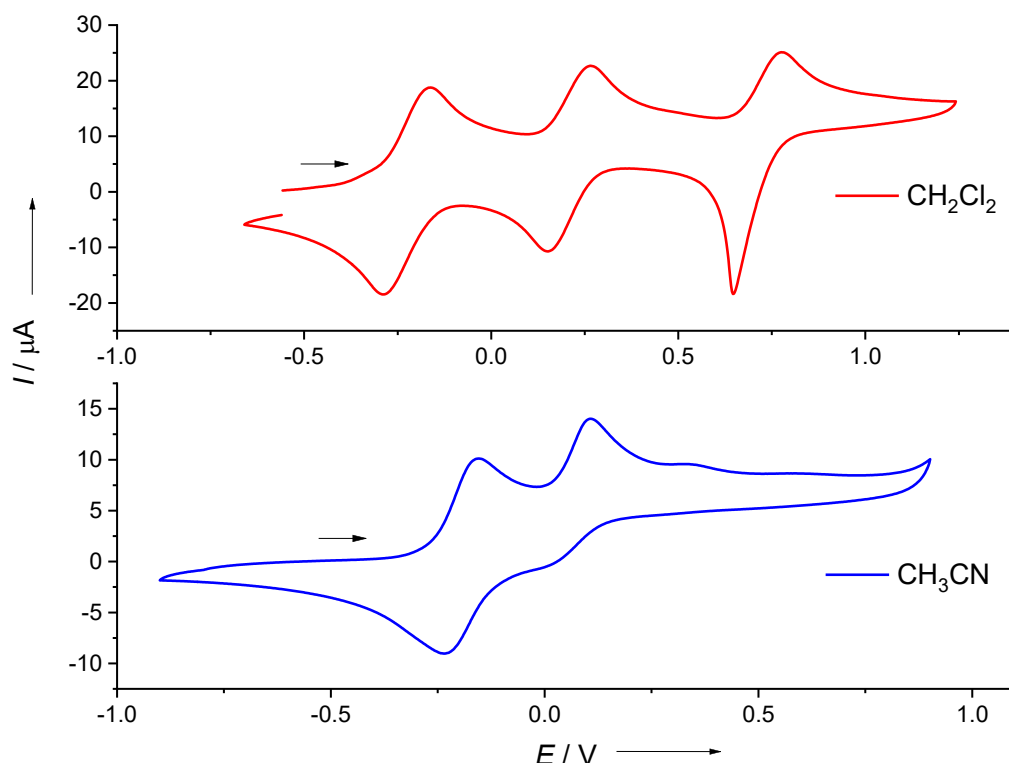


Abbildung 3.58: Cyclovoltammogramme des Komplexes **[L6Co(tfacac)₂]** in CH₂Cl₂ und MeCN (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M N(ⁿBu)₄PF₆ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV·s⁻¹). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN
$E_{1/2}(1) (E_{ox})$	-0.23 (-0.16)	-0.20 (-0.16)
$E_{1/2}(2) (E_{ox})$	0.21 (0.26)	0.06 (0.11)
$E_{1/2}(3) (E_{ox})$	0.71 (0.78)	-

Tabelle 3.17: Redoxpotentiale der Verbindung **[L6Co(tfacac)₂]** in V in den Lösungsmitteln CH₂Cl₂ und CH₃CN. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc⁺/Fc angegeben.

ESR-Spektren der neutralen Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]**, **[L5Co(tfacac)₂]** und **[L6Co(tfacac)₂]** gemessen in Dichlormethan sind in Abbildung 3.59 dargestellt. Die Spektren zeigen ähnliche Verläufe wie die Spektren der entsprechenden acac- und hfacac-Komplexe, unterscheiden sich Falle des Komplexes **[L5Co(tfacac)₂]** jedoch in der Ausprägung der Anisotropie. Für die Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]** und **[L6Co(tfacac)₂]** finden sich g'_{\perp} -Werte von $g'_{\perp} = 7.03$ und $g'_{\perp} = 7.01$ und g'_{\parallel} -Werte von $g'_{\parallel} = 2.36$ und $g'_{\parallel} = 2.34$ was zu effektiven g' -Werten von $g_{eff} = 3.92$ und $g_{eff} = 3.90$ für die Komplexe mit den Liganden **L3** bzw. **L6** führt. Diese liegen folglich im selben Bereich wie die gefundenen Werte der acac- und hfacac-Komplexe. Die Hyperfeinkopplung der Signale im g'_{\perp} -Bereich ist dagegen deutlich komplexer bzw. schlechter aufgelöst, sodass sich keine Kopplungskonstante bestimmen lässt. Dies lässt sich vermutlich einerseits auf die unsymmetrische Kopplung zu den CF₃-Gruppen an den Coliganden, als auch andererseits auf die Präsenz von drei Diastereomeren zurückführen. Die starke Anisotropie zeigt sich ebenfalls im Spektrum des

Komplexes **[L5(Co(tfacac)₂]**. Hier ist die Aufspaltung des g-Wertes in alle drei Raumrichtungen, sowie eine deutliche Hyperfeinkopplung zum ⁵⁹Co-Kern ($I = 7/2$) sichtbar.

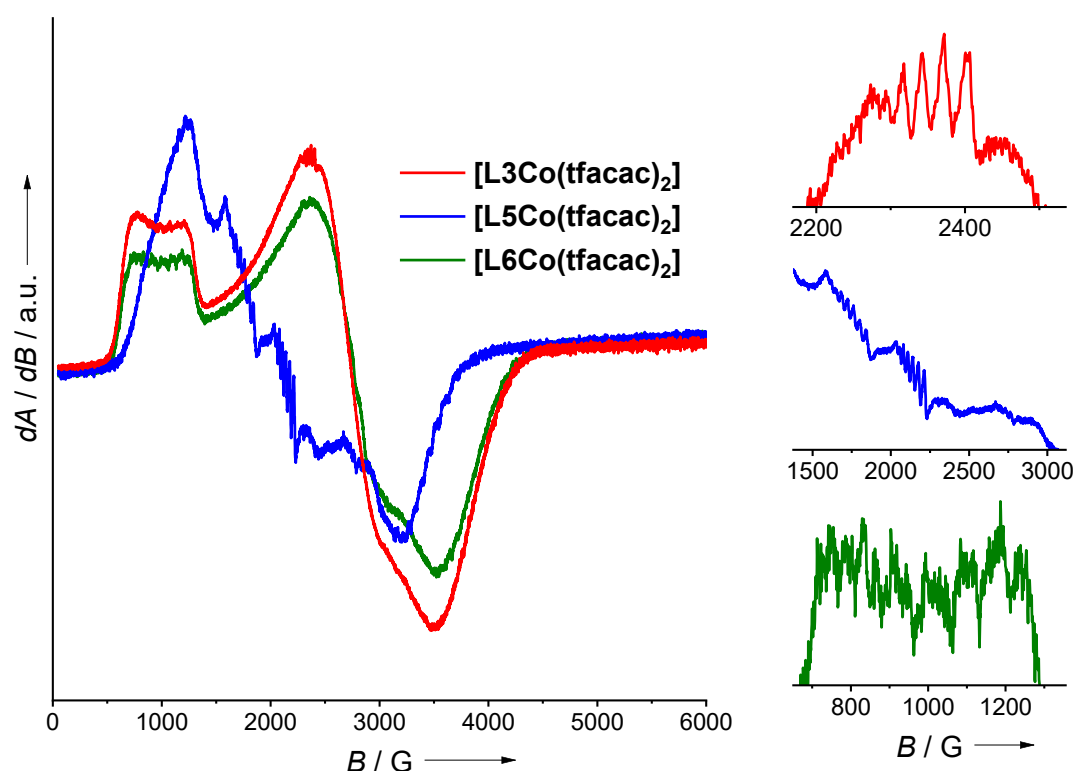


Abbildung 3.59: ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]**, **[L5Co(tfacac)₂]** und **[L6Co(tfacac)₂]** in Dichlormethan bei 11 K.^[168]

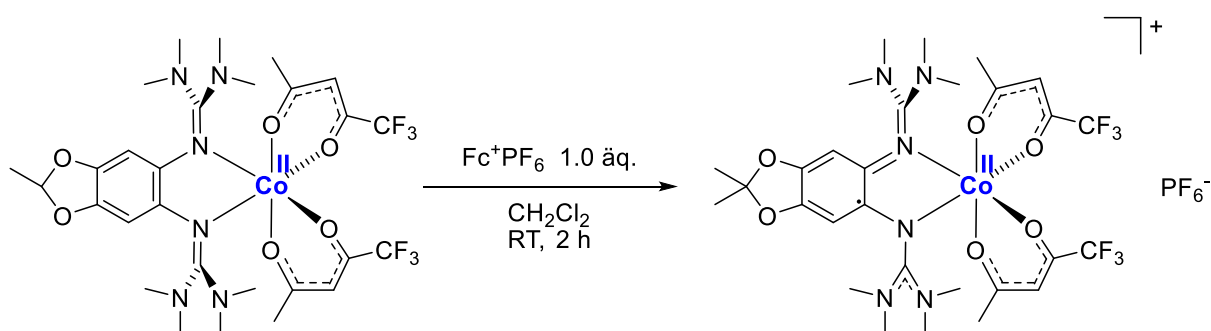
	[L3Co(tfacac)₂]	[L5Co(tfacac)₂]	[L6Co(tfacac)₂]
g'_{\perp}	7.03	$g_x = 5.68$	7.01
g'_{\parallel}	2.36	$g_y = 3.63, g_z = 2.15$	2.34
g_{eff}	3.92	3.82	3.90
A	30	38	-

Tabelle 3.18: g'_{\perp} -, g'_{\parallel} - und g_{eff} -Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten A (in G) der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]**, **[L5Co(tfacac)₂]** und **[L6Co(tfacac)₂]** erhalten aus ESR-Messungen in Dichlormethan bei 11 K.

Im Bereich von 1500–2250 G finden sich zwei Sätze von jeweils acht Linien mit einer Kopplungskonstante von $A = 30$ G. Die starke Anisotropie ist vermutlich auf die unterschiedliche Stärke der Interligand-Wasserstoffbrückenbindungen in diesem Komplex zurückzuführen. Die unterschiedliche Elektronendichte an den unsymmetrischen tfacac-Coliganden beeinflusst diese und führt zu einer geometrischen Verzerrung der Struktur. Im Spektrum des Komplexes **[L3(Co(tfacac)₂]** zeigt sich im g'_{\parallel} -Bereich ebenfalls die Andeutung einer Kopplung zum ⁵⁹Co-Kern ($I = 7/2$), welche jedoch lediglich vier Linien zeigt. Die verbleibenden vier sind vermutlich nicht aufgelöst oder liegen unter den anderen. Die Kopplungskonstante lässt sich hier zu $A = 38$ G bestimmen. Demnach liegen die Werte der

Kopplungskonstanten der Kopplung zum ^{59}Co -Kern im g'_{\parallel} -Bereich deutlich unterhalb der beobachteten Kopplungskonstanten im g'_{\perp} -Bereich der *acac*- und *hfacac*-Komplexe. Insgesamt bestätigen die ESR-Spektren die Struktur der Komplexe in Analogie zu den zuvor besprochenen Bisguanidinkomplexen als paramagnetische *high-spin* Co^{II} -Komplexe.

Die Darstellung der einfach oxidierten Komplexe erfolgte durch Umsetzung der neutralen Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$ mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat in Dichlormethan. Die monokationischen Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ wurden als dunkelgelbe Feststoffe in Ausbeuten von 87–91% erhalten. In Schema 3.10 sind die durchgeführten Reaktionen am Beispiel der Synthese von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ dargestellt.



Schema 3.10: Darstellung der einfach oxidierten Komplexe am Beispiel von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$.

Die Festkörperstrukturen der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ sind in Abbildung 3.60 dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die Konfiguration der *tfacac*-Coliganden sich in beiden Strukturen unterscheidet. So findet sich in der Festkörperstruktur des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$, analog zur Festkörperstruktur des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$, eine CF_3 -Gruppe neben einem axial gebundenen Sauerstoffatom und eine neben einem äquatorial gebundenen Sauerstoffatom. In der Festkörperstruktur des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ dagegen, befinden sich beide CF_3 -Gruppen neben einem axial gebundenen Sauerstoffatom, was die Vermutung von Isomergemischen der Verbindungen weiter bekräftigt. Betrachtet man die Bindungslängen der aromatischen Systeme finden sich C1-C2-Bindungslängen von 1.457(2) Å und 1.473(3) Å für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ was auf eine Oxidation des Liganden schließen lässt. Gleichzeitig liegen die durchschnittlichen N-Co-Bindungslängen mit 2.103(2) Å und 2.087(2) Å in dem für eine N- Co^{II} -Bindung erwartetem Bereich und ähneln den für die monokationischen *hfacac*-Komplexe gefundenen Bindungslängen. Bei den monokationischen *tfacac*-Komplexen handelt es sich demnach übereinstimmend mit den

entsprechenden hfacac-Komplexen um Co^{II} -Komplexe mit monokationischem Bisguanidinliganden.

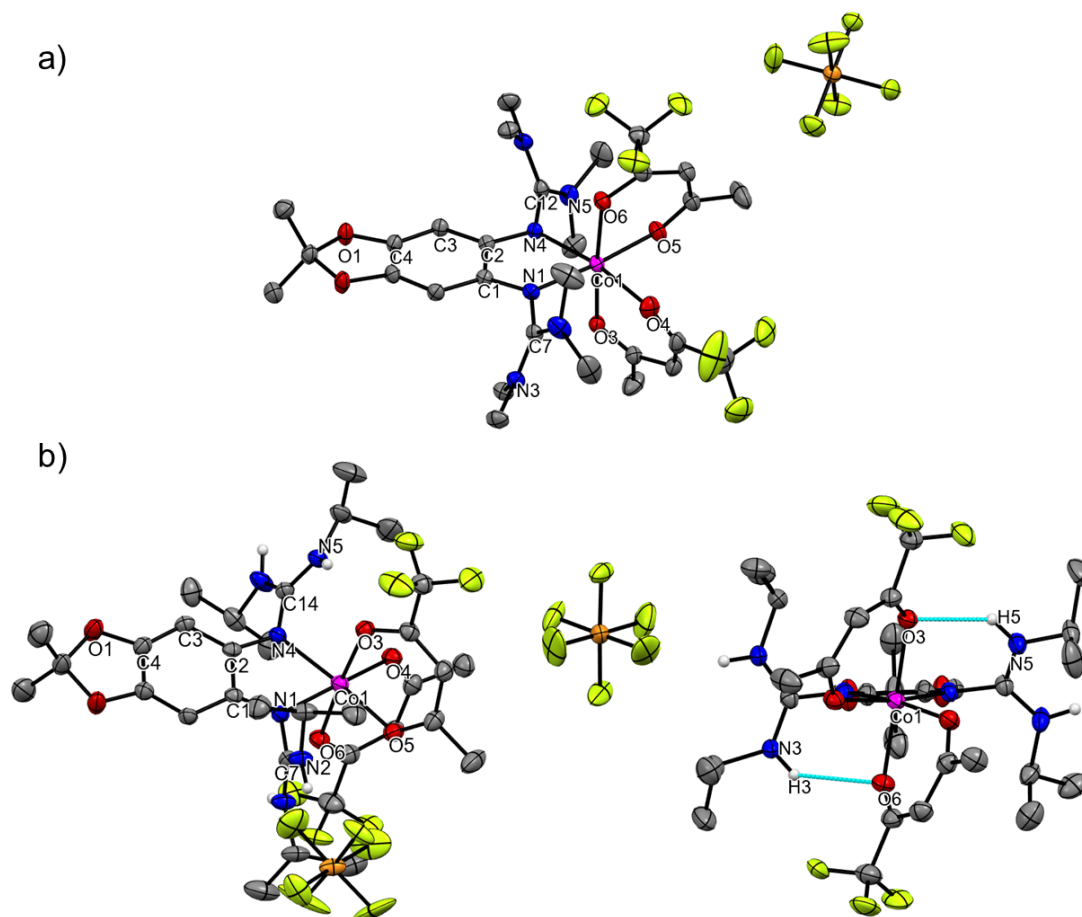


Abbildung 3.60: Festkörperstrukturen von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ (a) und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ (b). Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$: C1-C2 1.457(2), C2-C3 1.420(2), C3-C4 1.360(2), C4-O1 1.353(2), C1-N1 1.353(2), C2-N4 1.355(2), N1-C7 1.369(2), N4-C12 1.365(2), C7-N3 1.341(2), C12-N5 1.330(2), N1-Co1 2.104(2), N4-Co1 2.102(2), Co1-O3 2.063(2), Co1-O4 2.065(2), Co1-O5 2.066(2), Co1-O6 2.049(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$: C1-C2 1.473(3), C2-C3 1.417(3), C3-C4 1.355(3), C4-O1 1.350(3), C1-N1 1.329(3), C2-N4 1.338(3), N1-C7 1.382(3), N4-C14 1.386(3), C7-N2 1.308(3), C14-N5 1.314(3), N1-Co1 2.075(2), N4-Co1 2.099(2), Co1-O3 2.069(2), Co1-O4 2.041(2), Co1-O5 2.056(2), Co1-O6 2.082(2), N3-O6 3.118(3), H3-O6 2.58(2), N5-O3 2.980(3), H5-O3 2.28(2).

Um diese Struktur auch für den Komplex $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ und für alle Komplexe in Lösung zu verifizieren wurden UV-vis-Spektren der drei einfach oxidierten Komplexe in Dichlormethan aufgenommen. Diese und das Spektrum des neutralen Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$ sind in Abbildung 3.61 dargestellt. Die drei Spektren der einfach oxidierten Komplexe zeigen einen ähnlichen Bandenverlauf. So finden sich neben zwei starken Banden im UV-Bereich, eine für das monooxidiertere Ligandensystem charakteristische Bande bei etwa 370 nm, sowie eine weitere schwache Bande zwischen 450 nm und 490 nm. Die Bandenstruktur stimmt damit sehr gut mit den beobachteten Banden in den UV-vis-Spektren der monokationischen hfacac-Komplexen überein und bestätigt für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ die aus den Festkörperstrukturen erhaltene elektronische Struktur in Lösung und legt für den Komplex $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ eine analoge

Struktur in Lösung nahe. Ein deutlicher Unterschied zu den Spektren der hfacac-Komplexe ist eine sehr breite, relativ intensive Absorption der einfach oxidierten tfacac-Komplexe im sichtbaren Bereich zwischen 500 nm und 800 nm. Für den Komplex **[L6Co(tfacac)₂]PF₆** liegt diese zudem teilweise im nahen Infrarotbereich oberhalb von 800 nm. Das Spektrum des

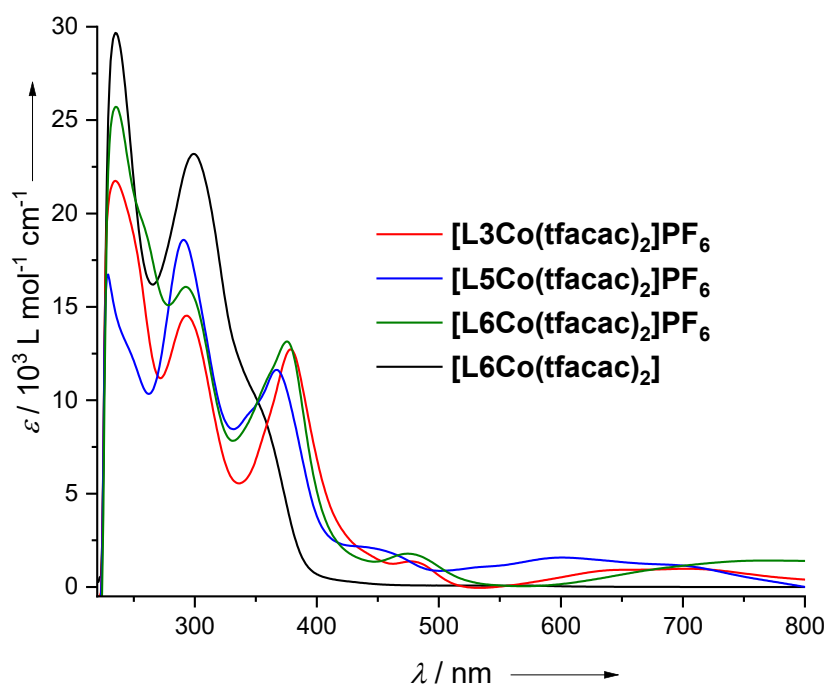


Abbildung 3.61: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]PF₆**, **[L5Co(tfacac)₂]PF₆**, **[L6Co(tfacac)₂]PF₆** und **[L6Co(tfacac)₂]** in Dichlormethan.

neutralen Komplexes **[L6Co(tfacac)₂]** zeigt übereinstimmend mit den anderen neutralen Komplexen zwei intensive Banden im UV-Bereich und keine Absorption im sichtbaren Bereich, wodurch auch hier die Formulierung als paramagnetischer *high-spin* Co^{II}-Komplex bestätigt wird.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften, speziell bezüglich einer möglichen temperaturabhängigen Redoxisomerie der monokationischen Komplexe, sowie zur Bestätigung des Spinzustandes wurden magnetometrische Messungen (SQUID) der drei Komplexe durchgeführt. Die erhaltenen Kurven, in welchen die jeweiligen χT -Werte gegen die Temperatur aufgetragen sind, finden sich in Abbildung 3.62. Die Kurven der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]PF₆** und **[L5Co(tfacac)₂]PF₆** zeigen bei 300 K χT -Werte von $3.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $3.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ und bestätigen damit die Formulierung als Co^{II}-Komplexe mit radikalischem Guanidinliganden. Identisch zu den monokationischen hfacac-Komplexen liegen auch hier die χT -Werte über dem nach der Spin-Only Formel erwarteten Wert, was sich auf den starken Spinbahnbeitrag in oktaedrisch koordinierten Co^{II}-Komplexen zurückzuführen lässt. Mit sinkender Temperatur verändern sich die χT -Werte beider

Komplexe nur minimal, was auf eine sehr schwache Kopplung der Spinzentren hindeutet. Unterhalb von 25 K findet dann ein überraschender Anstieg der χT -Werte auf $4.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 8 K für $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ und auf $4.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 10 K für $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ statt. Ein ähnliches Verhalten wurde schon für andere Cobaltkomplexe mit Guanidinliganden beobachtet und beruht auf intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen.^[65] Der Effekt verstärkt sich zudem mit sinkender Magnetfeldstärke.

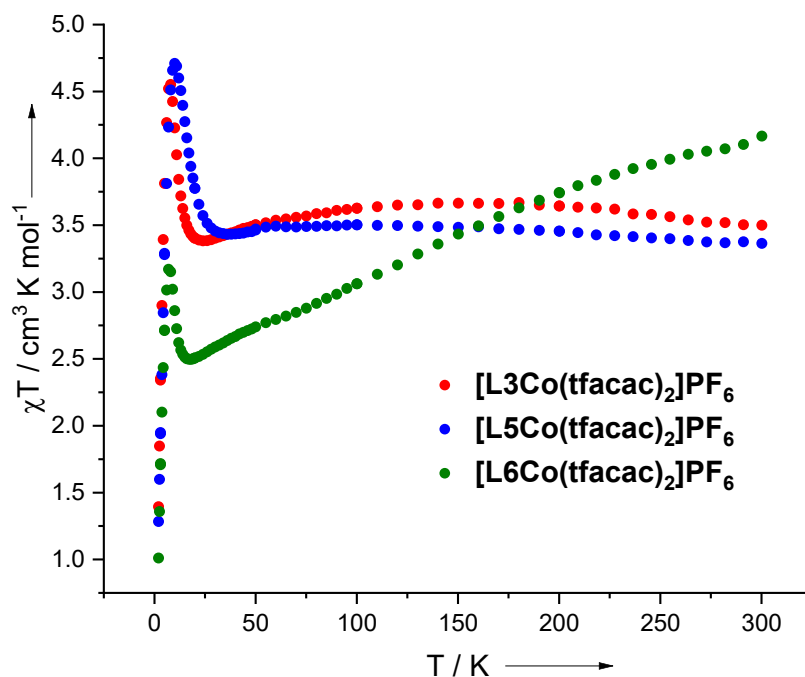
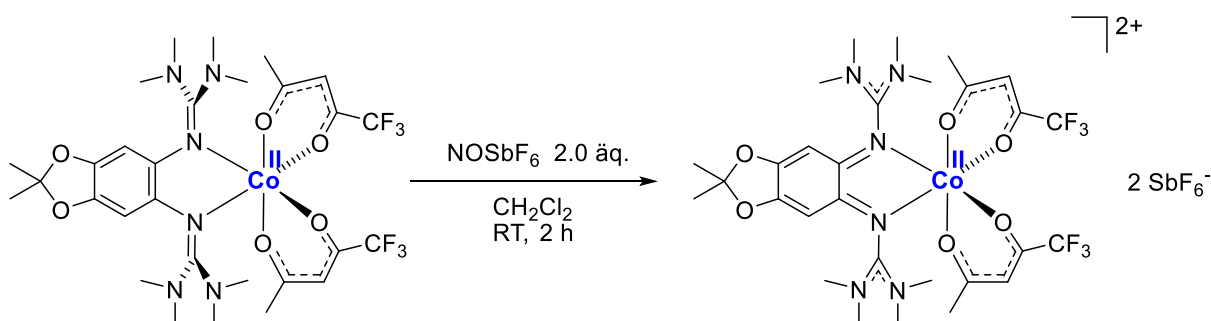


Abbildung 3.62: SQUID-Kurven der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ im Temperaturbereich von 2–300 K bei 50 mT.

Unterhalb von 10 K lässt sich dann der, für oktaedrische Co^{II} -Komplexe charakteristische, Abfall der χT -Werte, aufgrund der zunehmenden Besetzung des Dublett-Grundzustands, verzeichnen. Die magnetometrischen Kurven bestätigen folglich die elektronische Struktur der Komplexe im Festkörper. Für den Komplex $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$ lässt sich bei 300 K ein etwas höherer χT -Wert von $4.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ detektieren, welcher im Gegensatz zu den Verläufen der anderen beiden Komplexe mit sinkender Temperatur nahezu linear auf einen Wert von $3.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 100 K abfällt. Der hohe χT -Wert bei 300 K bestätigt eindeutig die Präsenz eines Co^{II} -Komplexes mit monokationischem Bisguanidinliganden. Die lineare Abnahme des χT -Wertes mit sinkender Temperatur dagegen, könnte auf eine teilweise Umwandlung des Co^{II} -Komplexes zum redoxisomeren Co^{III} -Komplex hindeuten. Grundlage hierfür stellt die geringere Enthalpie des Singulett-Zustandes (Co^{III}) im Vergleich zum Quintett-Zustand (Co^{II}) dar. Diese Vermutung lässt sich jedoch nicht durch weitere Experimente verifizieren. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich auch hier zunächst ein, durch intermolekulare Wechselwirkung bedingter Anstieg, des χT -Wertes bis zu einem Maximum

von $3.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 7 K, bevor der Wert ähnlich den anderen Komplexen drastisch abnimmt. Folglich bestätigen die magnetometrischen Messungen für den ersten Oxidationsschritt eine ligandenzentrierte Oxidation in allen drei Komplexen.

Die chemische Darstellung der zweifach oxidierten Komplexe gelang über die Umsetzung der neutralen Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$ mit zwei Äquivalenten NOSbF_6 in Dichlormethan. Die Komplexe wurden nach zwei Stunden Reaktionszeit im Falle von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ als braun-gelbe Feststoffe und im Falle von $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ als violetter Feststoff in Ausbeuten von 80–83% erhalten. Schema 3.11 zeigt die durchgeführten Reaktionen am Beispiel der Synthese von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$.



Schema 3.11: Darstellung der zweifach oxidierten Komplexe am Beispiel der Synthese von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$.

Aufgrund der unterschiedlichen Farbigkeit der Verbindung $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$, welche der Verbindung $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ ähnelt, lässt sich für diesen Komplex eine analoge elektronische Struktur vermuten. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst UV-vis-Spektren der drei Komplexe in Dichlormethan aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sowie Bilder der Lösungen sind in Abbildung 3.63 dargestellt. Vergleicht man die UV-vis-Spektren der drei Komplexe zeigt sich, dass die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ eine deutliche Bande bei etwa 450 nm zeigen, was auf die Präsenz eines zweifach oxidierten Bisguanidinliganden in diesen Komplexen hindeutet. Im Spektrum des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ dagegen, findet sich keine Bande in diesem Bereich, sondern lediglich eine sehr breite Bande geringer Absorption zwischen 500 nm und 600 nm. Weiterhin zeigt sich in diesem Spektrum ein Signal bei etwa 370 nm, welches sich in den Spektren der anderen Komplexe nicht findet. Eine Absorptionsbande an ähnlicher Position lässt sich sowohl für die einfach oxidierten hfacac-Komplexe und tfacac-Komplexe, als auch für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{acac})_2](\text{PF}_6)_2$ (vgl. Abb. 3.28) finden. Diese Verbindungen zeichnen sich durch einen monokationischen radikalischen Bisguanidinliganden aus, was die Vermutung zulässt, dass es sich bei $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ zumindest anteilig um einen

Co^{III}-Komplex mit radikalischem Bisguanidinliganden handeln könnte, während die Komplexe **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L5Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** Co^{II}-Komplexe mit dikationischem Bisguanidinliganden darstellen.

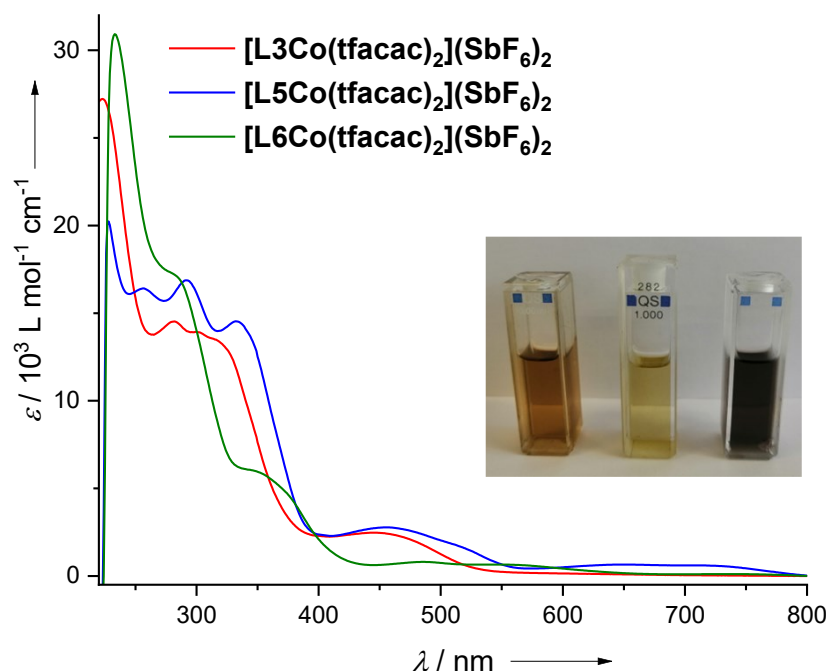


Abbildung 3.63: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂**, **[L5Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** in Dichlormethan sowie von links nach rechts Bilder der Lösungen von **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂**, **[L5Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** in Dichlormethan.

In Abbildung 3.64 ist die Festkörperstruktur des Komplexes **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** dargestellt. Für diese C_{2v} -symmetrische Struktur findet sich eine weitere Konfiguration der tfacac-Coliganden. So liegen hier beide CF₃-Gruppen neben äquatorial gebundenen Sauerstoffatomen. In den Festkörperstrukturen der tfacac-Komplexe konnten somit alle drei möglichen Substitutionsmuster der Coliganden beobachtet werden. Betrachtet man die C1-C1-Bindungslänge findet sich ein Wert von 1.512(6) Å. Diese im Vergleich zum neutralen Komplex deutlich verlängerte Bindung deutet auf eine zweifache Oxidation des aromatischen Systems und damit des Bisguanidinliganden hin. Gleichzeitig finden sich N1-Co1-Bindungslängen von 2.135(3) Å, welche im Vergleich zu den gefundenen Werten des neutralen Komplexes **[L3Co(tfacac)₂]** von durchschnittlich 2.118(3) Å nur eine sehr geringe Änderung zeigen und damit den Erhalt der Oxidationsstufe +II des Cobaltatoms anzeigen. Bei dem Komplex **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** handelt es sich im Festkörper folglich um einem Co^{II}-Komplex mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden.

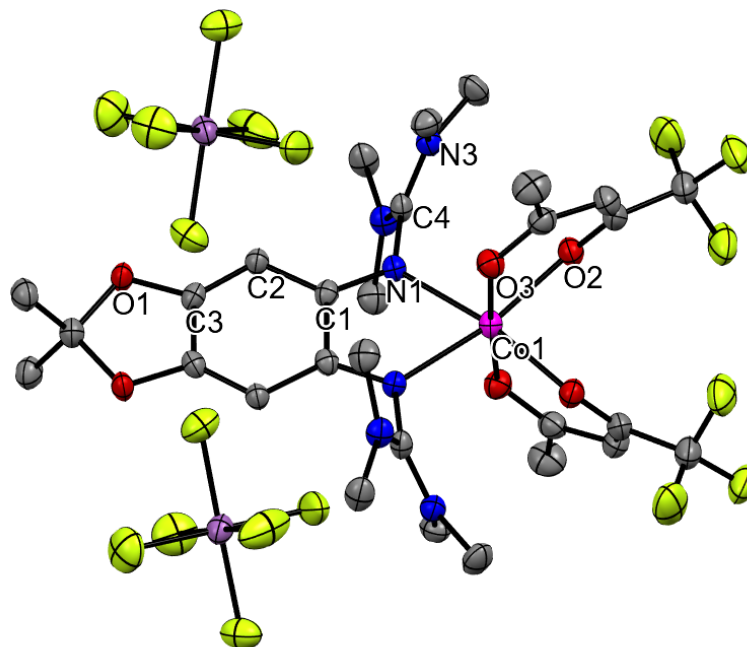


Abbildung 3.64: Festkörperstruktur von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$: C1-C1 1.512(6), C1-C2 1.422(4), C2-C3 1.345(4), C3-O1 1.330(4), C1-N1 1.307(4), N1-C4 1.420(4), C4-N3 1.326(4), N1-Co1 2.135(3), Co1-O2 2.032(2), Co1-O3 2.045(2).

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die elektronische Struktur und damit auf das UV-vis-Spektrum der Verbindung $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ zu untersuchen, wurden weitere Spektren in Acetonitril und Tetrahydrofuran aufgenommen. Diese sind, vergleichend mit dem Spektrum in Dichlormethan, sowie Bilder der Lösungen der drei Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Acetonitril, in Abbildung 3.65 dargestellt. Betrachtet man die Bilder der Acetonitrillösungen der Komplexe wird deutlich, dass die Lösung des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ deutlich weniger intensiv und rot statt violett gefärbt ist. Auf die Farben der Lösungen der anderen Komplexe hat der Wechsel des Lösungsmittels dagegen nur einen geringen Einfluss. Betrachtet man die UV-vis-Spektren des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Acetonitril oder THF wird zunächst deutlich, dass beide Spektren einen nahezu identischen Verlauf zeigen. Im Vergleich zum Spektrum in Dichlormethan, zeigen sich jedoch einige deutliche Unterschiede. So findet sich keine Bande im Bereich von 370 nm, sondern eine intensive Bande bei etwa 270 nm. Zum Vergleich wurde das Salz $\text{L6}(\text{SbF}_6)_2$ synthetisiert, welches in diesem Bereich ebenfalls eine deutliche Absorption zeigt. Weiterhin findet man auch, die in beiden Spektren deutlich erkennbare breite Bande zwischen 450 nm und 600 nm im UV-vis-Spektrum des zweifach oxidierten freien Liganden. Diese Erkenntnisse deuten auf das Vorliegen des zweifach oxidierten Liganden und damit auf die Präsenz des Co^{II} -Redoxisomers in den Lösungsmitteln THF und MeCN hin. Bei Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan zu Acetonitril oder Tetrahydrofuran lässt sich also eine lösungsmittelabhängige Redoxisomerie

vermuten. Während in Dichlormethan überwiegend der Co^{III} -Komplex mit radikalischem Bisguanidinliganden vorzuliegen scheint, findet sich in Acetonitril oder Tetrahydrofuran überwiegend der Co^{II} -Komplex mit diaktionischem Bisguanidinliganden.

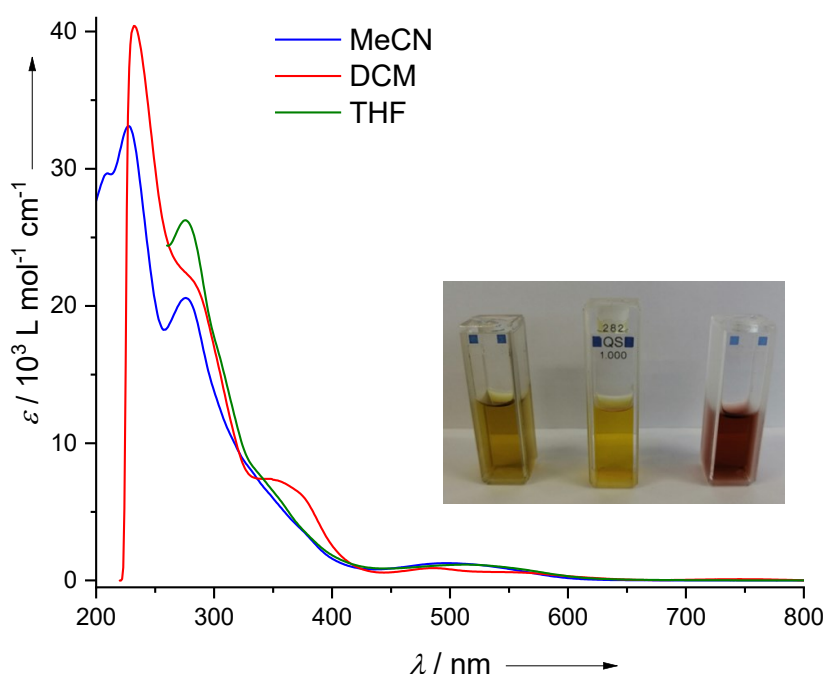


Abbildung 3.65: UV-vis-Spektren des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Dichlormethan, Acetonitril und Tetrahydrofuran sowie von links nach rechts Bilder der Lösungen von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Acetonitril.

Um die elektronische Struktur der Verbindung $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ im Festkörper zu untersuchen und ein Vergleich zu den Komplexen $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ aufzustellen, wurden magnetometrische Messungen (SQUID) der drei Komplexe durchgeführt. Die erhaltenen Kurven, in welchen die jeweiligen χT -Werte gegen die Temperatur aufgetragen sind, finden sich in Abbildung 3.66. Für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ finden sich bei 300 K χT -Werte von $2.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $2.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Unter Berücksichtigung des Spinbahnbeitrags zum magnetischen Moment, bestätigen diese Werte die vermutete elektronische Struktur der beiden Komplexe als Co^{II} -Komplexe mit dikationischem Bisguanidinliganden. Ähnliche χT -Werte wurden auch schon für die zweifach oxidierten hfacac-Komplexe gefunden (vgl. Abb. 3.52). Mit abnehmender Temperatur findet für beide Komplexe nur eine geringe Änderung der χT -Werte statt, was auf den Erhalt der elektronischen Struktur über den gesamten Temperaturbereich hindeutet. Unterhalb von 50 K zeigt sich dann die erwartete Abnahme der χT -Werte durch die zunehmende Besetzung des Dublett-Grundzustands. Unterhalb von 20 K findet sich für die Kurven aller drei Komplexe, der auch schon für die monokationischen Komplexe beobachtete, magnetfeldabhängige Anstieg des χT -Wertes aufgrund von

intermolekularen Wechselwirkungen. Für den Komplex **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** zeigt sich bei Raumtemperatur ein deutlich geringer χT -Wert von $1.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt

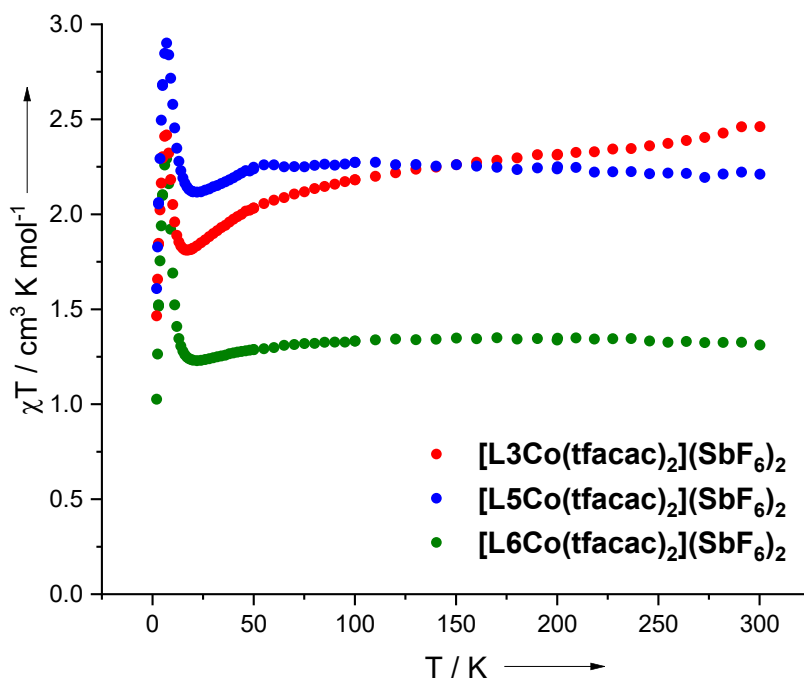


Abbildung 3.66: SQUID-Kurven der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂**, **[L5Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** im Temperaturbereich von 2–300 K bei 50 mT.

deutlich unterhalb der Werte der anderen beiden Komplexe und ebenfalls tiefer als der Spin-Only-Wert von $1.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, welcher sich für ein System mit drei ungepaarten Elektronen ergibt. Die Verbindung liegt also im Gegensatz zu den anderen beiden Komplexen nicht ausschließlich als Co^{II} -Komplex vor. Jedoch ist der gefundene Wert deutlich höher als der zu erwartende Wert von $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für ein System mit einem ungepaarten Elektron, was darauf hindeutet, dass im Festkörper ein Gemisch der beiden Redoxisomere vorliegt. Überraschender Weise scheint das Verhältnis auch keine Temperaturabhängigkeit zu zeigen, da mit sinkender Temperatur keine Änderung des χT -Wertes zu verzeichnen ist.

Um das magnetische Moment des Komplexes **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** in Lösung zu bestimmen und ein Vergleich innerhalb verschiedener Lösungsmittel anzustellen, wurden temperaturabhängige Evans-NMR-Experimente in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril durchgeführt.^[146–147] Vergleichend wurden analoge Messungen zu dem Komplex **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** durchgeführt. Die erhaltenen χ und χT -Werte sind in Tabelle 3.19 dargestellt. Für den Komplex **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** wurde bei 293 K in Acetonitril ein χT -Wert von $1.98 \text{ K cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden, welcher folglich etwas kleiner ausfällt als der, aus den magnetometrischen Messungen erhaltene Wert von $2.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Auch wenn keine

eindeutige Korrelation zwischen der Temperatur und dem χT -Wert abgeleitet werden kann, nimmt dieser mit sinkender Temperatur auf einen Wert von $1.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 233 K ab, was auf die Präsenz einer kleinen, aber mit sinkender Temperatur zunehmenden Menge des Co^{III} -Redoxisomers hindeuten könnte. In CD_2Cl_2 findet sich bei 293 K ein χT -Wert von $1.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, was auf das Vorliegen eines größeren Anteils des Co^{III} -Isomers in diesem Lösungsmittel hindeutet. Es kann jedoch keine Temperaturabhängigkeit des χT -Wertes abgeleitet werden. Für den Komplex **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** zeigt sich in CD_3CN ein χT -Wert von $1.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 293 K, welcher relativ nah an dem Wert von $1.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus den magnetometrischen Messungen liegt. Dies deutet auf das Vorliegen eines Redoxisomerengemisches in diesem Lösungsmittel hin. Mit abnehmender Temperatur verringert sich der gefundene χT -Wert auf $1.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 233 K, was mit der zunehmenden Umwandlung des Co^{II} -Redoxisomers zum Co^{III} -Redoxisomer zu erklären ist. Diese Temperaturabhängigkeit der Umwandlung lässt sich auf die geringere Enthalpie des Co^{III} -Redoxisomers zurückführen. Das Co^{II} -Isomer ist folglich entropisch begünstigt. In Dichlormethan findet sich bereits bei 293 K ein deutlich geringer χT -Wert von $1.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der UV-vis-Spektroskopie auf einen größeren Anteil des Co^{III} -Redoxisomers in diesem Lösungsmittel hindeutet. Mit abnehmender Temperatur verringert sich der χT -Wert auf $1.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 223 K und dann noch einmal deutlich auf $0.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 203 K. Letzteres könnte auf eine Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Redoxisomere in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen hindeuten. Die Ergebnisse der Evans-NMR-Experimente bestätigen die Vermutungen aus den UV-vis-Experimenten und den magnetometrischen Kurven und deuten auf eine lösungsmittelabhängige Redoxisomerie der zweifach oxidierten Komplexe im Allgemeinen und des Komplexes **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** im Speziellen hin.

CD ₃ CN [L3Co(tfacac) ₂](SbF ₆) ₂			
T [K]	χ^* [10 ⁻³ cm ³ ·mol ⁻¹]	(χ T)* [K cm ³ ·mol ⁻¹]	χ T [K cm ³ ·mol ⁻¹]
233.14	8.09	1.89	1.75
243.14	7.71	1.87	1.76
253.14	7.52	1.90	1.81
263.14	6.94	1.83	1.76
273.14	6.94	1.90	1.85
283.14	6.75	1.91	1.89
293.14	6.75	1.98	1.98

CD ₂ Cl ₂ [L3Co(tfacac) ₂](SbF ₆) ₂			
T [K]	χ^* [10 ⁻³ cm ³ ·mol ⁻¹]	(χ T)* [K cm ³ ·mol ⁻¹]	χ T [K cm ³ ·mol ⁻¹]
203.14	9.61	1.95	1.75
223.14	8.85	1.97	1.81
243.14	8.09	1.97	1.85
263.14	7.13	1.88	1.81
273.14	6.75	1.84	1.80
283.14	6.37	1.80	1.78
293.14	5.99	1.76	1.76

CD ₃ CN [L6Co(tfacac) ₂](SbF ₆) ₂			
T [K]	χ^* [10 ⁻³ cm ³ ·mol ⁻¹]	(χ T)* [K cm ³ ·mol ⁻¹]	χ T [K cm ³ ·mol ⁻¹]
233.14	6.19	1.44	1.34
243.14	5.91	1.44	1.35
253.14	5.76	1.46	1.39
263.14	5.62	1.48	1.42
273.14	5.62	1.54	1.50
283.14	5.47	1.55	1.53
293.14	5.33	1.56	1.56

CD ₂ Cl ₂ [L6Co(tfacac) ₂](SbF ₆) ₂			
T [K]	χ^* [10 ⁻³ cm ³ ·mol ⁻¹]	(χ T)* [K cm ³ ·mol ⁻¹]	χ T [K cm ³ ·mol ⁻¹]
203.14	5.44	1.11	0.99
223.14	5.89	1.31	1.21
243.14	5.59	1.36	1.28
263.14	5.14	1.35	1.30
273.14	4.68	1.28	1.25
283.14	4.38	1.24	1.22
293.14	4.23	1.24	1.24

Tabelle 3.19: Erhaltene χ^* , (χ T)* und χ T-Werte aus Evans-NMR-Experimenten der Komplexe [L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂ und [L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂ in Dichlormethan und Acetonitril im Temperaturbereich von 203–293 K. Die mit * markierten Werte wurden unter Verwendung konstanter Dichten (20 °C) bestimmt.

Um das Verhältnis der Redoxisomere zueinander zu bestimmen und den Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels genauer zu untersuchen, wurden umfassende ESR-Experimente durchgeführt. In Abbildung 3.67 sind die ESR-Spektren von [L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂ in Dichlormethan und Acetonitril bei 11 K dargestellt. Temperaturen von weniger 50 K sind notwendig, um ein Co^{II}-Signal zu detektieren. Dieses findet sich als Folge der Population des Kramer-Dubletts mit $S' = 1/2$, aufgrund der starken Spinbahnkopplung des Co^{II}-Atoms und der Verzerrung des Ligandenfelds bei einem g-Wert

von $g = 4.55$.^[150] Weiterhin findet sich in beiden Spektren ein zusätzliches Signal bei einem g -Wert von $g = 2.00$, was auf die Präsenz eines organischen ligandenzentrierten Radikals hindeutet. Ein solches Signal wurde beispielsweise auch in den ESR-Spektren der Co^{II} -Komplexe mit radikalischen Bisguanidinliganden **[L3Co(acac)](PF₆)₂** und **[L4Co(acac)₂](PF₆)₂** gefunden. Das Auftreten der beiden Signale spricht für das Vorhandensein von zwei Redoxisomeren in beiden Lösungsmitteln.

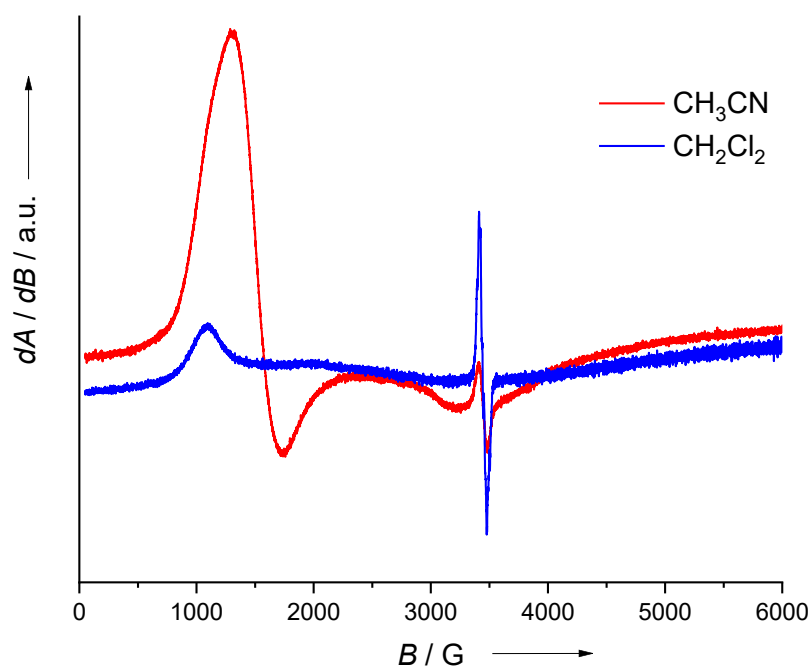


Abbildung 3.67: ESR-Spektren (9.63 GHz) des Komplexes **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** in Dichlormethan und Acetonitril bei 11 K.

Um das Verhältnis der Redoxisomere zueinander abzuschätzen, wurde das Verfahren der Doppelintegration angewendet. Von den, aufgrund der starken Spinbahnkopplung resultierenden, Multipletts im Co^{II} -Atom sind bei den vorherrschenden Bedingungen nur diejenigen mit $J = \frac{1}{2}$ besetzt. Im Magnetfeld führt dann der Zeemann-Effekt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus in zwei energetisch nicht entartete, welche als einzige für das ESR-Signal relevant sind. Auf dieser Grundlage entspricht das Intensitätsverhältnis der ESR-Signale dem molaren Verhältnis der Redoxisomere. Abbildung 3.68 zeigt das Ergebnis der Doppelintegration der beiden Spektren und das erhaltene Isomerenverhältnis. Es wird deutlich, dass in CH_3CN bei 11 K fast ausschließlich das Co^{II} -Redoxisomer vorliegt. Das Isomerenverhältnis liegt hier bei 99:1. Beim Wechsel des Lösungsmittels zu CH_2Cl_2 erhöht sich der Anteil des Co^{III} -Komplexes auf 11%. Der höhere Anteil in dem unpolaren nicht koordinierenden Lösungsmittel steht in Einklang mit den Ergebnissen der UV-vis-Spektroskopie und den Evans-NMR Experimenten. Anzumerken ist jedoch, dass auch in CH_2Cl_2 das Co^{II} -Redoxisomer mit einem Anteil von 89% deutlich überwiegt. Für den Komplex

[L5Co(tfacac)₂](SbF₆)₂ konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nur ein ESR-Spektrum in Acetonitril aufgenommen werden. Dies zeigt ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, wie das Spektrum des entsprechenden Komplexes mit dem Liganden **L3**. Auch hier ließ sich mittels Doppelintegration ein Redoxisomerenverhältnis von 99% zu 1% zugunsten des Co^{II}-Redoxisomers bestimmen.

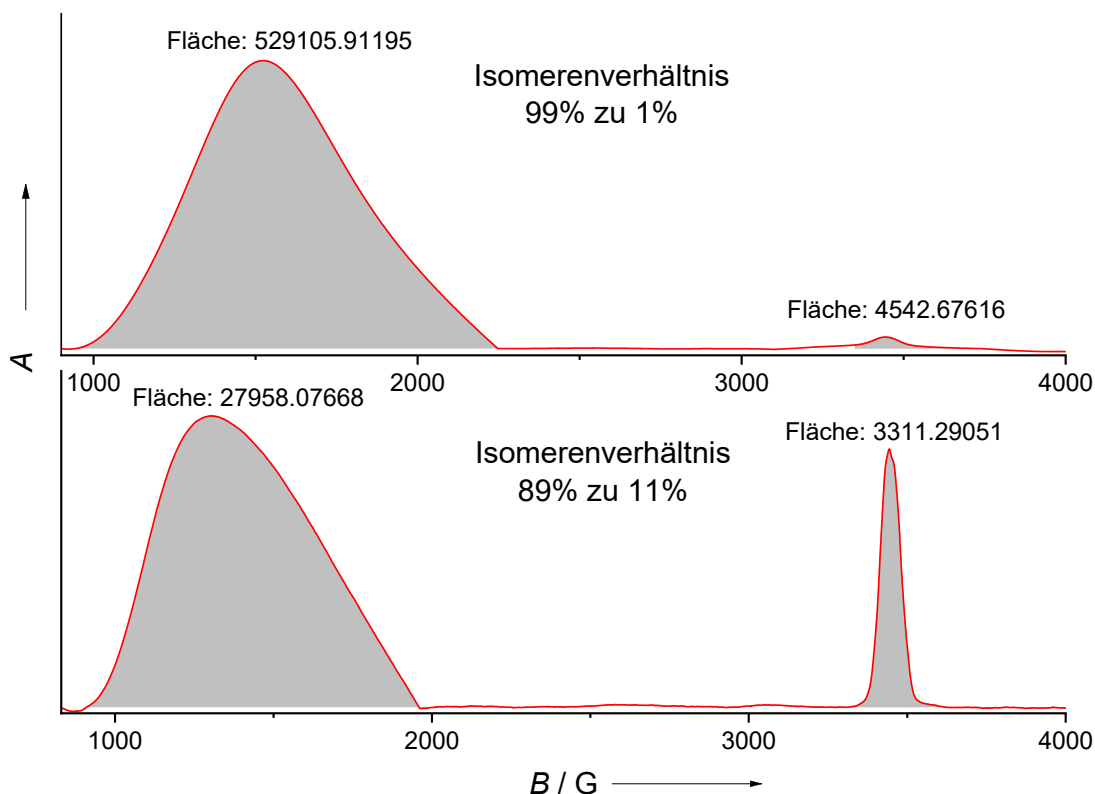


Abbildung 3.68: Doppelintegrierte ESR-Spektren (9.63 GHz) des Komplexes **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** in Acetonitril (oben) und Dichlormethan (unten) bei 11 K.

Für den Komplex **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** wurden ESR-Spektren in Dichlormethan, Acetonitril und Tetrahydrofuran bei 11 K aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.69 dargestellt. Betrachtet man zunächst die Spektren in Acetonitril und Tetrahydrofuran, ergibt sich ein ähnliches Bild wie für den Komplex **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂**. In Acetonitril lässt sich sowohl ein Signal mit einem g-Wert von $g = 4.56$, was die Präsenz des Co^{II}-Redoxisomers anzeigt, als auch ein Signal für ein organisches Radikal bei $g = 2.00$ detektieren. Das ESR-Spektrum in THF zeigt zwar formal dieselben Signale, jedoch ist hier eine deutliche Hyperfeinkopplungsstruktur sichtbar. Eine Kopplung zum ⁵⁹Co-Kern als auch weitere Kopplungen (zu ¹⁴N und/oder ¹⁹F) sind hierfür verantwortlich. Weiterhin findet eine Verstärkung der Anisotropie und damit eine Aufspaltung des g-Wertes statt. Dies zeigt sich durch das Auftreten eines Signales im Bereich von 2600 G. Dieses Signal zeigt ebenfalls eine Hyperfeinkopplung. Es finden sich Werte von $g'_{\perp} = 5.79$ und $g'_{\parallel} = 2.69$, welche einen effektiven g-Wert von $g'_{\text{eff}} = 4.76$ ergeben. Bemerkenswert ist das gemessene Spektrum in Dichlormethan. Hier findet sich kein Co^{II}-Signal, sondern lediglich ein scharfes Signal für ein

organisches Radikal. Der Wechsel des Lösungsmittels zu Dichlormethan hat also zur Folge, dass bei 11 K ausschließlich das Co^{III} -Redoxisomer mit radikalischem Bisguanidinliganden vorliegt. Dies bestätigt, die aus den UV-vis-Spektren abgeleiteten, Vermutungen und zeigt

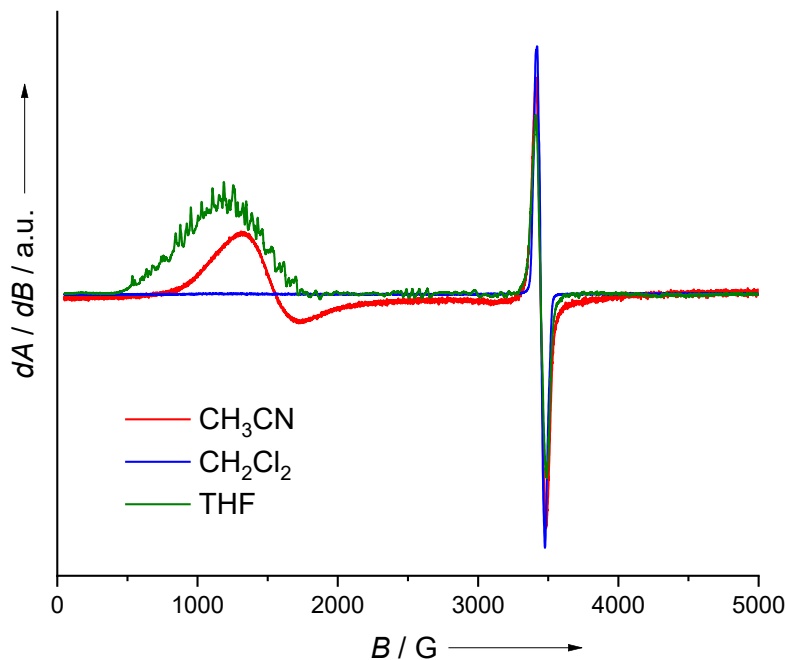


Abbildung 3.69: ESR-Spektren (9.63 GHz) des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Dichlormethan, Acetonitril und Tetrahydrofuran bei 11 K.

den drastischen Einfluss des Lösungsmittels auf das Redoxisomerenverhältnis. Die Bestimmung des molaren Verhältnisses mittels Doppelintegration der ESR-Spektren (Abb. 3.70) verdeutlicht noch einmal den signifikanten Einfluss des Lösungsmittels. Während in Acetonitrillösung das Co^{II} -Redoxisomer mit einem Anteil von 90% deutlich überwiegt und sich in THF-Lösung ein ähnlicher Anteil von etwa 89% findet, liegt in Dichlormethan zu 100% das Co^{III} -Redoxisomer vor.

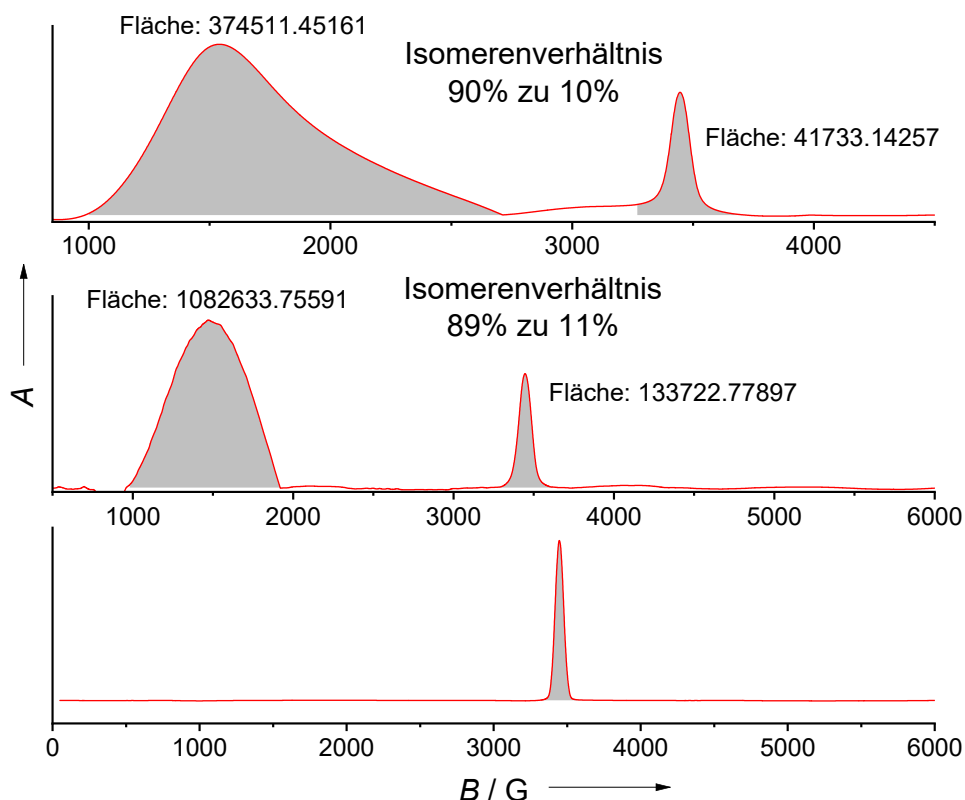


Abbildung 3.70: Doppeltintegrierte ESR-Spektren (9.63 GHz) des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Acetonitril (oben), Tetrahydrofuran (mitte) und Dichlormethan (unten) bei 11 K.

Ursächlich für diesen Effekt kann sowohl die Polarität des Lösungsmittels als auch die koordinativen Eigenschaften sein. Polare Lösungsmittel stabilisieren die höhere Ladungsakkumulation im Co^{II} -Redoxisomer und sollten so, wie beobachtet, zu einem höheren Anteil dieses Redoxisomeres führen. Gleichzeitig handelt es sich sowohl bei Acetonitril als auch bei Tetrahydrofuran um koordinierende Lösungsmittel, so dass eine mögliche Koordination einen Einfluss auf das Redoxisomerenverhältnis haben könnte. Anzumerken ist hier, dass eine Ligandensubstitution durch das koordinierende Lösungsmittel ausgeschlossen werden kann, eine mögliche Aggregatbildung jedoch plausibel erscheint.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Redoxisomerenverhältnis zu untersuchen, wurde eine temperaturabhängige ESR-Messung des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Acetonitril durchgeführt. Aufgrund der kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit des Cobaltatoms durch den starken Spinbahnkopplungsbeitrag findet eine deutliche Verbreiterung des Signals mit steigender Temperatur statt. Die Messung wurde in einem Temperaturbereich von 7–150 K durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.71 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Intensität des Co^{II} -Signales mit steigender Temperatur unter deutlicher Verbreiterung abnimmt. Oberhalb von 40 K lässt sich dann kein Signal mehr detektieren. Auch die Signalintensität des organischen Radikals nimmt entsprechend der Boltzmannverteilung wie erwartet ab. Bei 150 K lässt sich für dieses Signal zudem eine

Hyperfeinkopplung zum ^{59}Co -Kern erkennen, was noch einmal bestätigt, dass das Signal vollständig dem Co^{III} -Redoxisomer zuzuordnen ist. Eine Auftragung der reziproken Intensität aus der Doppelintegration der Spektren gegen die Temperatur zeigte keine eindeutige Abweichung von dem, nach der Boltzmannverteilung erwarteten, Verlauf.

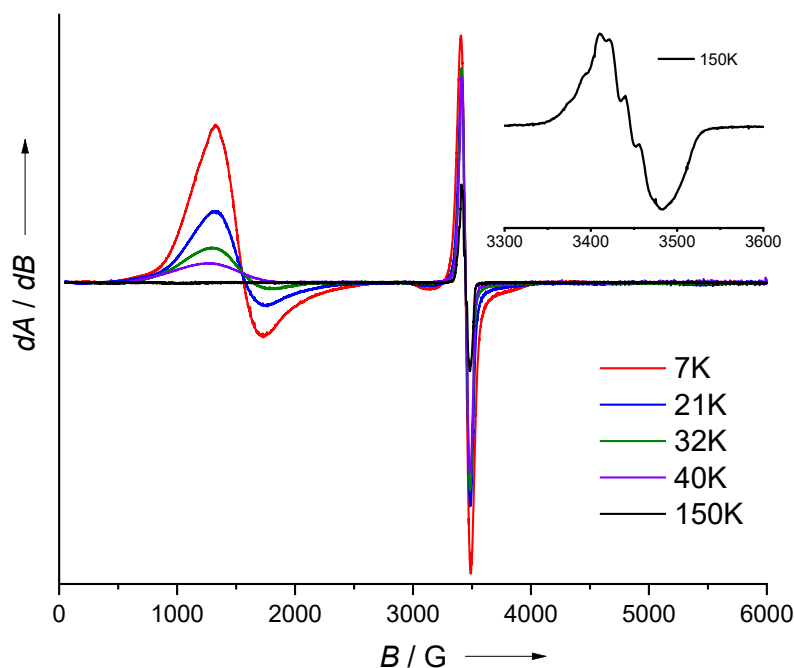


Abbildung 3.71: ESR-Spektren (9.63 GHz) des Komplexes $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ in Acetonitril im Temperaturbereich von 7–150 K.

Ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen wurden quantenchemische Rechnungen zu den synthetisierten Komplexen durchgeführt. Tabelle 3.20 zeigt eine Übersicht der Energiedifferenzen der möglichen redoxisomeren Zustände der einfach und zweifach oxidierten Spezies der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$, $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$. Die ΔE und ΔG Werte der monokationischen Redoxisomere zeigen für alle drei Komplexe eine energetische Bevorzugung des experimentell bestätigten Quintett-Zustands. Mit steigendem Redoxpotential des verwendeten Bisguanidinliganden verringern sich die Energiedifferenzen von $-54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]^+$ auf $-26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]^+$. Eine Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses durch Anpassung von ϵ_r auf 37.5 führt zu einer energetischen Destabilisierung des Singulett-Zustandes und damit zu einer größeren Energiedifferenz für alle Komplexe. Im Falle der zweifach oxidierten Komplexe findet sich ein ähnlicher Trend, die Erhöhung des Redoxpotentials führt auch hier zu einer energetischen Stabilisierung des Dublett-Zustands. Während für $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]^{2+}$ bei $\epsilon_r = 1$ der Quartett-Zustand um $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist, ergibt sich für $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]^{2+}$ eine energetische Bevorzugung des Dublett-Zustandes um $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]^{2+}$ ergibt sich eine energetische Stabilisierung des Dublett-Zustandes um $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, betrachtet man jedoch die freie Enthalpie ist der Quartett-Zustand um $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt. Wie auch

experimentell beobachtet führt die Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses zu einer starken energetischen Stabilisierung des Quartett-Zustandes der zweifach oxidierten Spezies. Für den Komplex **[L3Co(tfacac)₂]²⁺** ist hier der Quartett-Zustand um 16 kJ·mol⁻¹

Monokation	$\Delta E(\text{Quintett} - \text{Singulett})$		$\Delta G(\text{Quintett} - \text{Singulett})$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$
[L3Co(tfacac)₂]⁺	-38	-45	-44	-51
[L5Co(tfacac)₂]⁺	-54	-62	-57	-65
[L6Co(tfacac)₂]⁺	-26	-35	-40	-49
Dikation	$\Delta E(\text{Quartett} - \text{Doublett})$		$\Delta G(\text{Quartett} - \text{Doublett})$	
	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$	$\epsilon_r = 1$	$\epsilon_r = 37.5$
[L3Co(tfacac)₂]²⁺	+7	-16	-5	-29
[L5Co(tfacac)₂]²⁺	-6	-31	-11	-36
[L6Co(tfacac)₂]²⁺	+18	-6	+7	-18

Tabelle 3.20: Berechnete ΔE - und ΔG -Werte (in kJ·mol⁻¹) (B3LYP/def2-TZVP mit COSMO) der Redoxisomere der einfach und zweifach oxidierten Spezies der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]**, **[L5Co(tfacac)₂]** und **[L6Co(tfacac)₂]**.

stabiler als der entsprechende Doublett-Zustand. Selbst für den Komplex **[L6Co(tfacac)₂]²⁺** führt eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 37.5$ (Acetonitril) zu einer energetischen Bevorzugung des Quartett-Zustands um 6 kJ·mol⁻¹. Die quantenchemischen Rechnungen spiegeln die experimentellen Beobachtungen also in sehr hohem Maße wider. Zur weiteren Verdeutlichung der unterschiedlichen elektronischen Struktur der Redoxisomere der zweifach oxidierten Spezies, sind in Abbildung 3.72 die Spindichteverteilungen der Redoxisomere niedrigster freier Enthalpie der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]²⁺** und **[L6Co(tfacac)₂]²⁺** bei $\epsilon_r = 1$ dargestellt.

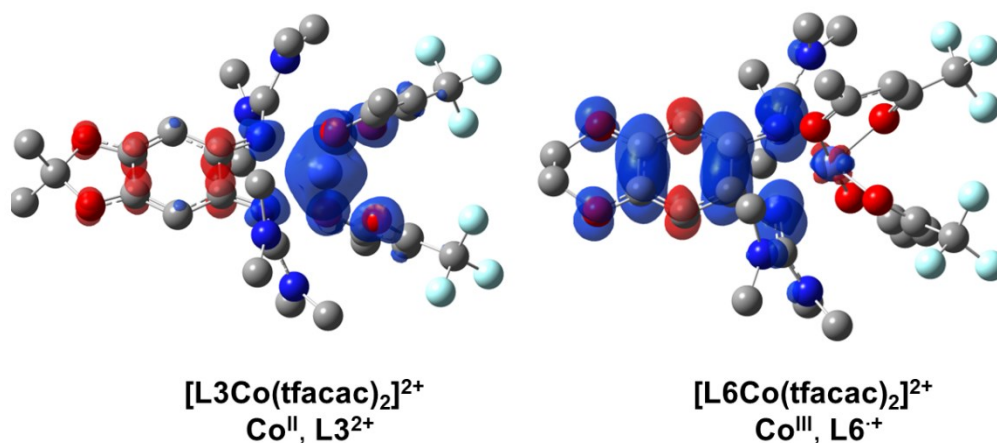


Abbildung 3.72: Vergleich der Spindichteverteilungen der energetisch niedrigsten Zustände der Komplexe **[L3Co(tfacac)₂]²⁺** und **[L6Co(tfacac)₂]²⁺** (B3LYP/def2-TZVP).

Die Spindichteverteilung des Komplexes **[L3Co(tfacac)₂]²⁺** in seinem Quartett-Zustand zeigt, dass nahezu die gesamte Spindichte am Co-Atom und zu kleinen Teilen an den Sauerstoff-Atomen der Coliganden sowie den Imin-Stickstoffatomen des Bisguanidinliganden lokalisiert ist. NBO-Populationsanalysen ergaben, dass etwa 90% der Spindichte am Co-Atom zentriert ist, was die Beschreibung als Co^{II}-Komplex mit dikationischem Bisguanidinliganden unterstreicht. Im Falle des Komplexes **[L6Co(tfacac)₂]²⁺**, in seinem Dublett-Zustand, wird deutlich, dass nahezu keine Spindichte am Co-Atom liegt, sondern über den gesamten Bisguanidinliganden verteilt ist. Spindichte findet sich also sowohl am aromatische π -System als auch an den Guanidinogruppen. Hier ergaben NBO-Populationsanalysen einen Anteil von 98% der Spindichte am Liganden und weniger als 1% am Co-Atom. Die Beschreibung des Komplexes als Co^{III}-Komplex mit radikalischem Bisguanidinliganden wird folglich durch die quantenchemischen Rechnungen bestätigt.

Eine Übersicht über die Reaktivität der synthetisierten tfacac-Komplexe am Beispiel des Komplexes **[L6Co(tfacac)₂]** ist in Abbildung 3.73 wiedergeben. Während die erste Oxidation für alle Komplexe ligandenzentriert abläuft und Co^{II}-Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden gebildet werden, zeigen die zweifach oxidierten Spezies eine Redoxisomerie. Während für die Komplexe **[L3Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** und **[L5Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** sowohl in Acetonitril als auch Dichlormethan fast ausschließlich das Co^{II}-Redoxisomer mit dikationischem Bisguanidinliganden vorliegt, lässt sich für den Komplex **[L6Co(tfacac)₂](SbF₆)₂** eine, stark vom Lösungsmittel abhängige, Redoxisomere beobachten. In den polaren, koordinierenden Lösungsmitteln Acetonitril und Tetrahydrofuran liegt ebenfalls fast ausschließlich das Co^{II}-Redoxisomer vor. Beim Wechsel zum Lösungsmittel Dichlormethan dagegen, liegt exklusiv das Co^{III}-Redoxisomer vor. Im Festkörper deuten magnetometrische Messungen auf ein Gemisch der beiden Redoxisomere hin.

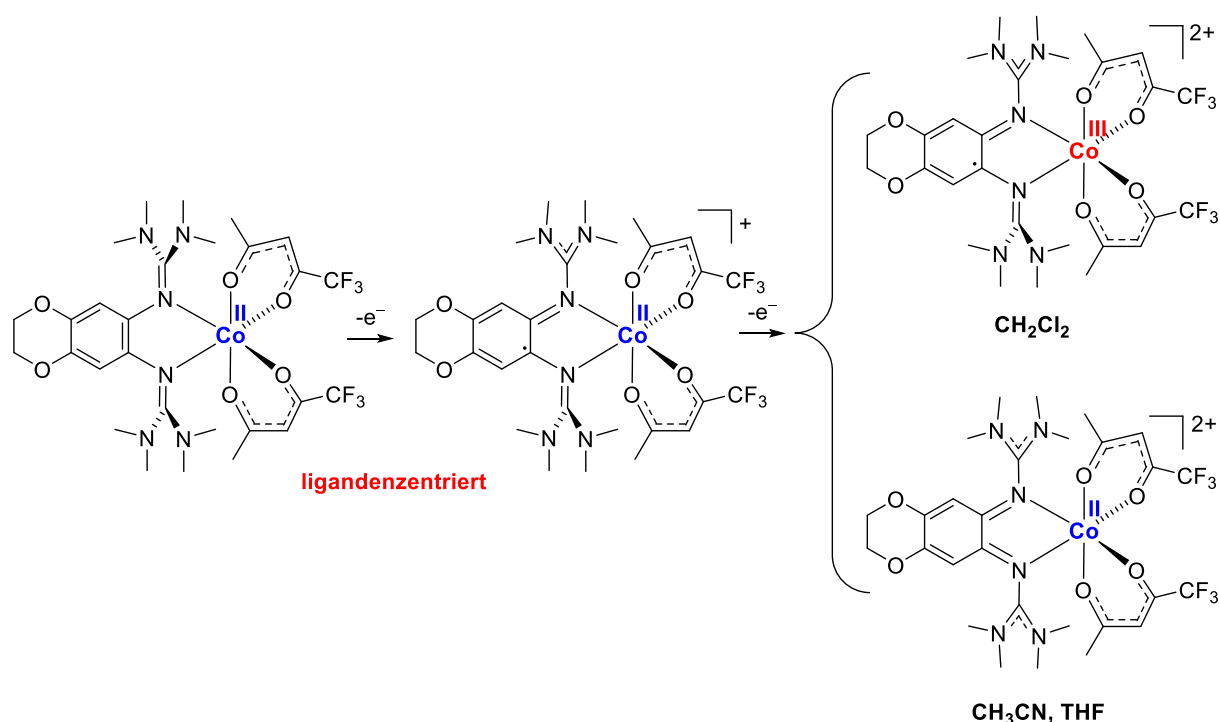


Abbildung 3.73: Gesamtübersicht der Redoxprozesse und der lösungsmittelabhängigen Redoxisomere des Komplexes $[L6Co(tfacac)_2]$.^[168]

3.2.6 Einfluss der Substitution der Acetylacetonato-Coliganden durch redoxaktive σ -Dioxolenliganden auf die Redoxchemie und Magnetochemie oktaedrisch koordinierter Cobaltbisguanidinkomplexe

Um den Einfluss redoxaktiver Coliganden auf die elektronische Struktur der Bisguanidincobaltkomplexe zu untersuchen, wurden die Coliganden durch redoxaktive σ -Benzochinonderivate ersetzt. Hierfür wurden zunächst die beiden Vorläufer-Cobaltkomplexe $[Co(tBu_2-sq)_2]$ und $[Co(Cl_4-sq)_2]$ synthetisiert. Ersterer wurde nach einem literaturbekannten Syntheseprotokoll durch Umsetzung von $[Co_2(CO)_8]$ mit tBu_2-bq unter Verwendung des Lösungsmittels Dichlormethan an Stelle von Benzol hergestellt.^[169] Kristallographische Untersuchungen dieses Komplexes zeigen das Vorliegen im Festkörper als Tetramer der Form $[Co(tBu_2-sq)_2]_4$.^[169] Der Vorläuferkomplex $[Co(Cl_4-sq)_2]$ wurde in einer analogen Reaktion unter Umsetzung von Cl_4-sq mit $[Co_2(CO)_8]$ in Dichlormethan dargestellt.^[170] Der Literatur zur Folge, lässt sich die Verbindung nicht unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel darstellen, da hier eine Zersetzung des Komplexes unter der Bildung von Hexachloro-2,3-oxanthrenchinon stattfindet. Die durchgeführte Reaktion in Dichlormethan dagegen führte zu dem gewünschten Produkt. Aufgrund der, zur vollständig charakterisierten Verbindung $[Co(tBu_2-sq)_2]$ analogen elektronischen Struktur, lässt sich auch

für diesen Komplex eine oligomere Festkörperstruktur vermuten, welche jedoch nicht experimentell verifiziert werden konnte. Abbildung 3.74 zeigt die Lewis Strukturen der beiden verwendeten Vorläuferkomplexe.

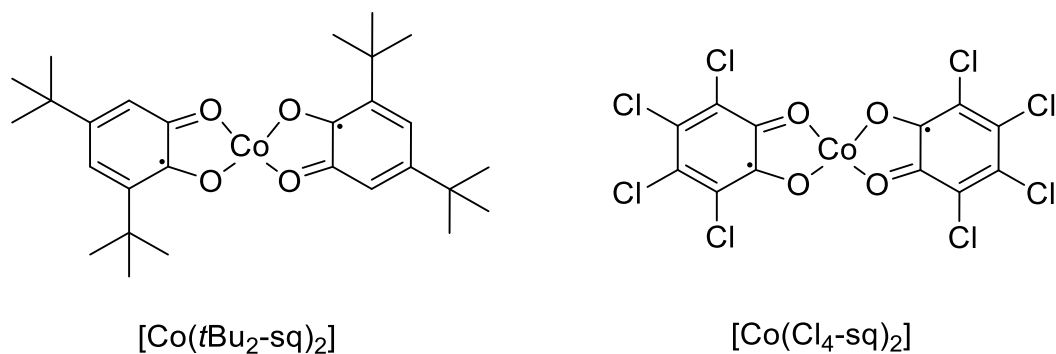
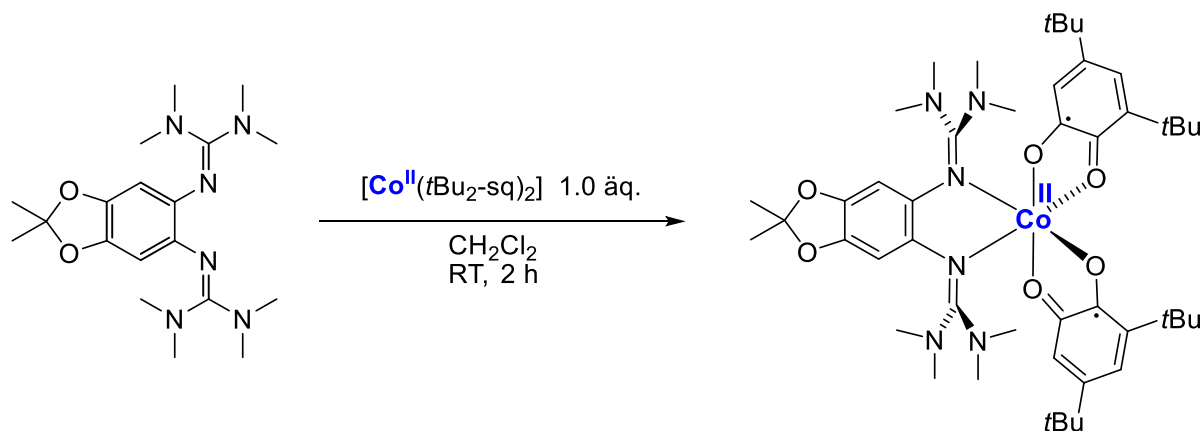


Abbildung 3.74: Lewis-Strukturen der verwendeten Vorläufer-Cobaltkomplexe $[\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ und $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$.

Zur Darstellung der neutralen $\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2$ -Bisguanidinkomplexe wurden zunächst die drei Liganden **L3**, **L4** und **L5** mit jeweils einem Äquivalent des Komplexes $[\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ in Dichlormethan umgesetzt. Nach Lösen der Rohprodukte in *n*-Hexan und anschließender Filtration konnten die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ als grüne Feststoffe in Ausbeuten von 82–88% erhalten werden. Bei den Komplexen handelt es sich um, in allen üblichen Lösungsmitteln lösliche, sehr luftempfindliche Feststoffe. Die durchgeführten Reaktionen sind am Beispiel der Synthese von $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ in Schema 3.12 dargestellt.



Schema 3.12: Darstellung der $\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2$ -Bisguanidinkomplexe am Beispiel der Synthese von $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$.

Um Informationen über die elektronische Struktur der Komplexe zu erhalten, wurden UV-vis-Spektren der Verbindungen in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.75 dargestellt. Vergleicht man die erhaltenen Spektren mit denen der freien Liganden, lässt sich für alle drei Komplexe eine ähnliche Signalstruktur feststellen. Für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ finden sich zwei Signale bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ und $\lambda = 340 \text{ nm}$. Das Spektrum des freien Liganden **L3** zeigt ebenfalls zwei Signale bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ und $\lambda = 334 \text{ nm}$.^[80] Es

findet also eine leichte bathochrome Verschiebung der Signale in Folge der Komplexierungsreaktion statt. Für die Komplexe **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und **[L5Co(*t*Bu₂-sq)₂]** findet sich jeweils ein Signal bei $\lambda = 337$ nm und $\lambda = 307$ nm. Ein Vergleich mit den UV-vis-Spektren der freien Liganden zeigt für den Liganden **L4** ein nahezu identisches Signal bei $\lambda = 336$ nm und für **L5** ein Signal bei $\lambda = 324$ nm.^[80,153] Hier findet also eine leichte hypsochrome Verschiebung des Signales im Zuge der Komplexierung statt. Der Erhalt der Signalstruktur und das Ausbleiben von Banden oberhalb von 500 nm deutet auf das Bestehen des aromatischen Systems nach der Komplexierung hin. Ein Unterschied zu den Spektren der freien Liganden findet sich in einer breiten Absorptionsbande im sichtbaren Bereich zwischen 400 nm und 450 nm für alle drei Komplexe. Diese bestimmt die grüne Farbe der Komplexe und ist vermutlich auf die Absorption der *t*Bu₂-sq-Coliganden zurückzuführen. Als Inferenz lässt sich die Formulierung der Verbindungen als Co^{II}-Komplexe mit neutralem Bisguanidinliganden und zwei *t*Bu₂-sq-Coliganden treffen.

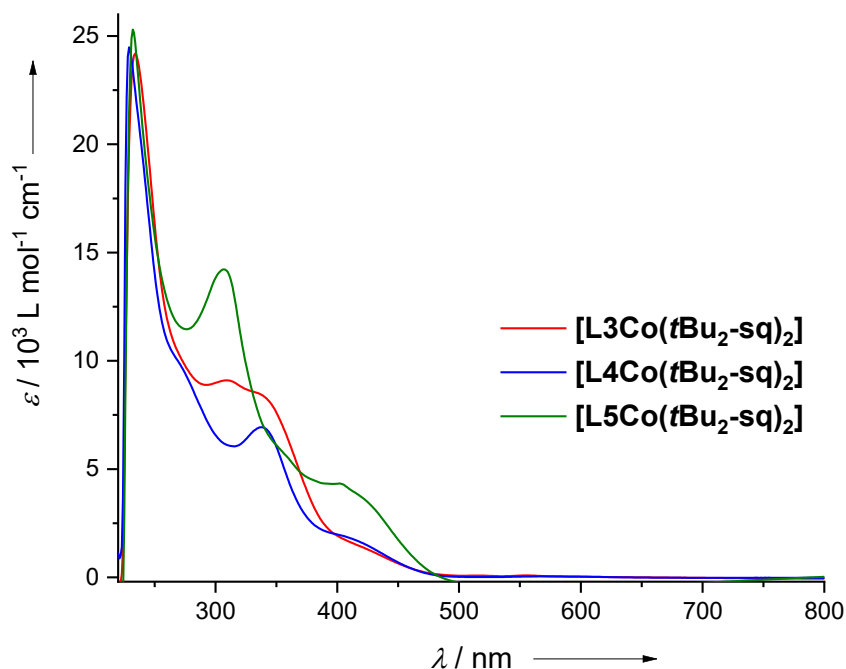


Abbildung 3.75: UV-vis-Spektren der Komplexe **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]**, **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und **[L5Co(*t*Bu₂-sq)₂]** in Dichlormethan.

Um die elektronische Struktur im Festkörper zu bestimmen und eine mögliche temperaturabhängige Änderung dieser zu untersuchen, wurden magnetometrische Messungen der drei Komplexe durchgeführt. Die erhaltenen Kurven, welche die jeweiligen χT -Werte gegen die Temperatur zeigen, sind in Abbildung 3.76 dargestellt. Betrachtet man die temperaturabhängigen Verläufe der χT -Werte der Komplexe **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]** zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Bei 300 K finden sich χT -Werte von $3.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und $3.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]**. Unter der Annahme, dass keine Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen der *t*Bu₂-sq-

Coliganden und dem paramagnetischen Cobaltatom stattfindet, lässt sich für das System ein χT -Wert von $2.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1.875 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} + (0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2)$) erwarten. Die gefundenen Werte liegen folglich etwas höher, was vermutlich auf den hohen Spinbahnbeitrag der oktaedrisch koordinierten Co^{II} -Atome zurückzuführen ist. Auch eine schwache ferromagnetische Kopplung könnte die höheren χT -Wert erklären, lässt sich aber nicht mit dem temperaturunabhängigen Verlauf in Einklang bringen. So zeigt sich nur eine geringfügige Änderung der χT -Werte mit abnehmender Temperatur. Erst unterhalb von 50 K zeigt sich eine deutliche Abnahme der χT -Werte auf etwa $2.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K. Dieser deutliche Abfall bestätigt die Formulierung der Verbindungen als Co^{II} -Komplexe, da hier die zunehmende Besetzung des, durch die Aufhebung der Entartung des $^4\text{T}_g$ -Grundzustands entstehenden, Dublett-Grundzustands im *high-spin* Co^{II} -Atom deutlich wird.

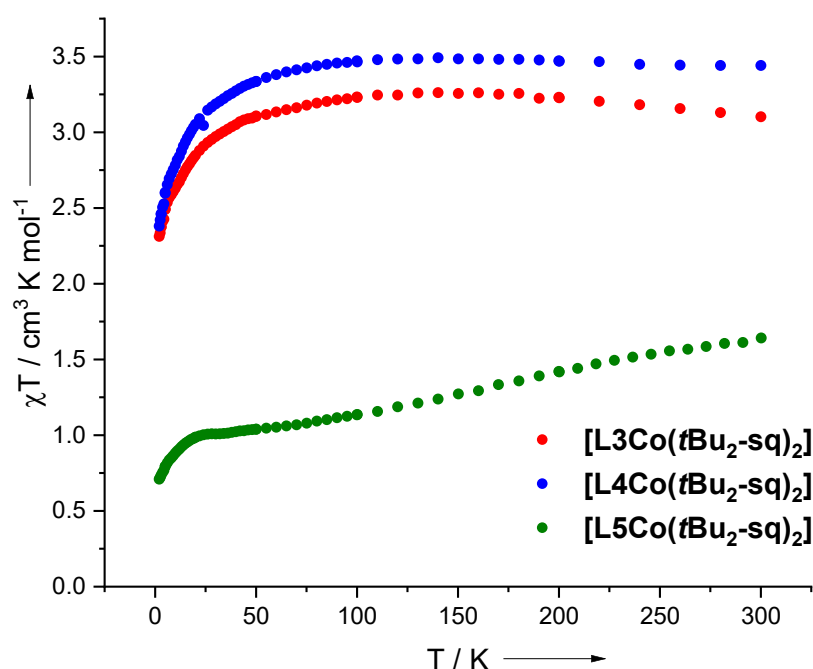


Abbildung 3.76: SQUID-Kurven der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{fBu}_2\text{-sq})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{fBu}_2\text{-sq})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{fBu}_2\text{-sq})_2]$ im Temperaturbereich von 2–300 K bei 50 mT.

Die SQUID-Kurve des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{fBu}_2\text{-sq})_2]$ dagegen, zeigt ein anderes Erscheinungsbild. Bei 300 K beträgt hier der χT -Wert lediglich $1.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mit sinkender Temperatur fällt der χT -Wert dann auf $1.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 50 K ab, bevor ein stärkerer Abfall auf $0.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K zu beobachten ist. Letzteres deutet auch hier auf das Vorliegen von Co^{II} hin. Für oktaedrische Co^{III} -Komplexe wie beispielsweise $[\text{L3Co}(\text{acac})](\text{PF}_6)_2$ (vgl. Abb. 3.30) lässt sich ein solches Verhalten bei tiefer Temperatur nicht beobachten. Die geringen gemessenen χT -Werte lassen sich durch eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Elektronen am *high-spin* Co^{II} -Atom und den ungepaarten Elektronen der *fBu*₂-sq-Coliganden erklären. Auch der abnehmende Verlauf der Messwerte bestärkt diese Hypothese, da mit sinkender Temperatur der energetisch tiefste

Dublett-Zustand eine höhere Besetzung zeigt. Der beobachtete Wert bei 50 K stimmt zudem in guter Näherung mit dem Erwartungswert von $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1.875 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} - (0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2)$) für ein stark gekoppeltes System überein. Ursächlich für die deutlich abweichende magnetische Kopplung in dem Komplex mit dem Liganden **L5**, im Vergleich zu den Komplexen der anderen beiden Liganden könnte eine Verzerrung der Struktur durch Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Funktionen der partiell-alkylierten Guanidinosubstituenten und den Sauerstoff-Atomen der *t*Bu₂-sq-Coliganden sein. Insgesamt unterstützen die SQUID-Messungen die vermutete elektronische Struktur der Komplexe als Co^{II}-Komplexe mit neutralem Bisguanidinliganden und zwei radikalischen *t*Bu₂-sq-Coliganden.

Zur Verifizierung der elektronischen Struktur in Lösung wurden ESR-Spektren der Komplexe in Dichlormethan, sowohl bei Raumtemperatur als auch in gefrorener Lösung bei 11 K, aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.77 dargestellt. Betrachtet man die Spektren des Komplexes **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]** (a) findet sich bei Raumtemperatur ein sehr scharfes Signal bei einem *g*-Wert von 2.00, welches bei genauerer Betrachtung eine Aufspaltung in zwei Signale zeigt. Eine Nullfeldspaltung aufgrund der Präsenz von zwei ungepaarten Elektronen in den *t*Bu₂-sq-Coliganden würde diese Beobachtung erklären. Aus dem Abstand der Signale lässt sich der Nullfeldaufspaltungsparameter *D* zu 0.0005 cm^{-1} bestimmen. Die sehr geringe Intensität des Signals könnte auf eine Verringerung der T₁-Relaxationszeit des organischen Radikals durch eine Wechselwirkung mit den ungepaarten Elektronen am *high-spin* Co^{II}-Atom zurückzuführen sein. Bei 11 K ist die Aufspaltung aufgrund einer starken Verbreiterung des Signales nicht mehr aufgelöst. Diese starke Verbreiterung könnte sowohl auf die Änderung der Dichte des gefrorenen Lösungsmittels als auch auf den Einfluss des Co^{II}-Atoms auf die Relaxationszeit der ungepaarten Elektronen an den *t*Bu₂-sq-Coliganden zurückzuführen sein. Interessanterweise findet sich in keinem der ESR-Spektren der drei Komplexe ein Co^{II}-Signal. Bei Raumtemperatur führt die starke Spinbahnkopplung zu einer sehr kleinen T₁-Relaxationszeit, wodurch hier keine Detektion möglich ist. Dass sich jedoch auch bei 11 K kein Signal findet, deutet auf eine Beeinflussung der Relaxationszeit der Elektronen am Cobaltatom durch die ungepaarten Elektronen an den *t*Bu₂-sq-Coliganden hin. Ein analoger Effekt wurde auch schon für die einfach oxidierten hfacac- und tfacac-komplexe beobachtet (vgl. Abschnitt 3.2.4 und 3.2.5). Im Spektrum des Komplexes **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]** (b), gemessen bei Raumtemperatur, findet sich ebenfalls ein Signal für ein organisches Radikal bei *g* = 2.00. Hier lässt sich zudem ein Hyperfeinkopplungsmuster, verursacht durch die Wechselwirkung mit dem ⁵⁹Co-Kern und einem oder mehreren weiteren Kernen (¹H, ¹⁴N) beobachten. Die Linienabstände im Zentrum des Signals sind deutlich kleiner, was auf eine nur teilweise

aufgelöste Nullfeldaufspaltung hindeuten könnte. Für die Hyperfeinkopplung lässt sich eine Hyperfeinkopplungskonstante von $A = 25 \text{ G}$ bestimmen. Bei 11 K konnte überraschenderweise kein Signal detektiert werden. Eventuell führt hier eine entsprechend starke Beeinflussung der T_1 -Relaxationszeit der ungepaarten Elektronen zu einer starken

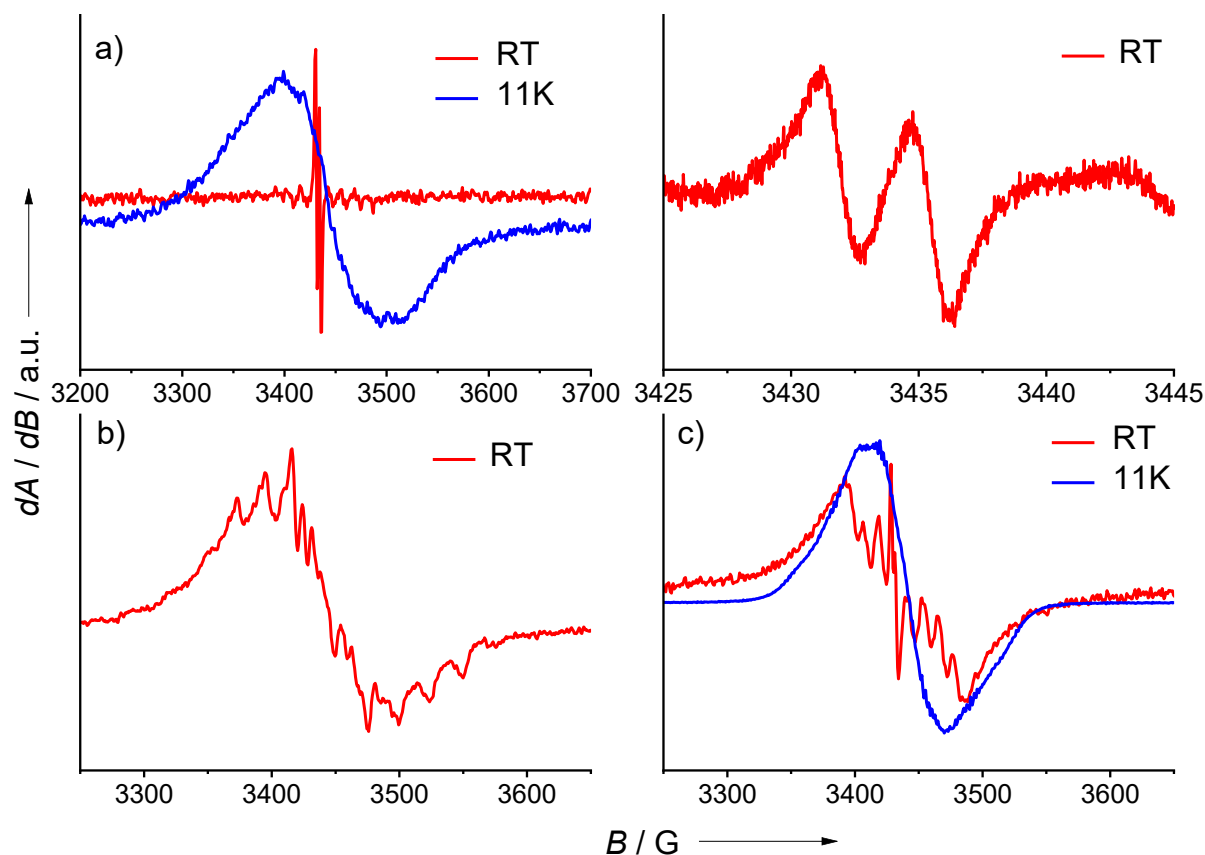


Abbildung 3.77: ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ (a), $[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ (b) und $[\text{L5Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ (c) bei Raumtemperatur (rot) und 11 K (blau) in Dichlormethan.

	g (RT)	g (11 K)	A (RT)	D
$[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$	2.00	2.00	-	0.0005
$[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$	2.00	-	25	-
$[\text{L5Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$	2.00	2.00	13	0.0004

Tabelle 3.21: g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten A (in G) und Nullfeldaufspaltungsparameter D (in cm^{-1}) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ erhalten aus ESR-Messungen in Dichlormethan bei RT und bei 11 K .

Verbreiterung des Signales. Auch eine starke antiferromagnetische Kopplung der Elektronen an den $\text{tBu}_2\text{-sq}$ -Coliganden bei tiefen Temperaturen würde die Beobachtungen erklären, lässt sich jedoch nicht mit den Ergebnissen der magnetometrischen Messungen vereinbaren. Für den Komplex $[\text{L5Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ (c) zeigen sich ähnliche Spektren, wie für den entsprechenden Komplex mit dem Liganden **L3**. Bei Raumtemperatur findet sich ein sehr scharfes Signal bei einem g-Wert von 2.00, welches jedoch zusätzlich eine

Hyperfeinkopplung zeigt. Aus dem inneren Signal, welches vermutlich die Nullfeldaufspaltung wiedergibt, lässt sich ein Nullfeldaufspaltungsparameter von $D = 0.0004 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Für die Kopplung zum ^{59}Co -Kern ergibt sich eine Hyperfeinkopplungskonstante von $A = 13 \text{ G}$. Bei 11 K lässt sich, wie im Falle des Komplexes **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]**, eine starke Verbreiterung des Signales bei $g = 2.00$ sowie das Fehlen des Hyperfeinkopplungsmusters feststellen. Insgesamt stützen die ESR-Spektren, speziell die beobachtete Nullfeldaufspaltung, die vermutete elektronische Struktur der Komplexe. Die in der Festkörper-SQUID-Kurve beobachtete starke antiferromagnetische Kopplung im Komplex **[L5Co(*t*Bu₂-sq)₂]** konnte in den ESR-Spektren in Dichlormethanlösung jedoch nicht beobachtet werden.

Um das Redoxverhalten und die Redoxstabilität der Komplexe zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme der drei Komplexe in Dichlormethan aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.78 dargestellt. Für die Komplexe **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]** lassen sich fünf Redoxereignisse unterschiedlicher Reversibilität detektieren, für **[L5Co(*t*Bu₂-sq)₂]** drei. Übereinstimmend findet sich für alle drei Komplexe ein reversibles Redoxereignis bei einem Potential von -1.04 V . Die lässt sich vermutlich der Reduktion von einem oder zwei *t*Bu₂-sq-Coliganden zum entsprechenden Catechol zuordnen. Bei höheren Potentialen finden sich dann für die Komplexe **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]** zwei, teilweise zusammenfallenden, Oxidationsschritte mit Quasi-Reversibilität bei Redoxpotentialen von $E_{1/2} = -0.55 \text{ V}$ und $E_{1/2} = -0.33 \text{ V}$ für **[L3Co(*t*Bu₂-sq)₂]** und $E_{1/2} = -0.60 \text{ V}$ und $E_{1/2} = -0.35 \text{ V}$ für **[L4Co(*t*Bu₂-sq)₂]**. Die Reduktionsbanden zeigen hier einen deutlich größeren Abstand als die zugehörigen Oxidationsbanden, was auf eine deutliche Änderung der elektronischen oder geometrischen Struktur im Zuge der Oxidation hindeutet. Für den Komplex **[L5Co(*t*Bu₂-sq)₂]** findet sich eine breite Oxidationsbande mit unvollständiger Reversibilität bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.45 \text{ V}$. Diese Redoxbande könnte sich sowohl der Oxidation des Co^{II}-Atoms als auch der Oxidation der Liganden zuordnen lassen. Auch eine Oxidation der *t*Bu₂-sq-Coliganden zu den entsprechenden Chinonen könnte hier in Frage kommen. Dies würde jedoch vermutlich zu einer Zersetzung der Komplexe führen, was durch die vorhandene Reversibilität der Redoxschritte nicht unterstützt wird. Oberhalb von 0 V finden sich dann noch ein bis zwei weitere Oxidationsbanden mit geringer Reversibilität, was auf eine teilweise Zersetzung der Komplexe bei diesen Potentialen hindeutet. Auch hier kann eine Zuordnung der Oxidationsschritte aufgrund der verschiedenen Redoxzentren anhand der CV-Experimente nicht durchgeführt werden. Insgesamt zeigen die CV-Kurven die, aufgrund der Präsenz von vier verschiedenen Redoxzentren, umfangreiche Redoxchemie der Komplexe auf. Die Ähnlichkeit der erhaltenen Kurven bestätigt weiterhin die analoge elektronische Struktur der drei Komplexe.

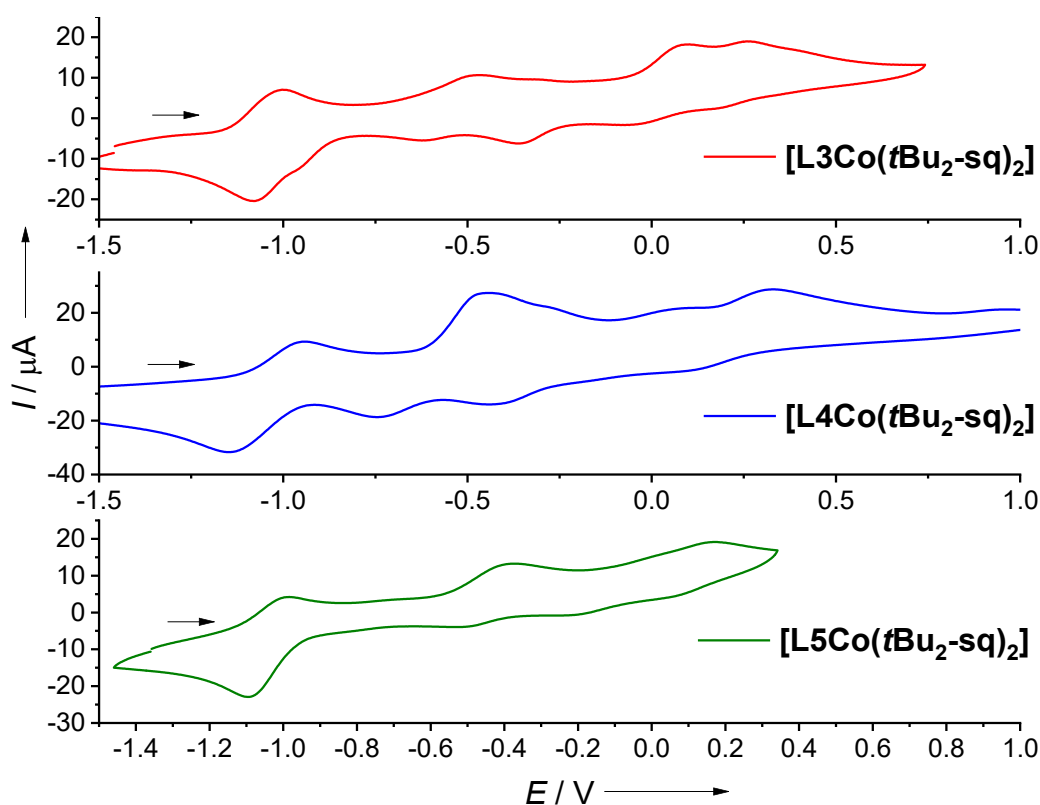
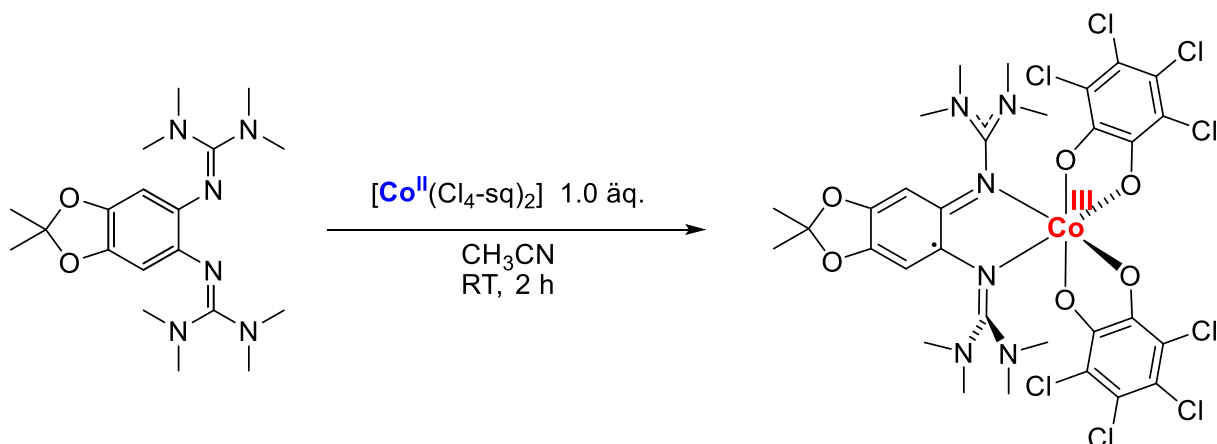


Abbildung 3.78: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ in CH_2Cl_2 (Ag/AgCl Referenzelektrode, 0.1 M $\text{N}(\text{tBu})_4\text{PF}_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Erste Versuche zur chemischen Oxidation der Komplexe wurden durch Umsetzung dieser mit einem oder zwei Äquivalenten Ferroceniumhexafluorophosphat oder Nitrosylhexafluoroantimonat durchgeführt. Bei den erhaltenen Produkten handelt es sich in allen Fällen um Produktgemische, welche unter anderem den freien zweifach oxidierten Bisguanidinliganden als auch das freie Chinon beinhalten. Zusätzlich konnte im Zuge der Oxidation des Komplexes $[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ mit zwei Äquivalenten Nitrosylhexafluoroantimonat der homoleptische Co^{II} -Komplex $[(\text{L4})_2\text{Co}](\text{SbF}_6)_2$ isoliert werden. Ob die Zersetzungsprodukte im Verlauf der Oxidation oder aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der neutralen Komplexe entstehen kann nicht abschließend geklärt werden. Die Isolation eines Oxidationsproduktes konnte folglich nicht erreicht werden.

Die neutralen Cl_4 -cat-Komplexe wurden durch Umsetzung der Liganden **L3**, **L4**, **L5** und **L6** mit einem Äquivalent $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2]$ in Acetonitril erhalten. Die durchgeführte Reaktion am Beispiel der Synthese des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ ist in Schema 3.13 dargestellt. Bei den erhaltenen Komplexen handelt es sich im Falle der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ um grün-blaue Feststoffe und im Falle der Komplexe $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ um blau-violette Feststoffe. Die erhaltenen Komplexe zeigen eine deutlich schlechtere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln als die entsprechenden $\text{tBu}_2\text{-sq}$ -

Komplexe. So sind die Verbindungen in Toluol und Diethylether unlöslich, in Dichlormethan und Tetrahydrofuran schlecht löslich und in Acetonitril gut löslich.



Schema 3.13: Darstellung der Cl₄-cat-Bisguanidinkomplexe am Beispiel der Synthese von **[L3Co(Cl₄-cat)₂]**.

Um Informationen über die elektronische Struktur der Komplexe zu erhalten, wurden UV-vis-Spektren dieser in Dichlormethan aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.79 dargestellt. Betrachtet man die gemessenen Spektren findet sich eine starke Ähnlichkeit in denen der Komplexe **[L3Co(Cl₄-cat)₂]**, **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L5Co(Cl₄-cat)₂]**. Neben einem sehr intensiven Signal im Bereich von 240 nm finden sich zwei teilweise zusammenfallende Signale im Bereich von 300–340 nm. Charakteristisch ist jedoch ein scharfes Signal bei $\lambda = 379$ nm für den Komplex mit dem Biguanidinliganden **L3**, bei $\lambda = 366$ nm für den Komplex **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** und bei $\lambda = 364$ nm für den Komplex **[L5Co(Cl₄-cat)₂]**. Weiterhin findet sich für die drei Komplexe ein breites Signal im sichtbaren Bereich zwischen 500 nm und 800 nm. Für die Komplexe **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L5Co(Cl₄-cat)₂]** liegt das Absorptionsmaximum hier bei etwa 600 nm für den Komplex **[L3Co(Cl₄-cat)₂]** dagegen bei etwa 670 nm. Die Abweichung der Absorptionswellenlängen des Komplexes mit dem Liganden **L3** von denen der anderen beiden Komplexe ist vermutlich in dem deutlich höheren Redoxpotential des Liganden begründet. Folglich sind die Banden auf Absorptionen des Bisguanidinligandensystems zurückzuführen. Die starken Absorptionen im sichtbaren Bereich implizieren das Vorliegen eines organischen Radikals am Bisguanidin. Folglich muss es im Verlauf der Komplexbildungsreaktion zu einem Elektronentransfer von dem Bisguanidinliganden auf einen der beiden Cl₄-sq-Coliganden gekommen sein. Für den Komplex **[L6Co(Cl₄-cat)₂]** zeigt sich ein anderes Bild. Neben dem intensiven Signal bei $\lambda = 238$ nm findet sich nur ein weiteres, breites Signal mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 322$ nm. Das Ausbleiben eines Signals im Bereich von 350–400 nm sowie die fehlende Absorption im sichtbaren Bereich deutet auf das Vorliegen des neutralen Liganden im Lösungsmittel Dichlormethan hin. Eine analoge Struktur zu den *t*Bu₂-sq-Komplexen wäre hier auf Grundlage der UV-vis-Spektren zu vermuten.

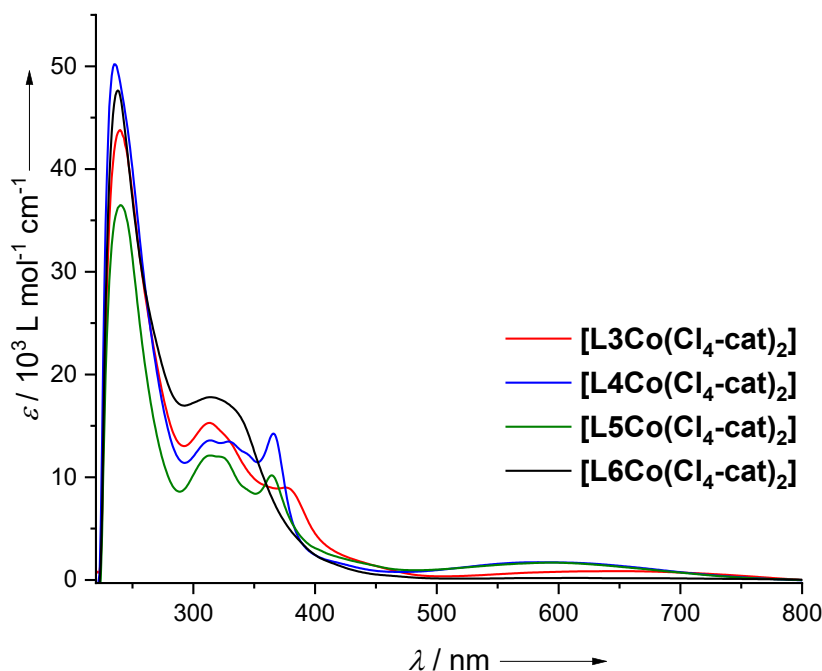


Abbildung 3.79: UV-vis-Spektren der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$, $[\text{L5Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ in Dichlormethan.

Aufgrund der schlechteren Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln, war es möglich für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ Festkörperstrukturen zu erhalten. Diese sind in Abbildung 3.80 dargestellt. Vergleicht man die Bindungsparameter der drei Komplexe zeigen sich ähnliche Werte. Der C1-C2-Abstand beträgt 1.460(8) Å für den Komplex $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$, 1.452(2) Å für $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und 1.432(6) Å für $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$. Bindungslängen in dieser Größenordnung sind charakteristisch für das Vorliegen des einfach oxidierten Bisguanidinliganden. Betrachtet man die durchschnittlichen N-Co-Bindungsabstände finden sich für die drei Komplexe Werte von 1.953(5) Å, 1.946(2) Å und 1.960(4) Å. Diese Bindungsabstände entsprechen einer N-Co^{III}-Bindung und sprechen für die Oxidation des Cobalts im Verlauf der Komplexierungsreaktion. Bestätigt wird diese Annahme durch die Bindungslängen der Cl₄-cat-Coliganden. Die durchschnittlichen C-C-Bindungslängen der sauerstoff-gebundenen Kohlenstoff-Atome betragen 1.421(8) Å, 1.428(2) Å und 1.424(5) Å, was die Aromatizität der Coliganden wiedergibt und das Vorliegen dieser als Catecholate bestätigt. Folglich hat für alle drei Komplexe ein zweifacher Elektronentransfer im Zuge der Komplexierung stattgefunden. Es wurde jeweils ein Elektron vom Bisguanidinliganden sowie vom Co^{II} auf jeweils einen der Cl₄-sq-Coliganden übertragen und folglich wurden Co^{III}-Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden erhalten. Für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ stimmt die gefundene Festkörperstruktur mit den Ergebnissen der UV-vis-Spektroskopie überein, die Festkörperstruktur des Komplex $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ lässt sich jedoch nicht mit den, in Dichlormethan gemessenen, UV-vis-Spektren in Einklang bringen.

Möglicherweise unterscheidet sich die elektronische Struktur im Festkörper bzw. im Kristallgitter von der Struktur in Lösung oder im Pulver.

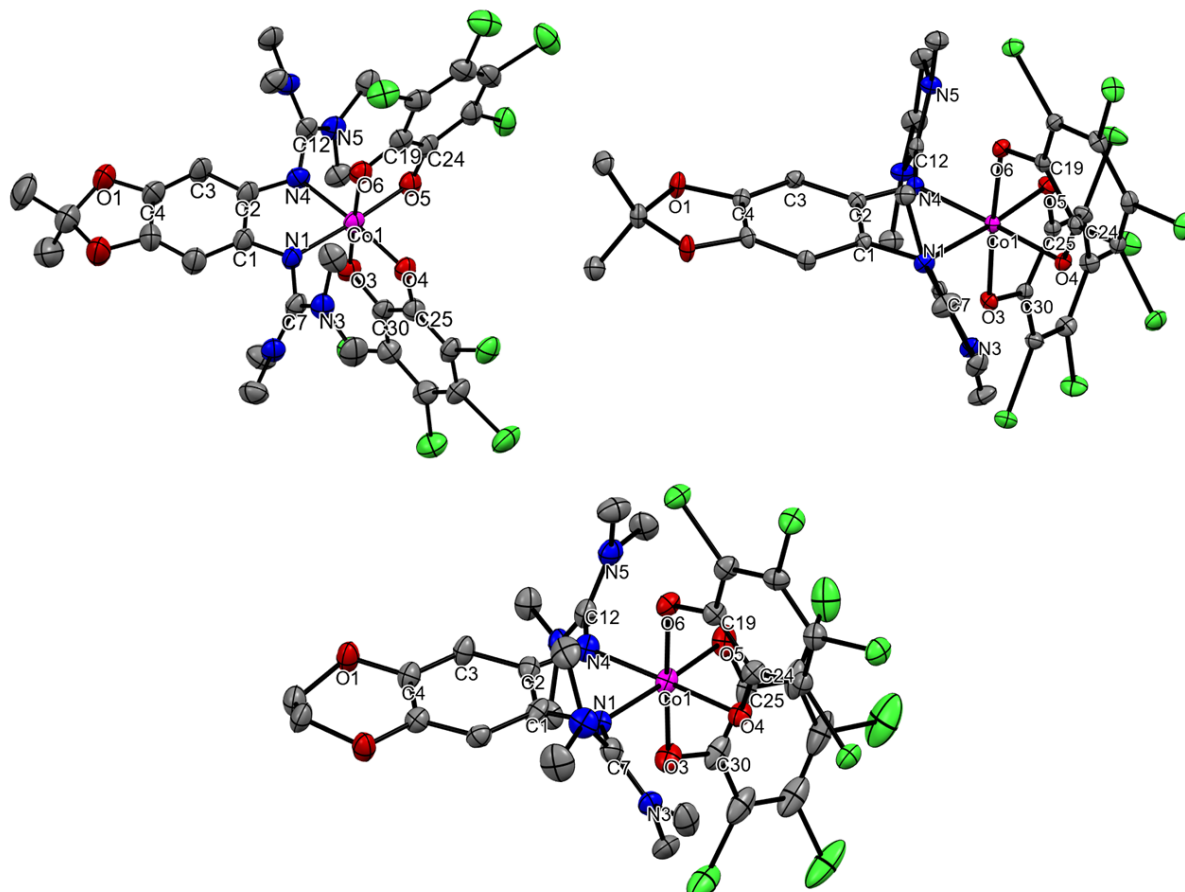


Abbildung 3.80: Festkörperstrukturen von **[L3Co(Cl₄-cat)₂]**, **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L6Co(Cl₄-cat)₂]**. Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L3Co(Cl₄-cat)₂]**: C1-C2 1.460(8), C2-C3 1.417(8), C3-C4 1.348(9), C4-O1 1.354(8), C1-N1 1.364(7), C2-N4 1.355(8), N1-C7 1.384(7), N4-C12 1.399(7), C7-N3 1.328(8), C12-N5 1.311(8), N1-Co1 1.971(5), N4-Co1 1.935(5), Co1-O3 1.886(4), Co1-O4 1.912(4), Co1-O5 1.906(4), Co1-O6 1.902(4), C19-C24 1.418(9), C25-C30 1.423(8). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L4Co(Cl₄-cat)₂]**: C1-C2 1.452(2), C2-C3 1.414(3), C3-C4 1.364(2), C4-O1 1.352(2), C1-N1 1.356(2), C2-N4 1.348(2), N1-C7 1.375(2), N4-C12 1.380(2), C7-N3 1.336(2), C12-N5 1.312(2), N1-Co1 1.954(2), N4-Co1 1.938(2), Co1-O3 1.898(2), Co1-O4 1.891(2), Co1-O5 1.907(2), Co1-O6 1.914(2), C19-C24 1.427(2), C25-C30 1.428(2). Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **[L6Co(Cl₄-cat)₂]**: C1-C2 1.432(6), C2-C3 1.418(6), C3-C4 1.362(5), C4-O1 1.359(5), C1-N1 1.342(5), C2-N4 1.348(5), N1-C7 1.367(5), N4-C12 1.394(5), C7-N3 1.350(5), C12-N5 1.326(5), N1-Co1 1.960(3), N4-Co1 1.959(4), Co1-O3 1.884(3), Co1-O4 1.891(3), Co1-O5 1.914(3), Co1-O6 1.899(2), C19-C24 1.420(5), C25-C30 1.427(6).

Um die elektronische Struktur der Komplexe im Festkörper zu untersuchen, wurden magnetometrische Messungen der drei Komplexe durchgeführt. Die erhaltenen Kurven, welche die jeweiligen χT -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, sind in Abbildung 3.81 dargestellt. Für die Komplexe **[L3Co(Cl₄-cat)₂]**, **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L5Co(Cl₄-cat)₂]** zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der χT -Werte. Bei 300 K finden sich χT -Werte von $0.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $0.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $1.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mit abnehmender

Temperatur ändern sich die χT -Werte nur marginal, so dass erst unterhalb von 25 K ein geringfügiger Abfall auf etwa $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ detektiert werden kann. Der allgemeine Verlauf deutet auf die Beständigkeit der elektronischen Struktur über den gesamten Temperaturbereich hin. Der geringe Abfall der χT -Werte bei sehr tiefen Temperaturen

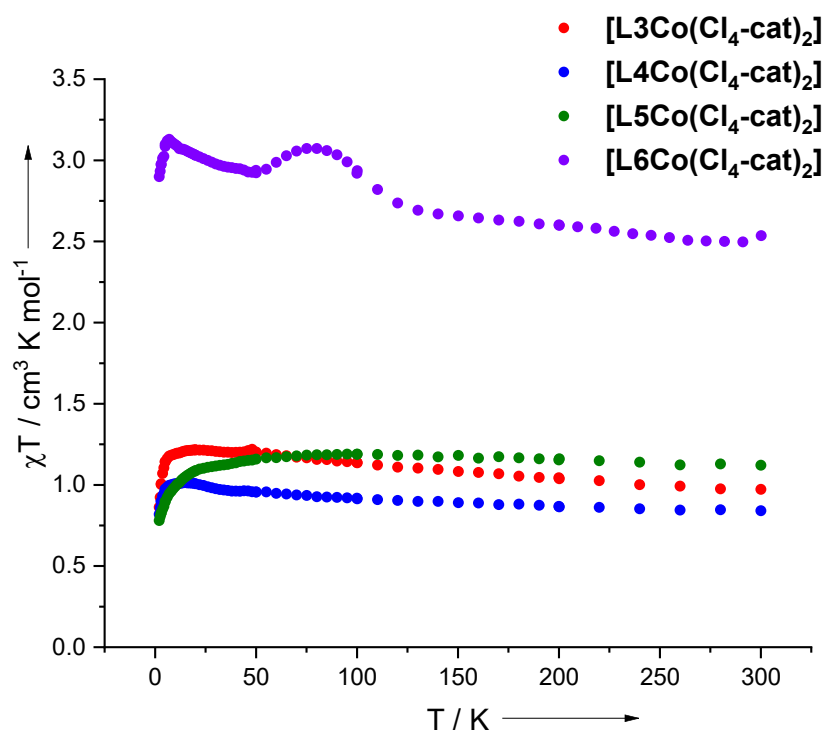


Abbildung 3.81: SQUID-Kurven der Komplexe **[L3Co(Cl₄-cat)₂]**, **[L4Co(Cl₄-cat)₂]**, **[L5Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L6Co(Cl₄-cat)₂]** im Temperaturbereich von 2–300 K bei 50 mT.

schließt weiterhin die Präsenz von Co^{II} aus und befürwortet die, aus der Festkörperstrukturanalyse abgeleitete, elektronische Struktur. Die absoluten χT -Werte liegen jedoch deutlich über dem nach dem Curie-Gesetz erwarteten Wert von $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für ein System mit einem ungepaarten Elektron. Dies deutet auf einen signifikanten Spinanteil am Metall, aufgrund starker Delokalisierung des ungepaarten Elektrons und einem daraus resultierenden Spinbahnkopplungsbeitrag hin. Unterstützt wird diese Hypothese zudem durch die beobachtete Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons zum ^{59}Co -Kern in den entsprechenden ESR-Spektren (vgl. Abb. 3.82). Für diese drei Komplexe unterstützen die magnetometrischen Messungen folglich die formulierte elektronische Struktur als Co^{III} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden und zwei Catecholato-Coliganden. Für den Komplex **[L6Co(Cl₄-cat)₂]** zeichnet sich ein anderer Verlauf des χT -Wertes ab. Bei 300 K findet sich hier ein χT -Wert von $2.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mit abnehmender Temperatur nimmt dieser geringfügig auf einen Wert von $2.69 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 130 K zu, bevor ein stärkerer Anstieg auf $3.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 80 K, gefolgt von einem Abfall auf $2.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 50 K zu

verzeichnen ist. Unterhalb von 50 K lässt sich zunächst wieder eine leichte Zunahme des χT -Wertes auf $3.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 6 K beobachten, bevor der Wert leicht auf $2.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K abfällt. Ebenso wie die Ergebnisse der UV-vis-Spektroskopie lassen sich auch die Daten der magnetometrischen Messung nicht mit der aus der Festkörperstruktur erhaltenen elektronischen Struktur von **[L6Co(Cl₄-cat)₂]** vereinbaren. Die hohen χT -Werte sprechen für die Präsenz von mehr als drei ungepaarten Elektronen in dem vorliegenden System. Der geringe Abfall des χT -Werts unterhalb von 20 K spricht jedoch gegen das Vorliegen eines *high-spin* Co^{II}-Zentrums. Die Zunahme des χT -Wertes bei tiefen Temperaturen spricht zudem für eine ferromagnetische Kopplung zwischen zwei Spinzentren. Insgesamt sprechen die magnetometrischen Messungen also für das Vorliegen als Co^{II}-Komplex mit neutralem Bisguanidinliganden und zwei radikalischen Semichinoneinheiten und einer schwachen ferromagnetischen Kopplung zwischen den Zentren oder für das Vorliegen eines *intermediate-spin* Co^{III}-Atoms mit zwei ungepaarten Elektronen und einen radikalischen Bisguanidinliganden.

Um die magnetischen Eigenschaften und die daraus abzuleitenden elektronische Struktur der Komplexe in Acetonitrillösung genauer zu untersuchen, wurden ESR-Spektren der vier Komplexe jeweils bei 8 K und bei Raumtemperatur aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.82 dargestellt. Wie erwartet finden sich in den ESR-Spektren der Komplexe ausschließlich Signale die organischen Radikalen zugeordnet werden können. Für den Komplex **[L3Co(Cl₄-cat)₂]** (a) lässt sich bei 8 K ein scharfes Signal bei einem g-Wert von $g = 2.00$ detektieren. Bei Raumtemperatur findet man eine leichte Aufspaltung des Signales unter Ausbildung von zwei kleineren Banden um das zentrale Signal. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die gemessenen Spektren des Komplexes **[L6Co(Cl₄-cat)₂]** (d). Hier findet sich bei 8 K ebenfalls ein scharfes Signal mit einem g-Wert von $g = 2.00$ und bei Raumtemperatur eine ausgeprägtere Aufspaltung des Signales. Für die Komplexe **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L5Co(Cl₄-cat)₂]** zeigt sich die Aufspaltung des Signals bei Raumtemperatur sehr deutlich. Im Falle von **[L4Co(Cl₄-cat)₂]** (b) lassen sich sowohl bei 8 K als auch bei Raumtemperatur insgesamt acht Linien erkennen, welche aufgrund der Hyperfeinkopplung zum ⁵⁹Co-Kern ($I = 7/2$) entstehen. Die Kopplungskonstante beträgt hier $A = 12 \text{ G}$. Für **[L5Co(Cl₄-cat)₂]** (c) sind im Spektrum bei Raumtemperatur lediglich sieben Linien aufgelöst. Die Kopplungskonstante beträgt hier $A = 13 \text{ G}$. Bei 8 K ließ sich für den Komplex kein Signal detektieren. Es lässt sich vermuten, dass die Aufspaltung der Signale, der bei Raumtemperatur gemessenen Spektren der Komplexe **[L3Co(Cl₄-cat)₂]** und **[L6Co(Cl₄-cat)₂]**, ebenfalls auf eine schwache Kopplung zum ⁵⁹Co-Kern zurückzuführen sind. Die geringeren Redoxpotentiale der Bisguanidinliganden **L3** und **L6** im Vergleich zu den stärkeren Elektronendonoren **L4** und **L5** führen also zu einer schwächeren

Wechselwirkung des ligandenzentrierten organischen Radikals mit dem Co-Kern in den entsprechenden Komplexen. Insgesamt bestätigen die ESR-Experimente die Formulierung aller vier Komplexe als Co^{III} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden und zwei $\text{Cl}_4\text{-cat}$ -Coliganden in Acetonitrillösung.

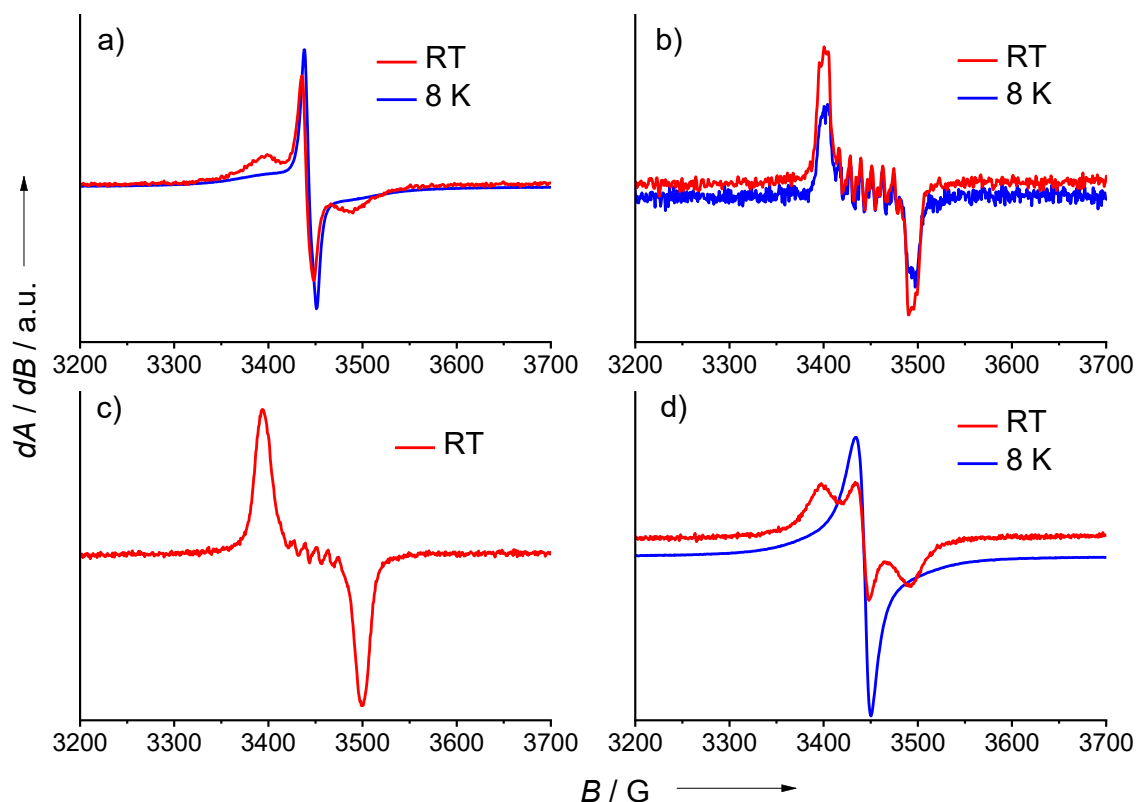


Abbildung 3.82: ESR-Spektren (9.63 GHz) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ (a), $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ (b) $[\text{L5Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ (c) und $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ (d) bei Raumtemperatur (rot) und 8 K (blau) in Acetonitril.

	g (RT)	g (8 K)	A (RT)
$[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$	2.00	2.00	-
$[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$	2.00	2.00	12
$[\text{L5Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$	2.00	-	13
$[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$	2.00	2.00	-

Tabelle 3.22: g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten A (in G) der Komplexe $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$, $[\text{L5Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ und $[\text{L6Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ erhalten aus ESR-Messungen in Acetonitril bei RT und bei 8 K.

Um die Redoxstabilität und das Redoxverhalten der vier Komplexe zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril durchgeführt. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3.83 dargestellt. Der Komplex $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ zeigt drei vollständig reversible Redoxschritte. Es finden sich Redoxpotentiale von $E_{1/2} = -0.39 \text{ V}$, $E_{1/2} = -0.01 \text{ V}$ und $E_{1/2} = 0.23 \text{ V}$. Aufgrund der ähnlichen Integrale der Redoxbanden lässt sich darauf schließen, dass es sich um drei 1-Elektronenoxidationsschritte handelt. Für den Komplex

[L4(Co(Cl₄-cat)₂)] finden sich ebenfalls drei Redoxschritte, jedoch zeigen die Oxidationsbanden eine unvollständige Reversibilität. Für die erste Oxidation bei $E_{1/2} = -0.54$ V ist die Reduktionsbande deutlich ausgeprägter als die korrespondierende Oxidationsbande. Die Oxidationsschritte bei $E_{1/2} = -0.03$ V und $E_{1/2} = 0.17$ V dagegen, zeigen eine vergleichsweise schwächer ausgeprägte Reduktionsbande, was auf eine teilweise Zersetzung der oxidierten Spezies oder einer Präzipitation dieser an der Elektrode hindeutet. Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **[L5(Co(Cl₄-cat)₂)]** zeigt für das erste Redoxevent nahezu keine Reversibilität, sowie zwei Reduktionsbanden, sodass sich kein Redoxpotential bestimmen lässt. Die darauffolgenden Oxidationen zeigen dagegen eine vollständige Reversibilität. Es finden sich Redoxpotentiale von $E_{1/2} = -0.06$ V und $E_{1/2} = 0.10$ V. Für den Komplex **[L6(Co(Cl₄-cat)₂)]** finden sich drei reversible Redoxschritte, in ähnlichen Bereichen, bei $E_{1/2} = -0.31$ V, $E_{1/2} = -0.03$ V und $E_{1/2} = 0.30$ V sowie eine zusätzliche reversible Oxidation bei einem Redoxpotential von $E_{1/2} = 0.43$ V. Die Reversibilität der Oxidationsschritte bei höheren Potentialen im Vergleich zu den Oxidationen bei tiefen Potentialen deutet daraufhin, dass es sich bei dem ersten Redoxevent um eine Reduktion des Komplexes handelt. Die Reduktion kann hierbei sowohl ligandenzentriert ($L^+ \rightarrow L^0$) oder metallzentriert ($Co^{III} \rightarrow Co^{II}$) ablaufen. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Redoxpotentiale der Reduktion sowie eine Abnahme dieser mit steigender Elektronendonorstärke der Bisguanidinliganden lässt sich eine ligandenzentrierte Reduktion vermuten. Da die Potentiale der ersten Oxidation für alle drei Komplexe in einem ähnlichen Bereich liegen, lässt sich für diesen Redoxschritt eine coligandenzentrierte Oxidation ($cat \rightarrow sq$) vermuten. Der dritte Oxidationsschritt kann dann ebenfalls coligandenzentriert ($cat \rightarrow sq$) oder ligandenzentriert ($L^+ \rightarrow L^{2+}$) ablaufen. Für weiteres sprechen die unterschiedlichen Redoxpotentiale der vier Komplexe. Diese nehmen wie zu erwarten mit steigendem Redoxpotential der Bisguanidinliganden zu. Die vierte reversible Oxidation, wie sie im Cyclovoltammogramm des Komplexes **[L6(Co(Cl₄-cat)₂)]** zu sehen ist, lässt sich dann vermutlich der Oxidation des zweiten Cl₄-cat-Coliganden zum entsprechenden Cl₄-sq zuordnen. Insgesamt zeigen die vier Komplexe mit Ausnahme des Komplexes **[L4(Co(Cl₄-cat)₂)]** zwei reversible Oxidationsschritte, so dass eine chemische Oxidation der Komplexe und eine Isolierung der oxidierten Spezies vielversprechend ist. Für den Komplex **[L3(Co(Cl₄-cat)₂)]** deuten die cyclovoltametrischen Messungen auf ein stabiles Reduktionsprodukt hin, sodass entsprechende Reduktionsexperimente naheliegen.

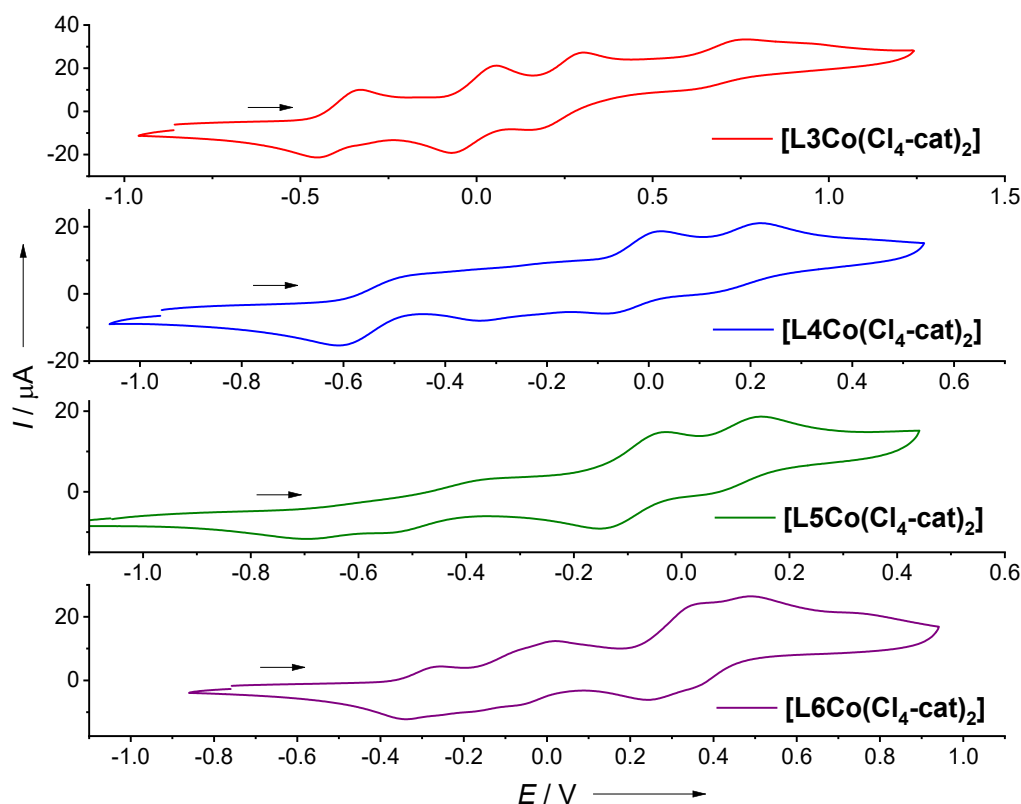


Abbildung 3.83: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[L_3Co(Cl_4-cat)_2]$, $[L_4Co(Cl_4-cat)_2]$, $[L_5Co(Cl_4-cat)_2]$ und $[L_6Co(Cl_4-cat)_2]$ in CH_3CN ($Ag/AgCl$ Referenzelektrode, $0.1\ M\ N^tBu_4PF_6$ als Leitsalz, Vorschubgeschwindigkeit $100\ mV \cdot s^{-1}$). Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

	$[L_3Co(Cl_4-cat)_2]$	$[L_4Co(Cl_4-cat)_2]$	$[L_5Co(Cl_4-cat)_2]$	$[L_6Co(Cl_4-cat)_2]$
$E_{1/2}(1) (E_{ox})$	-0.39 (-0.33)	-0.54 (-0.49)	(-0.37)	-0.31 (-0.27)
$E_{1/2}(2) (E_{ox})$	-0.01 (0.05)	-0.03 (-0.01)	-0.06 (-0.03)	-0.03 (0.01)
$E_{1/2}(3) (E_{ox})$	0.23 (0.30)	0.17 (0.21)	0.10 (0.14)	0.30 (0.35)
$E_{1/2}(4) (E_{ox})$	-	-	-	0.43 (0.49)

Tabelle 3.23: Redoxpotentiale der Verbindungen $[L_3Co(Cl_4-cat)_2]$, $[L_4Co(Cl_4-cat)_2]$, $[L_5Co(Cl_4-cat)_2]$ und $[L_6Co(Cl_4-cat)_2]$ in V. Potentiale sind relativ zum Redoxpaar Fc^+/Fc angegeben.

Für den Komplex $[L_3Co(Cl_4-cat)_2]$ wurden erste Oxidations- und Reduktionsexperimente durchgeführt und die erhaltenen Produkte mittels UV-vis-Spektroskopie untersucht. Es gelang jedoch nicht die entsprechenden Verbindungen in akzeptabler Reinheit zu isolieren. Die Umsetzung erfolgte über die Reaktion des Komplexes mit einem oder zwei Äquivalenten des Oxidationsmittel Nitrosylhexafluoroantimonat in Acetonitril oder mit einem Äquivalent des Reduktionsmittels Cobaltocen. Die UV-vis-Spektren der erhaltenen Produkte und vergleichend des Komplexes $[L_3Co(Cl_4-cat)_2]$ sind in Abbildung 3.84 dargestellt. Betrachtet man zunächst das UV-vis-Spektrum des Reduktionsprodukts $[Co(Cp)_2][L_3Co(Cl_4-cat)_2]$ finden sich hier lediglich drei Banden. Zwei intensive Banden im UV-Bereich bei $\lambda = 236\ nm$ und $\lambda = 260\ nm$ sowie eine breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 317\ nm$. Im

Vergleich zum UV-vis-Spektrum des neutralen Komplexes $[\text{L3}(\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2)]$ finden sich also keine charakteristischen Banden eines ligandenzentrierten organischen Radikals. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Cyclovoltammetrie lässt sich daher eine Reduktion des Bisguanidinliganden vermuten und dass daraus resultierende Vorliegen eines diamagnetischen Co^{III} -Komplexes mit zwei $\text{Cl}_4\text{-cat}$ -Coliganden. Für den einfach oxidierten Komplex zeigt sich eine leichte Verschiebung der hochenergetischen Banden zu $\lambda = 238 \text{ nm}$. Weiterhin zeigt sich eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei $\lambda = 314 \text{ nm}$ zu $\lambda = 339 \text{ nm}$. Der Erhalt, der für den oxidierten Liganden charakteristischen Bande bei $\lambda = 376$, sowie eine breite Absorption im sichtbaren Bereich unterstützt die

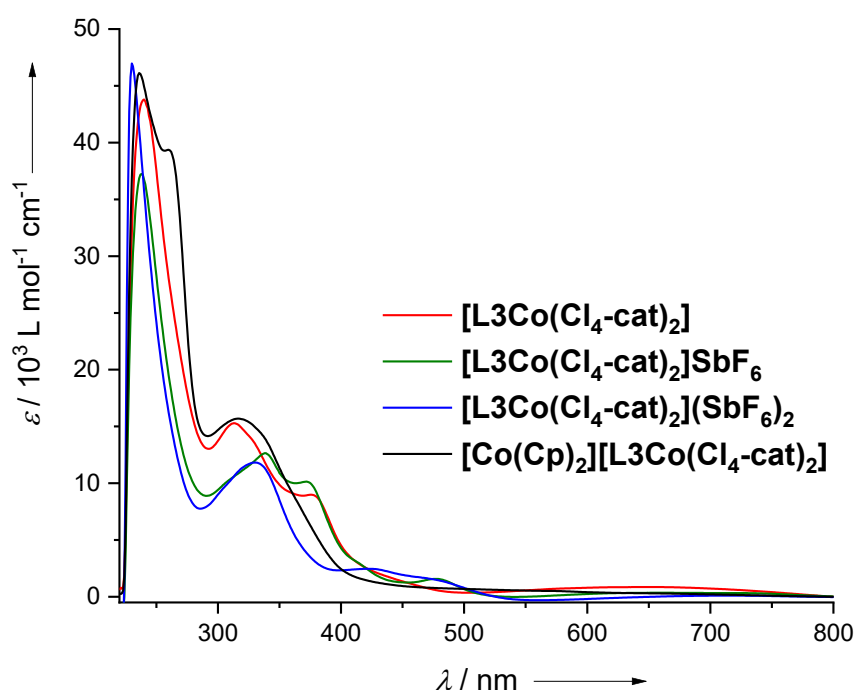


Abbildung 3.84: UV-vis-Spektren des Komplexes $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ sowie der Oxidationsprodukte $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]\text{SbF}_6$ und $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2](\text{SbF}_6)_2$ und des Reduktionsprodukts $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$ in Dichlormethan.

Vermutung einer coligandenzentrierten Oxidation. Weiterhin zeigt das Spektrum eine schwache Bande bei $\lambda = 479 \text{ nm}$. Banden in einem ähnlichen Bereich wurden auch in den UV-vis-Spektren der entsprechenden $t\text{Bu}_2\text{-sq}$ -Komplexe (vgl. Abb. 3.75) gefunden und könnten auf die Präsenz solcher hindeuten. Dazu passend zeigt das UV-vis-Spektrum der zweifach oxidierten Spezies $[\text{L3Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2](\text{SbF}_6)_2$ ebenfalls eine breite Absorption in diesem Bereich, sowie eine Absorption bei $\lambda = 430 \text{ nm}$, was auf das Vorliegen des zweifach oxidierten Bisguanidinliganden hindeutet. In Einklang damit, findet sich keine Bande im sichtbaren Bereich oder bei $\lambda = 376 \text{ nm}$, was ebenfalls eine Oxidation des Bisguanidinliganden nahelegt. Es lässt sich also vermuten, dass es sich bei der zweifach oxidierten Spezies um einen Co^{III} -Komplex mit zweifach oxidiertem Bisguanidinliganden,

einem Cl₄-sq-Coliganden und einem Cl₄-cat-Coliganden handelt. Die Ergebnisse der UV-vis-Spektroskopie bestätigen und ergänzen also vollumfänglich die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen.

Es lässt sich festhalten, dass die elektronische Struktur der Komplexe durch eine Variation der Coliganden entscheidend beeinflusst werden kann. Die Verwendung von *t*Bu₂-sq-Coliganden führt nach der Komplexierung zu Co^{II}-Komplexen mit zwei radikalischen *t*Bu₂-sq-Coliganden. Cl₄-sq-Coliganden dagegen lösen im Zuge der Komplexierungsreaktion einen doppelten intramolekularen Elektronentransfer aus und es werden Co^{III}-Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden und zwei Cl₄-cat-Coliganden erhalten. In Abbildung 3.85 sind die unterschiedlichen Komplexierungsreaktionen am Beispiel des Liganden **L3** dargestellt. Für den Komplex **[L6(Co(Cl₄-cat)₂]** konnte die elektronische Struktur lediglich im Kristall zweifelsfrei nachgewiesen werden. UV-vis-Messungen in Dichlormethan sowie magnetometrische Messungen des Pulvers deuten auf eine abweichende elektronische Struktur hin.

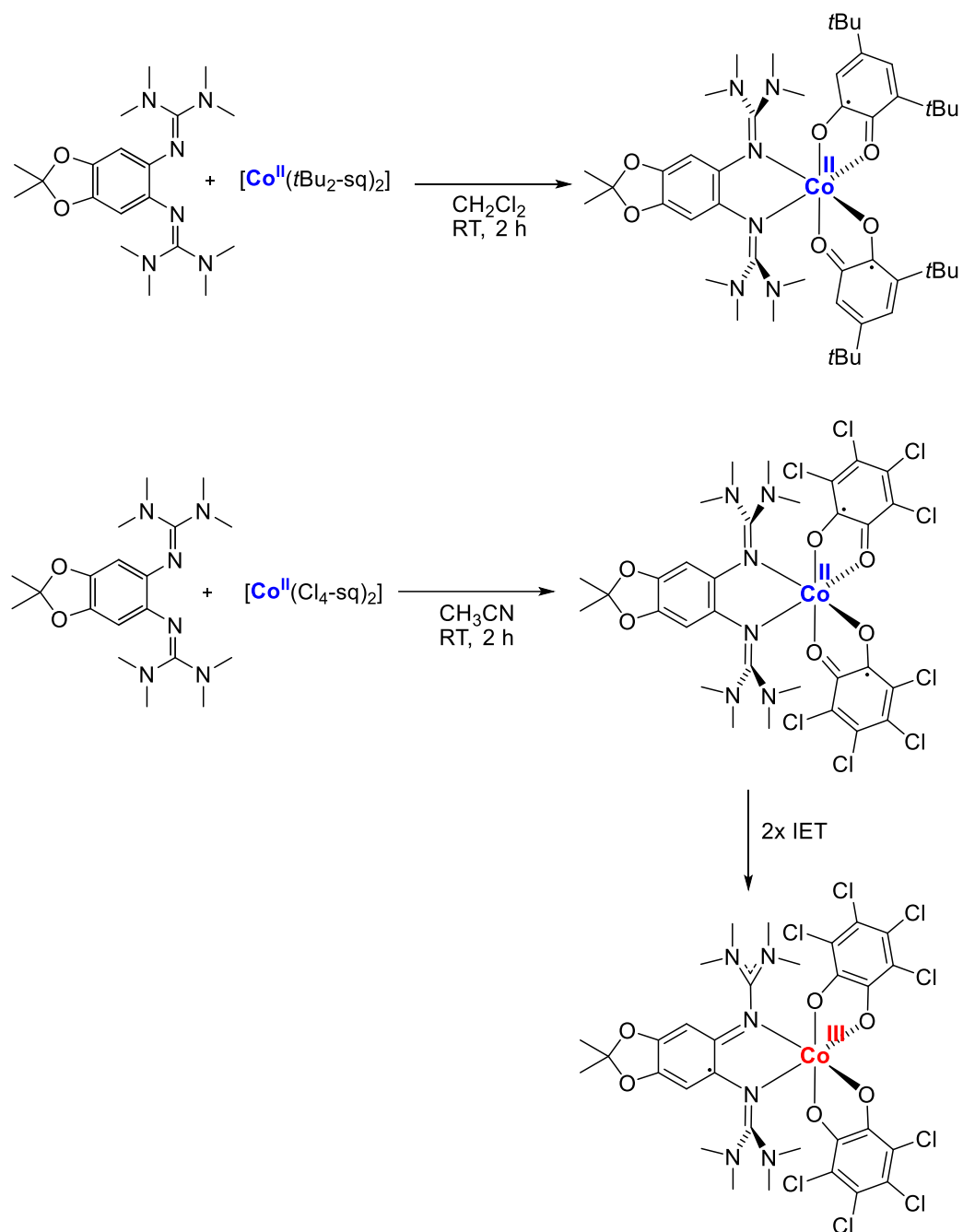


Abbildung 3.85: Synthesereaktionen der $\text{tBu}_2\text{-sq}$ -Komplexe und $\text{Cl}_4\text{-cat}$ -Komplexe am Beispiel der Umsetzung des Liganden L3 mit jeweils einem Äquivalent $[\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$ und $[\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2]$.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Synthese zwei neuer Guanidinofunktionalisierter-Aromaten auf Naphthalinbasis das Portfolio dieser Ligandenklasse erweitert. Die Liganden wurden in Bezug auf ihr Redoxverhalten und ihre Reaktivität eingehend untersucht. Aufbauend auf den Ergebnissen zu Cobaltacetylacetonatokomplexen dieser Liganden wurden dann unter Verwendung verschiedener Bisguanidinliganden zum ersten Mal oktaedrisch koordinierte Cobaltkomplexe mit redoxaktiven Bisguanidinliganden synthetisiert. Durch Variation der Redoxpotentiale der Bisguanidinliganden als auch durch Funktionalisierung oder Substitution der Coliganden konnten die Redoxeigenschaften der Komplexe grundlegend beeinflusst werden. So konnte zum ersten Mal gezielt ein durch Stärkung von Wasserstoffbrückenbindungen ausgelöster redox-induzierter Intramolekularer Elektronentransfer (RIET) beobachtet werden. Weiterhin konnte zum ersten Mal eine lösungsmittelabhängige Redoxisomerie in solchen Cobaltbisguanidinkomplexen nachgewiesen werden. Durch Verwendung von redoxaktiven Coliganden konnten weiterhin Cobaltkomplexe mit vier Redoxzentren und zwei verschiedenen redoxaktiven Ligandenklassen synthetisiert werden und die elektronische Struktur dieser Komplexe durch Variation der Redoxpotentiale der Coliganden gezielt beeinflusst werden. Das übergeordnete Ziel der Etablierung redoxaktiver Guanidinliganden in der Cobaltchemie und die Steuerung von Elektronentransferprozessen in solchen Komplexen, welches den Weg für eine vielfältige Chemie bereitet, wurde erfüllt und ist in den folgenden Punkten zusammengefasst:

1. Synthese, Redox- und Komplexchemie der Tetraguanidinliganden **L1** und **L2**.

Begonnen wurde diese Arbeit mit der Synthese der beiden Guanidinofunktionalisierten-Aromaten **L1** und **L2**. Ein Vergleich zu den isomeren Tetraguanidinliganden **ttmgn** und **tdmegn** zeigt eine deutlich abweichende Reaktivität. So findet die Protonierung der neusynthetisierten Liganden aufgrund des vorliegenden Substitutionsmusters lokalisiert an den Imin-Stickstoffatomen statt und es zeigt sich keine Delokalisierung des Protons. Die Liganden reagieren folglich nicht als "Protonenschwämme". Weiterhin zeigen die protonierten Liganden starke Fluoreszenz. Für die Protonierungsprodukte des Liganden **L2** finden sich Emissionsmaxima im Bereich von 460–470 nm und Quantenausbeuten in Acetonitrillösung von 2% für **(L2+2H)(PF₆)₄** und 15% für **(L2+4H)Cl₄**. Die Liganden lassen sich weiterhin in einem 2-Elektronenoxidationsschritt gefolgt von zwei 1-Elektronenoxidationsschritten reversibel oxidieren und das Oxidationsprodukt **L2(SbF₆)₂** konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Eine Substitution der aromatischen Wasserstoffatome gelang durch eine Umsetzung der Liganden mit *N*-X-Succinimid oder *N*-X-

Phthalimid und anschließender Reduktion der oxidierten Zwischenprodukte mittels Hydrazins. Die schrittweise ablaufende Substitutionsreaktion führt selektiv zu den 3,7-Dihalogeno-4,8-disuccinimido/phthalimido-Produkten **1–4** (vgl. Abb. 4.1). Eine Reduktion der Phthalimidgruppen in Verbindung **4** gelang durch Umsetzung der Verbindung mit wasserfreiem Hydrazin in siedendem Tetrahydrofuran. Begleitet wurde die Spaltung durch eine Ringschlussreaktion und das Tetraazapyren **5** wurde erhalten. Ergänzend wurde die Komplexchemie der Liganden durch Umsetzung des Liganden **L2** mit einer Auswahl an Übergangsmetallsalzen untersucht. Ein Vergleich der Festkörperstrukturen des erhaltenen dinuklearen Komplexes **[L2(CoBr₂)₂]** mit der des ebenfalls synthetisierten Komplexes **[ttmpgn(CoBr₂)₂]** zeigt die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Metallatome

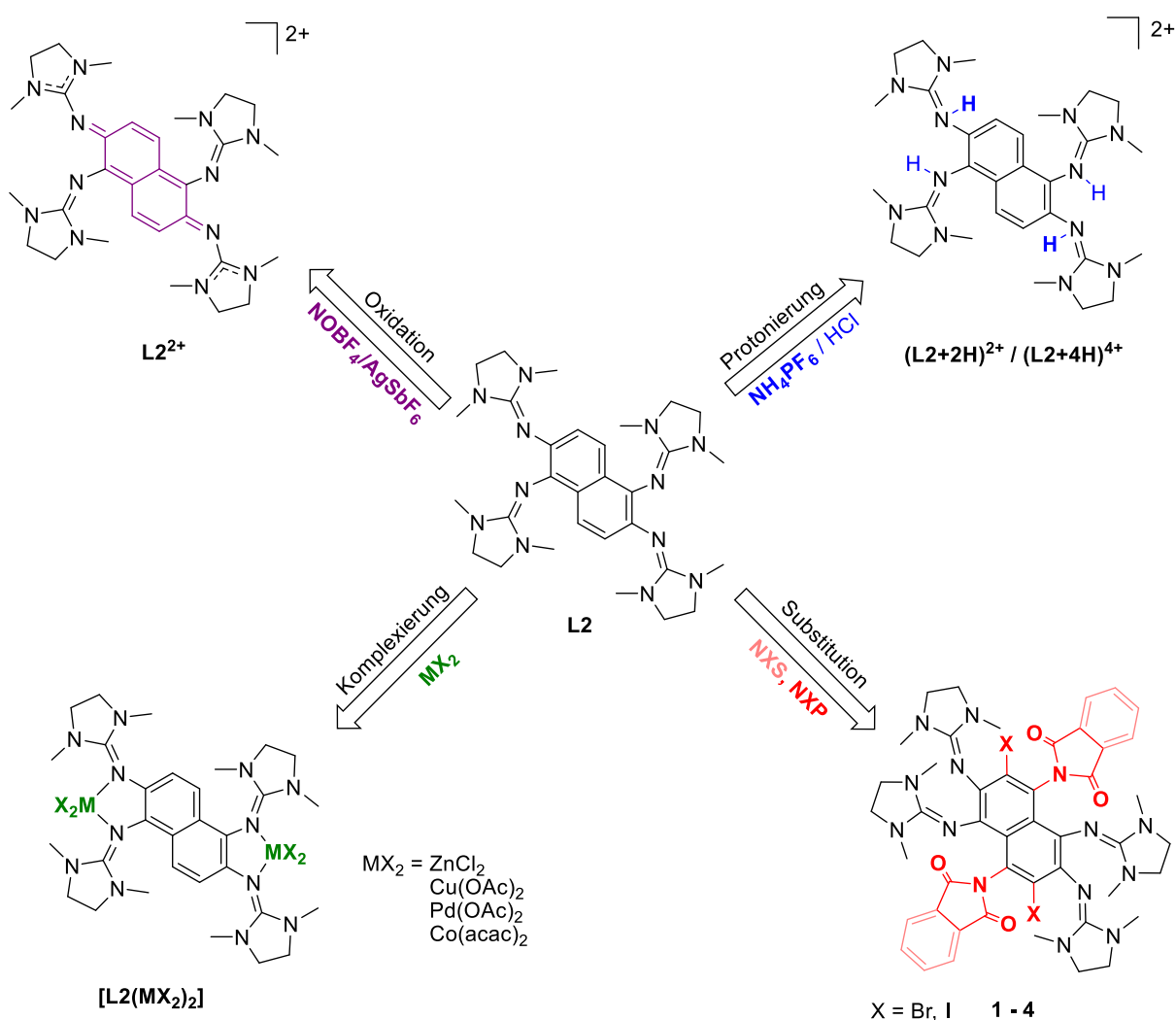


Abbildung 4.1: Reaktivitätsübersicht der synthetisierten Liganden am Beispiel des Liganden **L2**.^[139]

in den jeweiligen Komplexen. Während die Komplexierung des Zentralatoms in den Komplexen des **ttmpgn** durch das γ -Substitutionsmuster der Guanidinogruppen eine hexagonale Fläche mit deutlich aus der aromatischen Ebene verschobenen Zentralatomen ergibt, findet sich in den Komplexen des Liganden **L2** eine pentagonale Fläche. Die

dargestellten Komplexe $[\text{L2}(\text{ZnCl}_2)_2]$, $[\text{L2}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ und $[\text{L2}(\text{Pd}(\text{OAc})_2)_2]$ unterscheiden sich einerseits in ihrer Koordinationsgeometrie und andererseits in ihrem Redoxverhalten und ihrer Redoxstabilität. So handelt es sich bei $[\text{L2}(\text{ZnCl}_2)_2]$ vermutlich um einen tetraedrisch koordinierten Komplex, welcher sich jedoch nicht reversibel oxidieren lässt. Im Cyclovoltammogramm des oktaedrisch koordinierten Komplexes $[\text{L2}(\text{Cu}(\text{OAc})_2)_2]$ zeigt sich eine reversible Oxidationsbande und das Cyclovoltammogramm des quadratisch planar koordinierten Komplexes $[\text{L2}(\text{Pd}(\text{OAc})_2)_2]$ zeichnet sich durch zwei reversible 1-Elektronenoxidationsschritte aus. Die Komplexbildung führte hier also zu einer Aufspaltung des 2-Elektronenoxidationsschrittes des freien Liganden in zwei separate 1-Elektronenschritte. Um den Einfluss eines redoxaktiven Übergangsmetalls auf das Redoxverhalten des Ligandensystems zu untersuchen, wurde der oktaedrisch koordinierte Cobaltkomplex $[\text{L2}(\text{Co}(\text{acac})_2)_2]$ synthetisiert. Cyclovoltametrische Messungen ergaben hier zwei reversible 2-Elektronenoxidationsschritte, wobei der erste der Oxidation der Cobaltzentren ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$) und der zweite der Oxidation des Ligandensystems zuzuordnen ist.

2. Synthese, Redoxverhalten und RIET-Prozesse in oktaedrisch koordinierten Bisguanidincobaltacetylacetonatkomplexen. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde das Cobaltacetylacetonatosystem auf die Ligandenklasse der Bisguanidine übertragen. Hierfür wurden drei Bisguanidinliganden (**L3–L5**) mit unterschiedlichen Guanidinosubstituenten und daraus resultierend unterschiedlichem Redoxpotential verwendend. Der Ligand **L5** zeichnet sich zudem durch eine unvollständige Alkylierung der Guanidino-Stickstoffatome aus, wodurch die daraus resultierenden N-H-Funktionen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Bei den erhaltenen neutralen Komplexen $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$, $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$ und $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ handelt es sich um oktaedrisch koordinierte *high-spin* Co^{II} -Komplexe, welche sich in zwei 1-Elektronenoxidationsschritten reversibel oxidieren lassen. Die erste Oxidation läuft für alle drei Komplexe metallzentriert ab und es werden diamagnetische *low-spin* Co^{III} -Komplexe erhalten (vgl. Abb. 4.2). Der zweite Oxidationsschritt läuft dann für die Komplexe $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]$ und $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]$ ligandenzentriert ab und es werden dikationische Co^{III} -Komplexe mit radikalischem Bisguanidinliganden erhalten. Im Falle des Komplexes $[\text{L5Co}(\text{acac})_2]$ kommt es im Zuge des zweiten Oxidationsschrittes zu einem redox-induzierten intramolekularen Elektronentransfer (RIET). Es findet eine Reduktion des Cobalts ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$) und eine gleichzeitige zweifache Oxidation des Liganden statt. Ausgelöst wird dies durch die Stärkung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in dem erhaltenen Co^{II} -Komplex mit dikationischem Bisguanidinliganden und stellt damit das erste Beispiel für eine solche Reaktion dar. Die

Verwendung von Dibenzoylmethanato-Coliganden (dbm) anstelle der acac-Coliganden führte zu einer analogen Reaktivität der entsprechenden Komplexe.

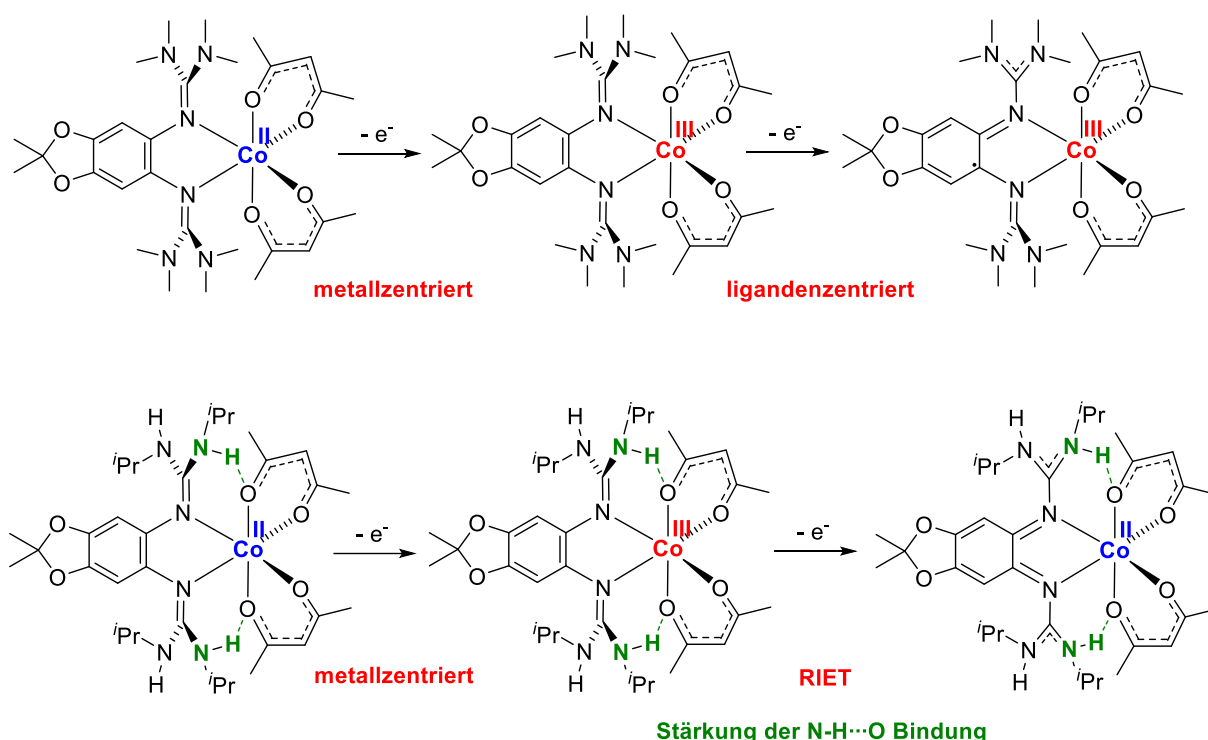


Abbildung 4.2: Gesamtübersicht der Oxidationsprozesse der Komplexe $[L3Co(acac)_2]$ und $[L5Co(acac)_2]$.^[153]

3. Steuerung der Redoxchemie durch Coligandensubstitution. Mittels einer Substitution der acac-Coliganden durch Hexafluoroacetylacetonato-Coliganden (hfacac) lässt sich die Redoxchemie der Komplexe grundlegend beeinflussen. Für die drei Komplexe $[L3Co(hfacac)_2]$, $[L4Co(hfacac)_2]$ und $[L5Co(hfacac)_2]$ zeigt sich nun ein einheitliches Redoxverhalten. Aufgrund der schwächeren Lewis-Basizität der hfacac-Coliganden, wird die ligandenzentrierte Oxidation gegenüber der cobaltzentrierten Oxidation energetisch bevorzugt und es werden im ersten Oxidationsschritt paramagnetische Co^{II}-Komplexe mit radikalischem monokationischen Bisguanidinliganden erhalten (vgl. Abb. 4.3). Für den Komplex $[L3Co(hfacac)_2]PF_6$ konnte mittels temperaturabhängiger paramagnetischer NMR-Spektroskopie eine schwache ferromagnetische Kopplung zwischen den Spinzentren bestimmt werden. Die zweite Oxidation findet für diese Komplexe ebenfalls ligandenzentriert statt und es werden Co^{II}-Komplexe mit dikationischem Bisguanidinliganden erhalten.

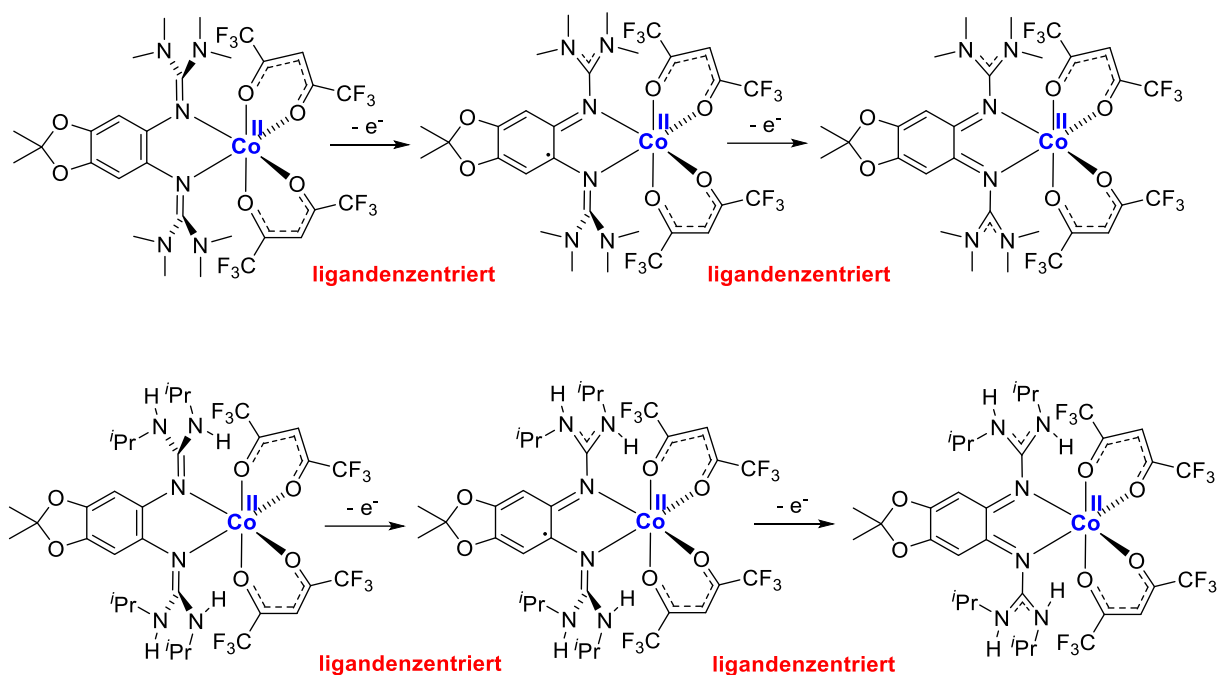


Abbildung 4.3: Gesamtübersicht der Oxidationsprozesse der Komplexe $[L3Co(hfacac)_2]$ und $[L5Co(hfacac)_2]$.^[158]

4. Lösungsmittelabhängige Redoxisomerie durch Anpassung der Potentiale der Redoxzentren. Um eine mögliche Redoxisomerie der oxidierten Komplexe zu untersuchen und eine Umwandlung der Redoxisomere durch einen externen Stimulus zu erreichen, wurden entsprechenden Komplexe unter Verwendung von Trifluoracetylacetonato-Coliganden (tfacac) synthetisiert. Die erhaltenen Komplexe $[L3Co(tfacac)_2]$ und $[L5Co(tfacac)_2]$ lassen sich analog zu den entsprechenden hfacac-Komplexen in zwei ligandenzentrierten 1-Elektronenoxidationsschritten oxidieren. Für die zweifach oxidierte Verbindung $[L3Co(tfacac)_2](SbF_6)_2$ konnte mittels ESR-Spektroskopie das Vorliegen beider Redoxisomere bestätigt werden. Das Verhältnis der beiden Isomere zueinander zeigt eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. In Dichlormethan konnte ein Isomerenverhältnis von 89:11 und in Acetonitril von 99:1 zugunsten des Co^{II} -Redoxisomers mit dikationischem Bisguanidinliganden beobachtet werden. Die Verwendung des Liganden **L6**, welcher sich durch ein höheres Redoxpotential auszeichnet, führt zu einer ausgeprägten lösungsmittelabhängigen Redoxisomerie des zweifach oxidierten Komplexes $[L6Co(tfacac)_2](SbF_6)_2$ (vgl. Abb. 4.4). So findet sich in Dichlormethanlösung ausschließlich das Co^{III} -Redoxisomer mit monokationischem radikalischen Bisguanidinliganden, in Acetonitril- oder THF-Lösung dagegen zu etwa 90% das Co^{II} -Redoxisomer mit dikationischem Bisguanidinliganden.

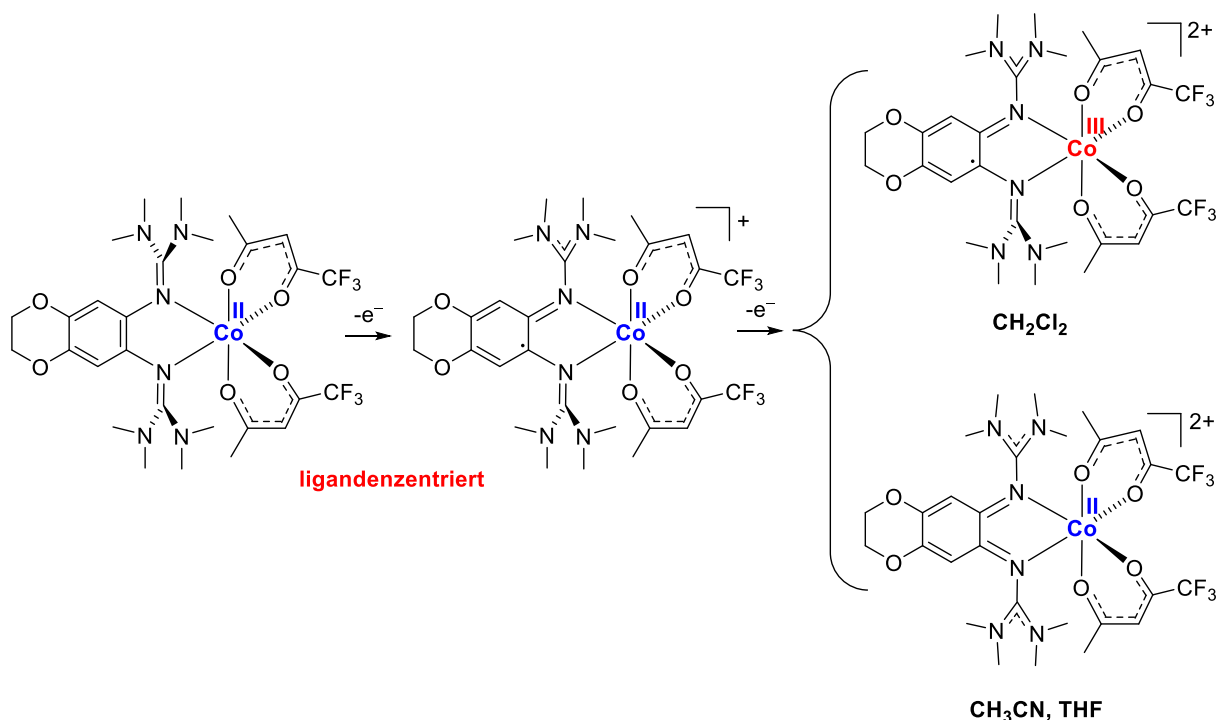


Abbildung 4.4: Gesamtübersicht der Redoxprozesse und der lösungsmittelabhängigen Redoxisomere des Komplexes $[L6Co(tfacac)_2]$.^[168]

5. Implementierung von redoxaktiven Coliganden zur Darstellung von Multiredoxzentrenkomplexen. Abschließend wurde die Änderung der elektronischen Struktur von Cobalt-Bisguanidinkomplexen durch die Einführung redoxaktiver Coliganden untersucht. Durch die Verwendung von zwei verschiedenen σ -Dioxolenliganden kann die elektronische Struktur der erhaltenen Komplexe, welche vier Redoxzentren aufweisen, gezielt beeinflusst werden. Die Verwendung von *t*Bu₂-sq-Coliganden führt für alle verwendeten Bisguanidinliganden (**L3–L5**) zu Co^{II}-Komplexen mit neutralem Bisguanidinliganden und zwei radikalischen *t*Bu₂-sq-Coliganden. Im Zuge des Einsatzes von Cl₄-sq-Coliganden, welche ein deutlich geringeres Redoxpotential aufweisen als die entsprechenden *t*Bu₂-sq-Derivate, kommt es für die Bisguanidinliganden **L3–L5** zu einem doppelten intramolekularen Elektronentransfer (vgl. Abb. 4.5) Hierbei wird ein Elektron vom Liganden (L⁰ → L⁺) und ein Elektron vom Cobaltzentrum (Co^{II} → Co^{III}) auf jeweils einen der beiden Cl₄-sq-Coliganden übertragen. Die erhaltenen Co^{III}-Komplexe beinhalten folglich einen oxidierten radikalischen Bisguanidinliganden und zwei Cl₄-cat-Coliganden. Für den Komplex $[L6(Co(Cl_4-cat)_2)]$ konnte eine analoge elektronische Struktur mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt werden, UV-vis-Experimente und magnetometrische Messungen deuten jedoch auf eine abweichende Struktur in Lösung bzw. im Pulver hin.

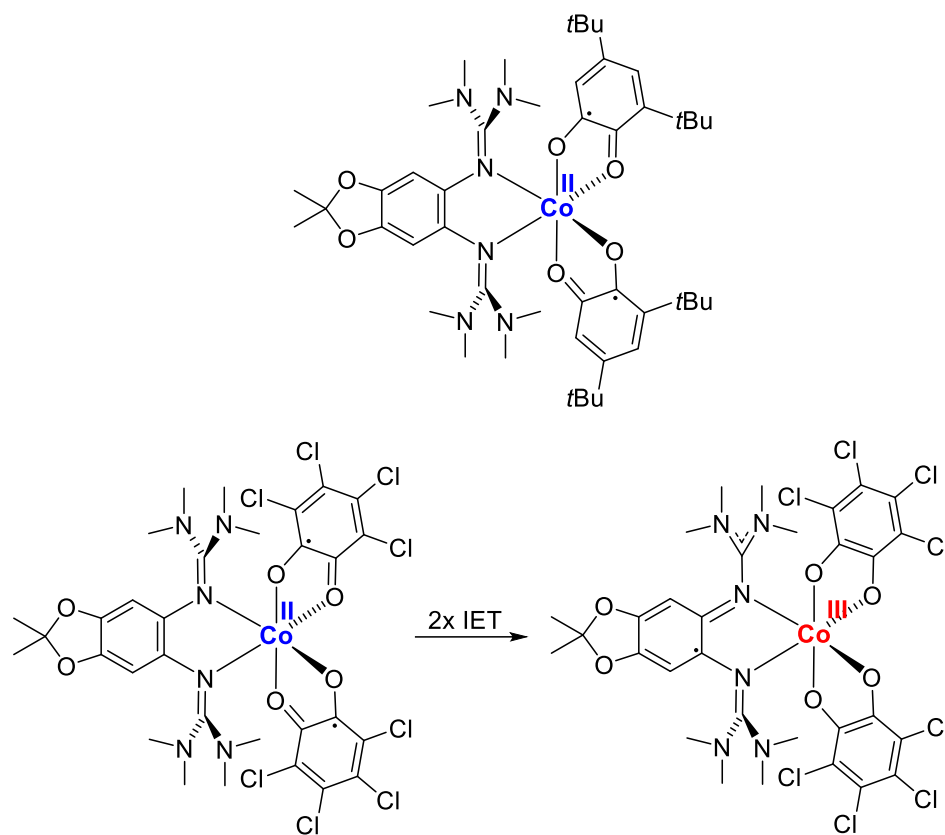


Abbildung 4.5: Elektronische Strukturen der Verbindungen und IET-Reaktion am Beispiel der Komplexe $[\text{L3}(\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2)]$ und $[\text{L3}(\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-cat})_2)]$.^[170]

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden und Reagenzien

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle präparativen Arbeiten unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken in einer Argon Atmosphäre durchgeführt. Das verwendete Argon wurde mittels eines beheizten Kupferkatalysators von Sauerstoffresten befreit und über Phosphorpentoxid getrocknet.^[171] Besonders luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden in einer MBRAUN LABStar (MB-10-G) oder MBRAUN LABmaster DP (MG-20-G) Glovebox gelagert und eingewogen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (MB-SPS-800, MBraun) entnommen oder vom Hersteller in trockenem Zustand bezogen. Die Lagerung der Lösungsmittel fand über einem Molekularsieb der Porengröße 3 Å oder 4 Å statt^[172] und im Lösungsmittel gelöster Sauerstoff wurde mittels Pump-Freeze-Thaw-Verfahren oder durch Argon-Gasaustausch entfernt. Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Heidelberg bezogen oder von den Firmen Sigma-Aldrich, Merck, TCI, abcr, Acros und Alfa Aesar kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen und entsprechend entgast und gelagert. Die Verbindungen 2,6-Dibromo-1,5-Dinitronaphthalin, 2-Chloro-tetramethyl-formaidiniumchlorid und 2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazoliumchlorid sowie die Liganden **L3**, **L4** und **L5** wurden nach literaturbekannten Synthesen hergestellt.^[78,81,138]

5.2 Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten Bruker *Avance* DPX 200 (200.13 MHz, 4.7 T), Bruker *Avance* II 400 (¹H 399.89 MHz, ¹³C 100.56 MHz, 9.4 T) und Bruker *Avance* III 600 (¹H 600.13 MHz, ¹³C 150.90 MHz, 14.1 T) aufgenommen und auf das Protonenrestsignal des verwendeten Lösungsmittels referenziert.^[173] Die Messungen wurden entweder selbst oder durch Mitarbeiter*innen der NMR-Abteilung des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg unter der Leitung von Prof. Markus Enders durchgeführt. Alle Messungen wurden sofern nicht anders angegeben bei Raumtemperatur durchgeführt und die chemischen Verschiebungen δ der ¹H und ¹³C-Kerne relativ zur Tetramethylsilan (TMS)-

Resonanz angegeben. ^{13}C -Spektren wurden ^1H -Breitband entkoppelt aufgenommen und die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von 135°DEPT -Spektren und 2D-Korrelationsexperimenten (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^1H -NOESY). Die erhaltenen chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten nJ in Hz angegeben. Die Feinstruktur der Signale wurde nach allgemein gültigen Konventionen (Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Multiplett = m, Dublett vom Dublett = dd breites Signal = bs) angegeben. Die Bestimmung von magnetischen Parametern wurden an dem Gerät Bruker *Avance* DPX 200 mit der Evans-Methode durchgeführt.^[146–147] Die Visualisierung der Spektren erfolgte unter Verwendung der Software MestReNova.^[174]

Kristallstrukturanalyse

Die Einkristalldiffraktometrie-messungen wurden an einem Nonius Kappa CCD (graphitmonochromierte Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)), einem Bruker D8 Venture, dual source (Mo - oder Cu-K_α -Strahlung, Photon III-Detektor) oder von Prof. Hubert Wadepohl an einem Agilent Supernova (Mo - oder Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), Mikrofokusröntgenröhren, Mehrschicht-röntgenoptiken) durchgeführt. Die für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perflouriertem Polyether-Öl präpariert und mit einer Cryo-Schleife entnommen und justiert. Volle Schalen von Intensitäten wurden bei tiefen Temperaturen aufgenommen und die erhaltenen Daten mit Standard Nonius und Bruker Software (SAINT, APEX3) verarbeitet.^[175–176] Multiscan-Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS durchgeführt.^[177] Die Strukturen wurden von Dr. Elisabeth Kaifer, Prof. Hubert Wadepohl und Johanna Osterbrink durch intrinsische Phasierung gelöst^[178] und unter Verwendung des SHELXTL Softwarepaketes (Version 2014/6 und 2018/3) verfeinert.^[178–181] Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von F2 gegen alle unabhängigen Reflexe. Die graphische Darstellung der Daten während des Lösens und der Verfeinerung erfolgte mit der Software OLEX2.^[182] Allen Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope Auslenkungsparameter zugewiesen. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden an die berechneten Positionen gesetzt und mit einem *riding*-Modell verfeinert. Stickstoffgebundene Wasserstoffatome wurden mit verschiedenen Fourier-Synthesen lokalisiert und entweder vollständig oder mit entsprechendem Abstand und/oder Symmetrie verfeinert. Zur Erstellung der graphischen Abbildungen wurden das Programm Mercury des Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) verwendet.^[183] Veröffentlichte kristallographische Daten können vom CCDC unter Angabe der entsprechenden CCDC-Nummern bezogen werden.^[184] Die Details der kristallographischen Messungen und der erhaltenen Strukturen sind in tabellarischer Form in Anhang B zu finden.

Schwingungsspektroskopie

Die Aufnahme der Schwingungsspektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer der Marke BIORAD Excalibur FTS 3000 in Form eines KBr-Presslings oder mit einem Agilent Cary 630 FT-IR-Spektrometer als Feststoffe auf einem ATR-Kristall. Die Signalintensitäten wurden unter Verwendung der Abstufungen vs = sehr stark, s = stark, m = mittel und w = schwach angegeben.

UV-vis-Spektroskopie

Die UV-vis-Spektren wurden an einem VARIAN Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden in verdünnten Lösungen (ca. 10^{-5} mol·L⁻¹) in Quarzglasküvetten vermessen. Die graphische Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm Origin.^[185]

ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren (X-Band, ≈ 9.6 GHz) wurden an einem Bruker ELEXSYS E500 ESR-Spektrometer mit einem Continuous Wave Dual-Mode-Resonator ER 4116DM aufgenommen. Die Regulation der Temperatur bei Tieftemperaturmessungen erfolgte mittels des kryogenfreien Helium-Fluss VT-Systems ER4112HV-CF42. Die Substanzen wurden entsprechend der Angaben an den Spektren als Festkörper in einer Glaskapillaren ($\varnothing \approx 1$ mm) oder in Lösung in einer Glaskapillaren ($\varnothing \approx 1$ mm) oder direkt im Quarzglasröhrchen vermessen. Messungen von gefrorenen Lösungen bei tiefen Temperaturen erfolgten immer im Quarzglasröhrchen. Die graphische Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm Origin.^[185]

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem EG & G Princeton Applied Research 273A Potentiostat oder einem Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glas-Kohlenstoffelektrode und als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl (3.0 M in KCl) Elektrode der Firma Metrohm verwendet. Ein Platinblech stellte die Gegenelektrode dar. Als Leitsalz wurde ⁿBu₄NPF₆ und als Lösungsmittel CH₂Cl₂ oder CH₃CN verwendet. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme wurden extern gegen das Redoxpaar Fc⁺/Fc referenziert. Die graphische Darstellung der erhaltenen Kurven erfolgte mit dem Programm Origin.^[185]

Spektro-Elektro-Messungen

Spektro-Elektro-Messungen wurden an einem AvaSpec 2048 x 14 CCD-Spektrometer und einem Metrohm Autolab PGSTAT 204 Potentiostat/Galvanostat in einer verschließbaren RHD instruments TSC spectro cell durchgeführt (Arbeitselektrode: Pt-Gitter, Gegenelektrode: Pt-Scheibe, Referenzelektrode: Pseudo-Silber Elektrode). Die graphische Darstellung der erhaltenen Kurven erfolgte mit dem Programm Origin.^[185]

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzemissionsspektren wurden in Lösung in einer Quarzglasküvette an einem Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Als Anregungswellenlängen wurden aus UV-Spektren ermittelte Absorptionsmaxima verwendet. Die graphische Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm Origin.^[185]

Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten wurden mit einem Quantum Master 40, ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel, der Firma *PTI* der Arbeitsgruppe Bunz am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg bestimmt. Die Substanzen wurden in Lösung in Quarzglasküvetten vermessen und die Konzentration so angepasst, dass die Absorptionsbande niedrigster Energie eine Absorption von 0.1 nicht überstieg. Die Quantenausbeuten wurden als Mittelwerte aus drei konsekutiven Messungen der gleichen Verbindung bestimmt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des C-,H-,N-Gehalts der Verbindungen wurden von den Mitarbeiter*innen des Mikroanalytischen Labors des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an den Geräten *vario EL* und *vario MICRO cube* der Firma *Elementar Analysensysteme* durchgeführt.

Magnetische Messungen

Messungen zur Bestimmung von magnetischen Parametern und dem temperaturabhängigen magnetischen Verhalten der Substanzen wurden an einem *Quantum Design MPMS-XL-5 (5T)* SQUID-Magnetometer durchgeführt. Es wurde die Abhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_T von der Temperatur bei unterschiedlichen

Magnetfeldstärken gemessen. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 2–300 K und einem Magnetfeld von 0–5 T durchgeführt. Die Präparation der gepulverten Proben erfolgte in einer Polycarbonatkapsel, welche in einem Kunststoffstrohhalm, der als Probenhalter diente platziert wurde. Durch Zuhilfenahme, der für jede Verbindung berechneten Pascal-Konstanten, wurde eine diamagnetische Korrektur der Messwerte durchgeführt.^[186] Die graphische Darstellung der erhaltenen Kurven erfolgte mit dem Programm Origin.^[185]

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden von den Mitarbeiter*innen des MS-Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Die ESI⁺-Massenspektren wurden mit einem Finnigan LCQ *quadrupole ion trap* und die hochaufgelösten ESI⁺-Spektren (HR-ESI⁺) mit einem Bruker ApexQe hybrid 9.4T FT-ICR aufgenommen.

5.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm Turbomole (bis Version 7.5)^[187–189] oder dem Programm ORCA^[190,191] durchgeführt. Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung des def2-TZVP-Basissatzes^[192] in Kombination mit dem B3LYP-Funktional^[193–195] und der D3-Dispersionskorrektur^[196] durchgeführt. Die Strukturoptimierungen wurden auf dem RI-DFT-Theorieniveau^[197] unter Verwendung entsprechender Hilfsbasissätze^[198] und der multipolbeschleunigten RI-Näherung (MARI-J)^[199] durchgeführt. Alle berechneten Strukturen stellen Energieminima auf der Potentialenergiehyperfläche dar und das Ausbleiben imaginärer Frequenzen wurde für alle Strukturen mittels durchgeführter Frequenzrechnungen^[200] sichergestellt. Der Lösungsmiteleinfluss wurde unter Verwendung des conductor-like screening models (COSMO) berücksichtigt.^[201] Die thermodynamischen Parameter wurden innerhalb des Modells des idealen Gases und der starren Rotator-Näherung unter Verwendung von C1-Molekülsymmetrie bei T = 298.15 K und p = 1.0 bar berechnet. Die mittels der in Turbomole integrierten NBO-Besetzungsanalyse durchgeführte NPA (natural population analysis)^[202] zur Bestimmung der Spinbesetzungsdichten (definiert als Differenz zwischen der Population der α - und β -Elektronen) wurde ebenfalls auf B3LYP/def2-TZVP-Niveau durchgeführt. Die Bestimmung der magnetischen Austauschkopplungskonstante J erfolgte über den „Broken-Symmetry“-Ansatz.^[203–205] Hierfür wurde zusätzlich zum *high-spin* Zustand (HS) der gebrochen-symmetrische Zustand (BS)

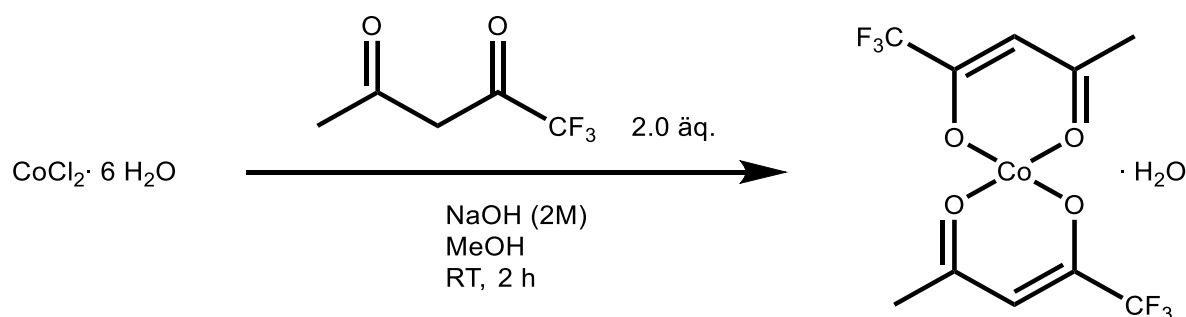
berechnet und optimiert. Die Austauschkopplungskonstante J wurde dann anhand literaturbekannter Formeln, welche den Grad der Spinkontamination unterschiedlich berücksichtigen abgeschätzt.^[164–166]

Als Startgeometrien für die Strukturoptimierungen wurden Kristallstrukturkoordinaten oder mittels dem Programm Avogadro^[206] erzeugte Geometrien verwendet. Zur Visualisierung von Orbitalgrenzflächen oder Spindichtepopulationen wurde das Programm GaussView^[207] verwendet. Die Abweichung zwischen quantenmechanisch berechneter und experimentell bestimmter Struktur wurde mit dem Programm aRMSD bestimmt.^[208]

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden unter Verwendung des BwFor Rechenclusters JUSTUS 2 (grant No. INST 40/575-1 FUGG, JUSTUS 2) durchgeführt.

5.4 Synthesevorschriften

Synthese von $\text{Co}(\text{tfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



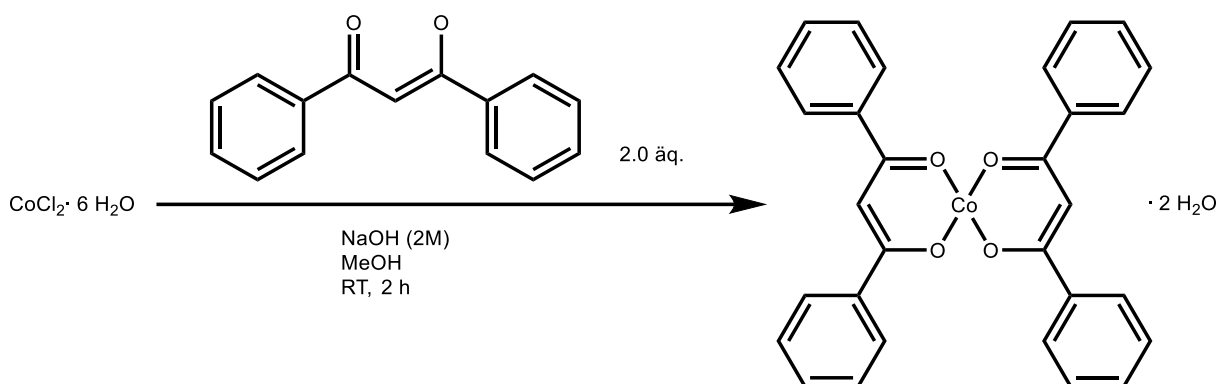
Trifluoroacetylacetone (2.00 g, 12.98 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1.55 g, 6.51 mmol) in 20 ml MeOH gegeben. Nach 5 min wurden dann 6 ml einer wässrigen 2M NaOH-Lösung tropfenweise hinzugegeben und die erhaltene rote Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 ml H_2O zu der Reaktionslösung hinzugefügt und der präzipitierte Feststoff abfiltriert. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit H_2O (3x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 2.12 g (81%, 5.28 mmol) des Produktes als hellroter Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_5\text{Co}$

ber.: C 31.35, H 3.63

gef.: C 31.33, H 3.42

Synthese von $\text{Co}(\text{dbm})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



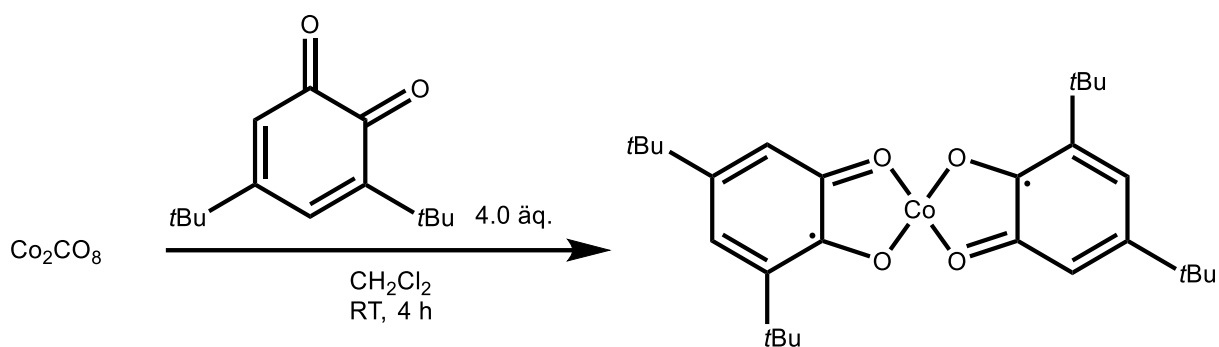
Dibenzoylmethan (2.00 g, 8.92 mmol) wurde in 40 ml MeOH vorgelegt. Anschließend wurden 5 ml einer wässrigen 2M NaOH-Lösung hinzugegeben, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbte. Darauffolgend wurden 3 ml einer wässrigen CoCl_2 -Lösung (1.06 g, 4.46 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene orangefarbene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit H_2O (3x 50 ml) und MeOH (3x 20 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 2.14 g (88%, 3.90 mmol) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Co}$

ber.: C 66.55, H 4.84

gef.: C 66.48, H 5.08

Synthese von $\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2$



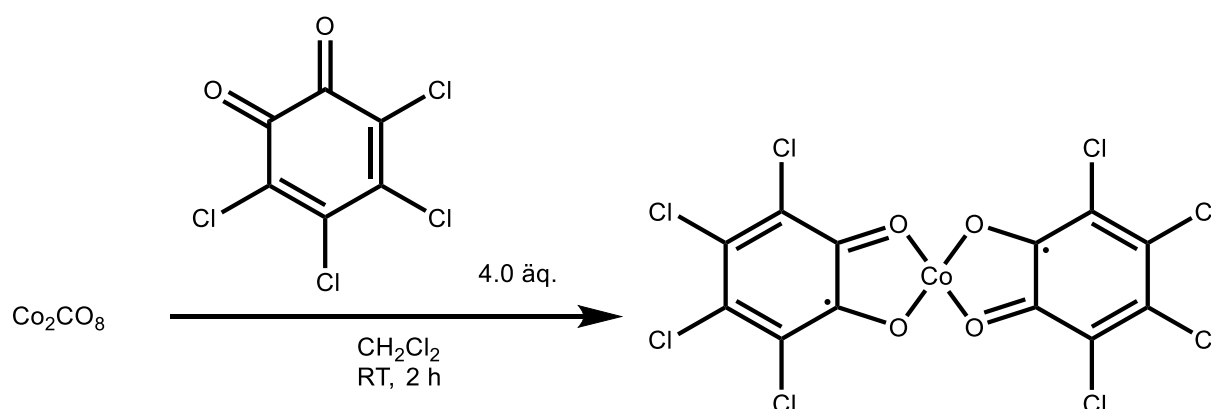
Co_2CO_8 (200 mg, 0.58 mmol) wurden in 25 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu der gelb-roten Lösung wurde anschließend 3,5-Di-tert-butyl-*o*-Benziochinon (515 mg, 2.34 mmol) portionsweise hinzugegeben, wobei langsame Gasentwicklung unter Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden konnte. Nach vier Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 446 mg (77%, 0.89 mmol) des Produktes als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Co}$

ber.: C 67.32, H 8.07

gef.: C 67.47, H 3.42

Synthese von $\text{Co}(\text{Cl}_4\text{-sq})_2$



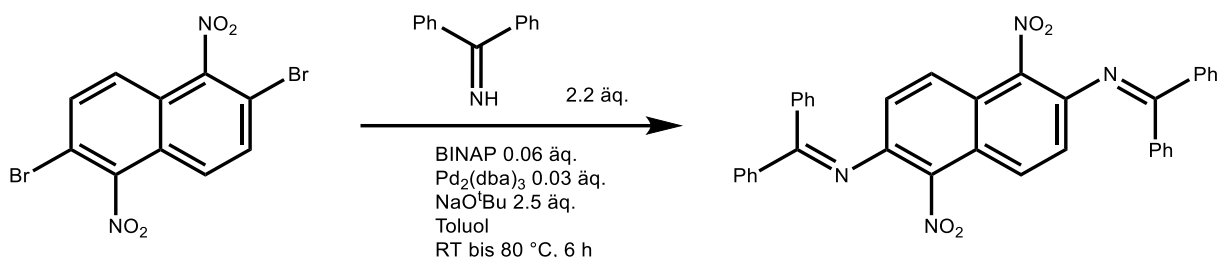
Co_2CO_8 (200 mg, 0.58 mmol) wurden in 25 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu der gelb-roten Lösung wurde anschließend Tetrachloro-*o*-Benzochinon (575 mg, 2.34 mmol) portionsweise hinzugegeben, wobei eine starke Gasentwicklung unter Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden konnte. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der präzipitierte Feststoff abfiltriert und mit CH_2Cl_2 (3x 10 ml) gewaschen. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 530 mg (83%, 0.96 mmol) des Produktes als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{O}_4\text{Co}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

ber.: C 24.57, H 0.32

gef.: C 24.11, H 0.40

Synthese von *N,N'*-(1,5-dinitronaphthalin-2,6-diyl)-bis(1,1-diphenylmethanimin)



Natrium-tert-butylat (961 mg, 10.00 mmol), BINAP (150 mg, 0.24 mmol) und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ wurden in 40 ml entgastem Toluol vorgelegt. Die tiefrote Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor 2,6-Dibromo-1,5-dinitronaphthalin (1.50 g, 4.01 mmol) in Portionen dazugegeben wurde. Nach weiteren 5 min wurde Benzophenonimin (1.48 ml, 8.82 mmol) tropfenweise hinzugegeben, was zu einer Braunfärbung sowie einer Trübung der Lösung führte. Das Reaktionsgemisch wurde für sechs Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelbraune Feststoff mit Methanol (3x15 ml) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 1.52 g (2.64 mmol, 65%) des gewünschten Produktes als braunes Pulver erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$

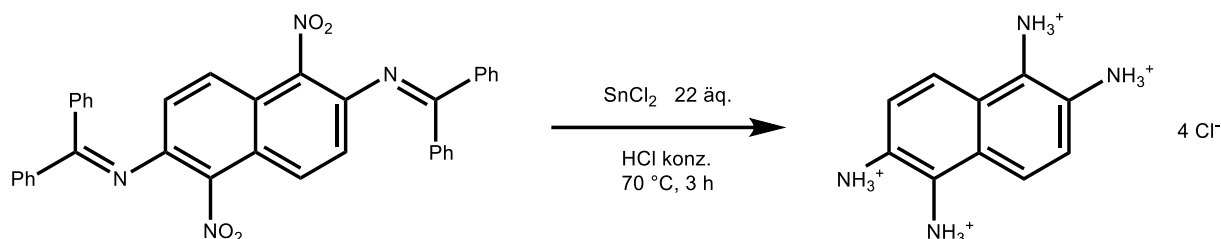
ber.: C 74.99, H 4.20, N 9.72

gef.: C 74.24, H 4.52, N 9.23

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 7.61 (d, 2J = 8 Hz, 2H, H_{naph}), 7.33–7.56 (m, 20H, H_{benz}), 6.74 (d, 2J = 12 Hz, 2H, H_{naph}) ppm.

Synthese von 1,2,5,6-Tetraaminonaphthalin-tetrahydrochlorid

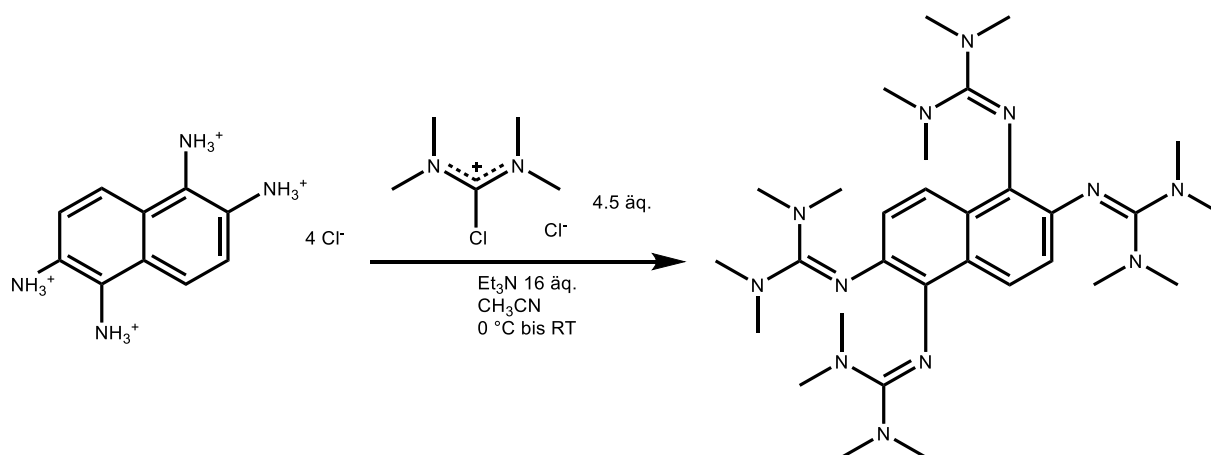


N,N'-(1,5-dinitronaphthalin-2,6-diyl)-bis(1,1-diphenylmethanimin) (1.00 g, 1.74 mmol) und SnCl_2 (7.23 g, 38.15 mmol) wurden in 30 ml konzentrierter Salzsäure vorgelegt. Die erhaltene rote Lösung wurde für drei Stunden bei 70 °C gerührt und anschließend auf 5 °C abgekühlt. Der ausgefallene braune Feststoff wurde abfiltriert und mit entgastem absolutem Ethanol gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Es wurden 530 mg (1.60 mmol, 95%) des gewünschten Produktes als grau-weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6)

$\delta = 7.51$ (d, $^2J = 8$ Hz, 2H, H_{naph}), 7.24 ppm (d, $^2J = 8$ Hz, 2H, H_{naph}).

Synthese von 1,2,5,6-Tetrakis(tetramethylguanidino)-naphthalin (L1)



1,2,5,6-Tetraaminonaphthalin-tetrahydrochlorid (150 mg, 0.45 mmol) wurde bei 0 °C in 20 ml entgastem Acetonitril suspendiert. Anschließend wurden 5 ml einer Lösung von 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid (338 mg, 2.00 mmol) in Acetonitril tropfenweise hinzugegeben. Die erhaltene graue Suspension wurde für 10 min bei 0 °C gerührt. Nach

Zugabe von Triethylamin (1 ml, 7.22 mmol) färbte sich die Reaktionsmischung gelb. Die erhaltene Lösung wurde eine Stunde bei 0 °C und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der braune Rückstand in 15 ml 25%iger Natronlauge gelöst und mit Dichlormethan (3x20 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend mit Acetonitril gewaschen, bis die Waschlösung farblos blieb. Es wurden 80 mg (0.14 mmol, 31%) des gewünschten Produktes als blassgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $C_{30}H_{52}N_{12}$

ber.: C 62.04, H 9.02, N 28.94

gef.: C 61.60, H 8.90, N 28.53

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.21 (d, 2J = 5 Hz, 2H, H_{naph}), 6.70 (d, 2J = 8 Hz, 2H, H_{naph}), 2.64 (s, 48H, CH_3) ppm. **1H -NMR** (600 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.12 (d, 2J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 6.54 (d, 2J = 8 Hz, 2H, H_{naph}), 2.64 (s, 48H, CH_3) ppm. **^{13}C -NMR** (600 MHz, CD_2Cl_2) δ = 122.60 (s, CH), 116.32 (s, CH), 39.90 (s, CH_3), 39.49 (s, CH_3) ppm.**MS (HR-ESI⁺)** m/z (%) = 581.4 (100) $[M+H]^+$, 536.4 (18) $[M-NMe_2]^+$.**UV-vis** (CH_3CN) λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 257 ($2.49 \cdot 10^4$), 348 ($0.62 \cdot 10^4$) nm.**IR** (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2924w, 2804w, 1617vs, 1600vs, 1560s, 1371m, 1307w, 1325w, 1136m, 990w, 898w, 613m, 480w cm^{-1} .

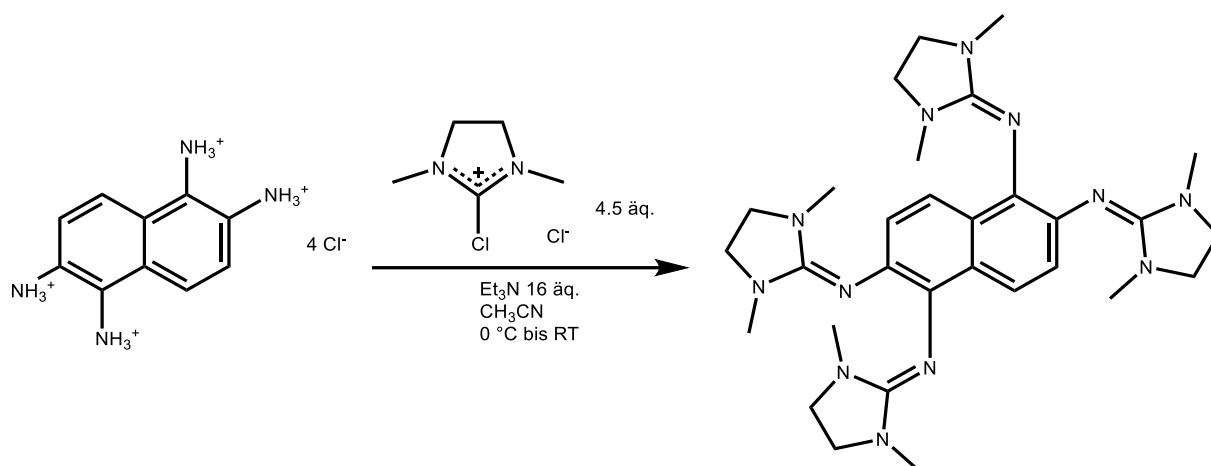
CV (CH_2Cl_2 , vs Fc^+/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.45 V

$E_{1/2}$ (2) 0.27 V

$E_{1/2}$ (3) 0.40 V

Synthese von 1,2,5,6-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)-naphthalin (L2)



1,2,5,6-Tetraaminonaphthalin-tetrahydrochlorid (150 mg, 0.45 mmol) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 20 ml entgastem Acetonitril suspendiert. Anschließend wurden 5 ml einer Lösung von 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (318 mg, 2.00 mmol) in Acetonitril tropfenweise hinzugegeben. Die erhaltene graue Suspension wurde für 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von Triethylamin (1 ml, 7.22 mmol) färbte sich die Reaktionsmischung rot. Die erhaltene Lösung wurde eine Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der braune Rückstand in 15 ml 25%iger Natronlauge gelöst und mit Dichlormethan (3x20 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend mit Acetonitril gewaschen, bis die Waschlösung farblos blieb. Es wurden 135 mg (0.24 mmol, 52%) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{12}$

ber.: C 62.91, H 7.74, N 29.35

gef.: C 62.18, H 7.12, N 29.89

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

$\delta = 7.30$ (d, $^2J = 8$ Hz, 2H, H_{naph}), 6.81 (d, $^2J = 12$ Hz, 2H, H_{naph}), 3.20 (s, 16H, CH_2), 2.58 (d, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 122.60$ (s, CH), 116.56 (s, CH), 49.18 (s, CH_2), 49.07 (s, CH_2), 35.23 (s, CH_3), 34.59 (s, CH_3) ppm.

MS (HR-ESI $^+$)

m/z (%) = 573.4 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 276 ($2.19\cdot 10^4$), 340 ($0.56\cdot 10^4$) nm.

IR (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2932w, 2842w, 1660vs, 1628vs, 1561s, 1485m, 1394m, 1275m, 1037m, 965w, 910s, 827m, 763w, 712w cm^{-1} .

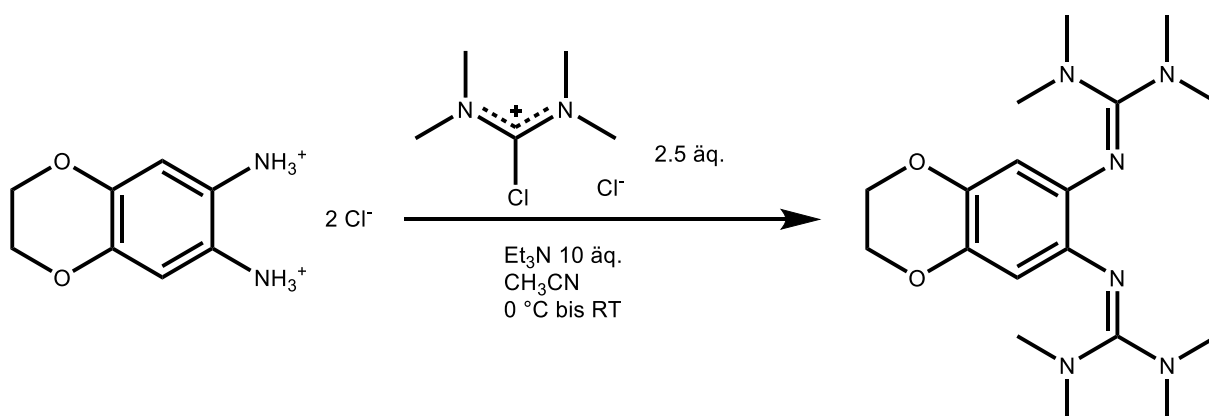
CV (CH_2Cl_2 , vs Fc^+/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.46 V

$E_{1/2}$ (2) 0.25 V

$E_{1/2}$ (3) 0.48 V

Synthese von 2,3-Dihydrobenzo[b][1,4]dioxan-6,7-diyl-bis-tetramethylguanidin (L6)



2,3-Dihydrobenzo[b][1,4]dioxan-6,7-diammoniumchlorid (2.00 g, 8.36 mmol) wurde in 40 ml Acetonitril suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 5 ml einer Lösung von 2-

Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiniumchlorid (3.59 g, 21.00 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Nach 10 min Reaktionszeit, wurde Triethylamin (11.6 ml, 83.60 mmol) hinzugegeben und die Reaktion für eine Stunde bei 0 °C und anschließend für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Acetonitril (2x10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braun-rote Rückstand wurde in 20 ml 25% Natronlauge aufgenommen und mit Et₂O (3x20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 2.25 g (74%, 6.27 mmol) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für C₁₈H₃₀N₆O₂

ber.: C 59.64, H 8.34, N 23.19

gef.: C 59.52, H 8.31, N 23.49

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 5.92 (s, 2H, CH), 4.14 (s, 4H, CH₂), 2.64 (s, 24H, CH₃) ppm.

UV-vis (CH₂Cl₂)

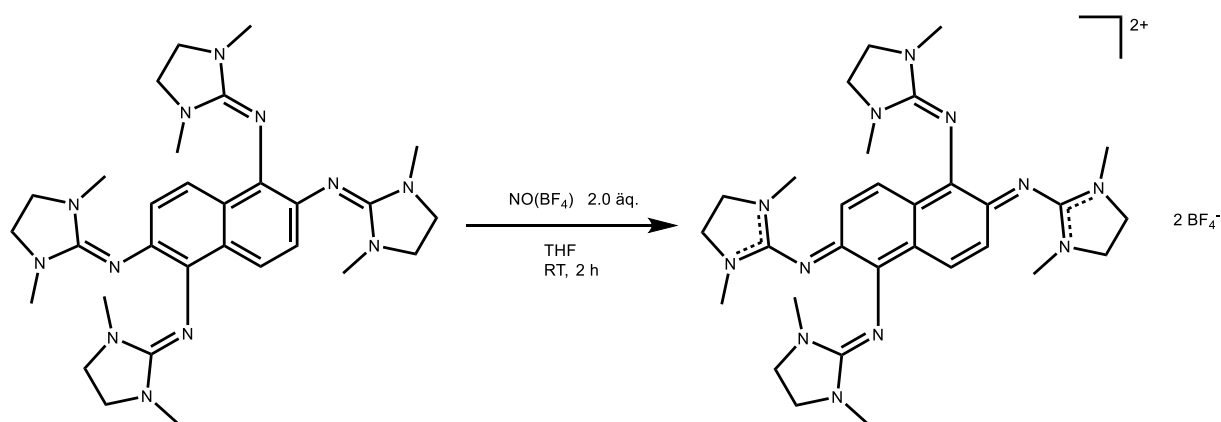
λ_{max} (ε in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 243 (2.53·10⁴), 291 (0.98·10⁴), 327 (0.96·10⁴) nm.

CV (CH₂Cl₂, vs Fc⁺/Fc)

E_{1/2} (1) -0.17 V

E_{1/2} (2) -0.01 V

Synthese von L2(BF₄)₂



L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml THF vorgelegt. Anschließend wurde NO(BF₄) (7 mg, 0.06 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur

gerührt. Das erhaltene grüne Präzipitat wurde abfiltriert und mit THF (3x3 ml) und Et₂O (3x3 ml) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 22 mg (84%, 0.03 mmol) der gewünschten Verbindung als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für C₃₀H₄₄N₁₂B₂F₈

ber.: C 48.28, H 5.94, N 22.25

gef.: C 48.30, H 6.27, N 22.10

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 7.77 (d, ²J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 6.00 (d, ²J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 3.79 (s, 8H, CH₂), 3.59 (s, 8H, CH₂) 2.80 (s, 12H, CH₃), 2.76 (s, 12H CH₃) ppm.

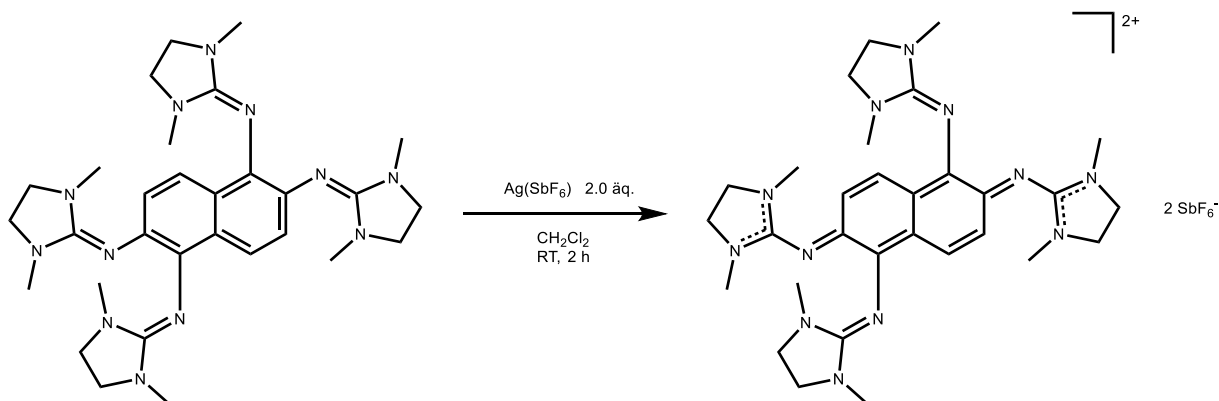
¹³C-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 48.73 (s, CH₂), 48.24 (s, CH₂), 33.45 (s, CH₃), 33.30 (s, CH₃) ppm.

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ε in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 230 (3.29·10⁴), 277 (3.22·10⁴), 778 (0.23·10⁴) nm.

Synthese von L2(SbF₆)₂



L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend wurde Ag(SbF₆) (17 mg, 0.06 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wurde durch Filtration von dem entstanden Silber abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit THF (3x3 ml) und Et₂O (3x3 ml) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 32 mg (88%, 0.03 mmol)

des gewünschten Produktes als grüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Pentan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $C_{30}H_{44}N_{12}Sb_2F_{12}$

ber.: C 34.51, H 4.25, N 16.10

gef.: C 34.89, H 4.52, N 16.13

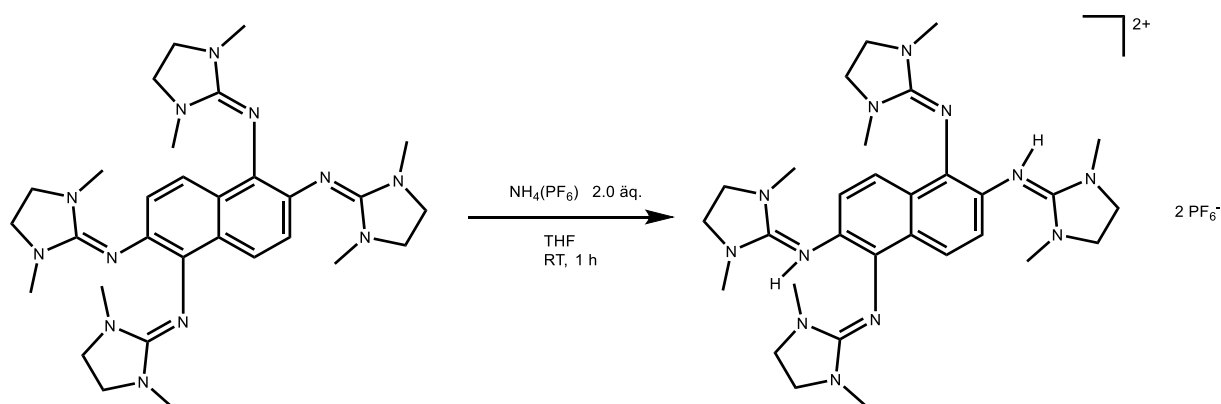
1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 7.77 (d, 2J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 6.00 (d, 2J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 3.79 (s, 8H, CH_2), 3.59 (s, 8H, CH_2), 2.80 (s, 12H, CH_3), 2.76 (s, 12H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 48.73 (s, CH_2), 48.24 (s, CH_2), 33.45 (s, CH_3), 33.30 (s, CH_3) ppm.

Synthese von $(L2+2H)(PF_6)_2$

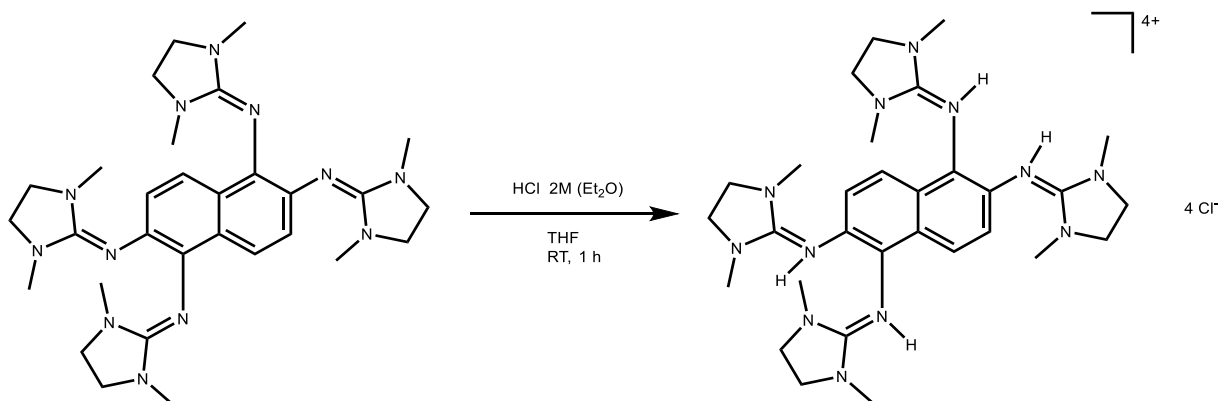


L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml THF vorgelegt. Anschließend wurde $NH_4(PF_6)$ (13 mg, 0.06 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit THF gewaschen, bis die Waschlösung farblos blieb. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 26 mg (87%, 0.03 mmol) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $C_{30}H_{44}N_{12}F_{12}P_2 \cdot THF$

ber.: C 43.59, H 5.81, N 17.94

gef.: C 43.22, H 6.31, N 17.25

 1H -NMR (600 MHz, CD_3CN) δ = 7.65 (d, 2J = 12 Hz, 2H, H_{naph}), 7.18 (d, 2J = 6 Hz, 2H, H_{naph}), 3.54 (s, 8H, CH_2), 3.45 (s, 8H, CH_2) 2.69 (s, 12H, CH_3), 2.58 (s, 12H CH_3) ppm. **^{13}C -NMR** (600 MHz, CD_3CN) δ = 49.44 (s, CH_2), 49.34 (s, CH_2), 34.63 (s, CH_3), 34.32 (s, CH_3) ppm.**UV-vis** (CH_3CN) λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 211 ($3.05 \cdot 10^4$), 257 ($2.51 \cdot 10^4$), 301 ($2.10 \cdot 10^4$) nm.**IR** (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3357m, 2947m, 2882m, 2848m, 1629s, 1604s, 1574m, 1489w, 1443w, 1423w, 1405m, 1390m, 1323w, 1299m, 1287s, 1242m, 1202w, 1142w, 1123w, 1040m, 1021m, 965w, 914m, 879w, 833vs, 787m, 766m, 742w, 712w, 677w cm^{-1} .**Synthese von (L2+4H)Cl₄**

L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml THF vorgelegt. Anschließend wurde HCl in einer 2M Diethyletherlösung (0.1 ml) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit THF (3x5 ml) und Et_2O (3x5 ml) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 24 mg (95%, 0.03 mmol) des

gewünschten Produktes als farbloser Feststoff erhalten. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und nimmt sehr schnell H_2O auf.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ber.: C 48.92, H 6.84, N 22.28

gef.: C 48.80, H 7.18, N 22.26

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN)

δ = 11.95 (s, 2H, NH), 11.80 (s, 2H, NH), 8.05 (d, 2J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 7.65 (d, 2J = 10 Hz, 2H, H_{naph}), 3.75 (d, 2J = 12 Hz, 16H, CH_2), 2.96 (s, 12H, CH_3), 2.78 (s, 12H CH_3) ppm.

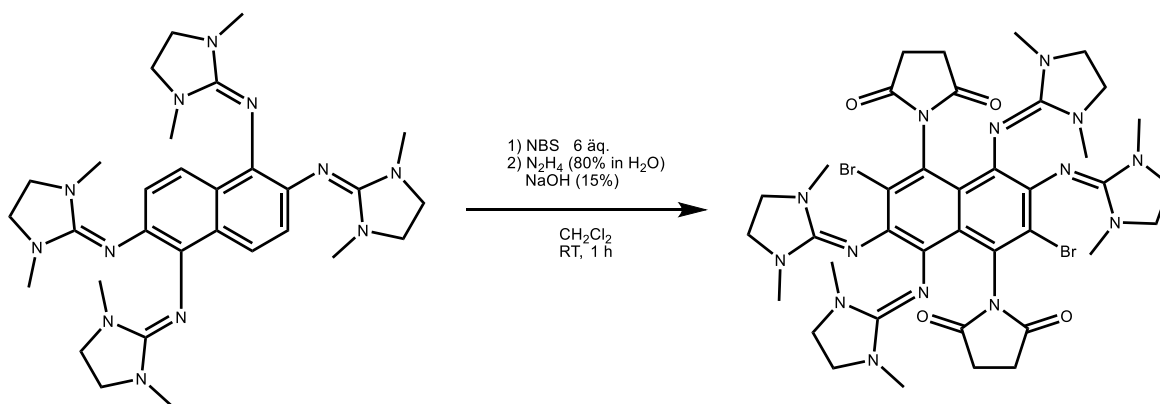
UV-vis (CH_3CN)

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 268 ($2.25 \cdot 10^4$), 304 ($0.47 \cdot 10^4$) nm.

IR (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2930m, 2877w, 2801m, 2660m, 1591vs, 1479m, 1401m, 1373s, 1336w, 1296s, 1127w, 1080w, 1037m, 970m, 913m, 834w, 785w, 686m cm^{-1} .

Synthese von 1,2,5,6-Tetrakis(N,N'-dimethylethylenguanidino)-3,7-dibromo-4,8-disuccinimido-naphthalin (1)



L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Anschließend wurde *N*-Bromsuccinimid (37 mg, 0.21 mmol) hinzugegeben. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel der erhaltenen grünen Lösung im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit THF (2x5 ml) gewaschen. Das oxidierte Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und mit N_2H_4 (80% in H_2O) (0.1 ml) versetzt. Es wurde eine starke Gasentwicklung und ein Farbwechsel

zu gelb beobachtet. Nach 10 min wurde 15%ige NaOH-Lösung hinzugegeben (4 ml) und die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 22 mg (69%, 0.02 mmol) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

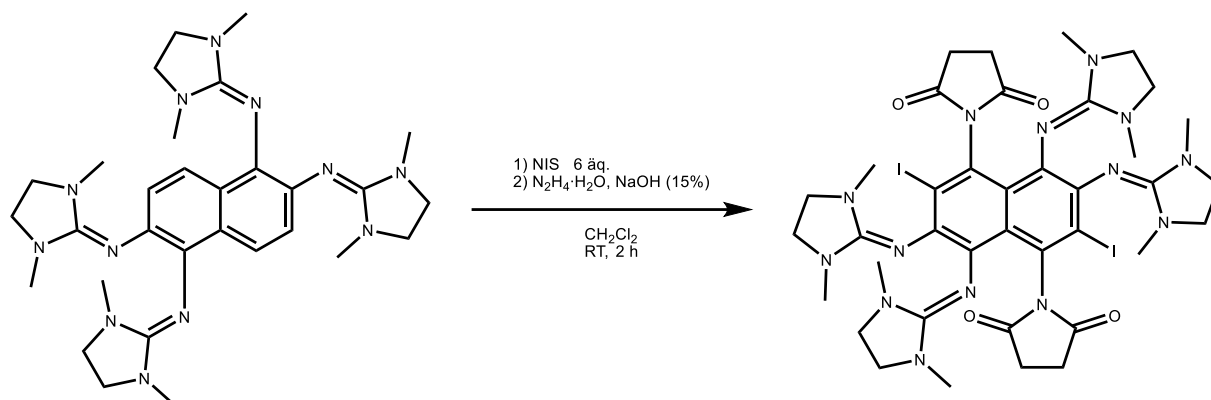
C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4$

ber.: C 49.36, H 5.32, N 21.21

gef.: C 50.01, H 5.72, N 20.81

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 3.15$ (m, 16H, $\text{CH}_{2\text{gua}}$), 2.76 (s, 8H, $\text{CH}_{2\text{succ}}$), 2.59 (s, 12H, CH_3), 2.45 (s, 12H CH_3) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (600 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 176.73$ (s, CO), 49.02 (s, CH_2), 48.69 (s, CH_2), 34.75 (s, CH_3), 33.98 (s, CH_3), 29.35 (s, $\text{CH}_{2\text{succ}}$) ppm.**MS (ESI⁺)** m/z (%) = 925 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 846 (20) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.**UV-vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 230 ($3.69\cdot 10^4$), 293 ($4.81\cdot 10^4$), 355 ($0.88\cdot 10^4$), 420 ($1.07\cdot 10^4$) nm.**IR** (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2935m, 2846m, 1715vs, 1648vs, 1633vs, 1536w, 1489m, 1441w, 1420s, 1387s, 1338m, 1280s, 1243s, 1190s, 1114w, 1071w, 1045m, 1028m, 998w, 965w, 933s, 828m, 797m, 765m, 721m, 710m, 705m, 697m cm^{-1} .**CV** (CH_2Cl_2 , vs Fc^+/Fc) $E_{1/2}$ (1) -0.29 V $E_{1/2}$ (2) 0.66 V $E_{1/2}$ (3) 0.78 V

Synthese von 1,2,5,6-Tetrakis(N,N'-dimethylethylenguanidino)-3,7-diiodo-4,8-disuccinimido-naphthalin (2)



L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Anschließend wurde *N*-Iodsuccinimid (47 mg, 0.21 mmol) hinzugegeben. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel der erhaltenen grünen Lösung im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit THF (2x5 ml) gewaschen. Das oxidierte Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und mit N_2H_4 (80% in H_2O) (0.1 ml) versetzt. Es wurde eine starke Gasentwicklung und ein Farbwechsel zu gelb beobachtet. Nach 10 min wurde 15%ige NaOH-Lösung hinzugegeben (4 ml) und die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 24 mg (65%, 0.02 mmol) des Produktes als gelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{I}_2\text{O}_4$

ber.: C 44.80, H 4.75, N 19.25

gef.: C 44.94, H 5.66, N 19.03

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 3.15 (m, 16H, $\text{CH}_{2\text{gua}}$), 2.76 (s, 8H, $\text{CH}_{2\text{succ}}$), 2.60 (s, 12H, CH_3), 2.44 (s, 12H CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 176.67 (s, CO), 49.01 (s, CH_2), 48.68 (s, CH_2), 34.76 (s, CH_3), 33.99 (s, CH_3), 29.53 (s, $\text{CH}_{2\text{succ}}$) ppm.

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 1019 (45) [M+H]⁺, 893 (100) [M-I]⁺, 767 (25) [M-2I]⁺

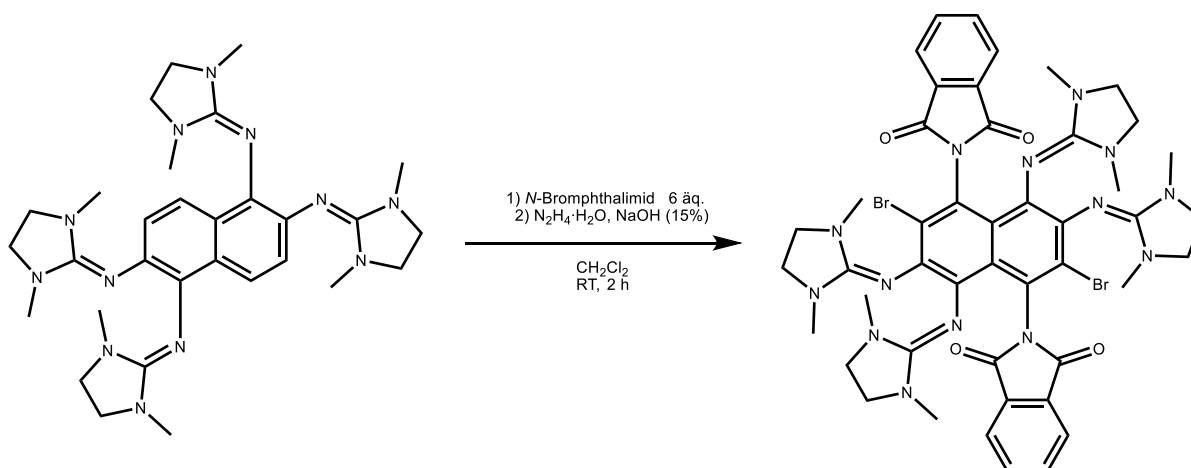
UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 231 (2.98·10⁴), 295 (3.47·10⁴), 359 (0.62·10⁴), 416 (0.69·10⁴) nm.

IR (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3002w, 2927m, 2873m, 2798w, 1721m, 1570s, 1497m, 1495s, 1424m, 1370vs, 1299s, 1234m, 1179s, 1132s, 1064m, 1045m, 1026m, 1004m, 946w, 918w, 906w, 895w, 850w cm⁻¹.

Synthese von 1,2,5,6-Tetrakis(N,N'-dimethylethylenguanidino)-3,7-dibromo-4,8-diphthalimido-naphthalin (3)



L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend wurde *N*-Bromphthalimid (47 mg, 0.21 mmol) hinzugegeben. Die Lösung färbte sich dabei sofort intensiv grün. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel der erhaltenen grünen Lösung im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit THF (2x5 ml) gewaschen. Das oxidierte Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und mit N₂H₄ (80% in H₂O) (0.1 ml) versetzt. Es wurde eine starke Gasentwicklung und ein Farbwechsel zu Rot beobachtet. Nach 10 min wurde 15%ige NaOH-Lösung hinzugegeben (4 ml) und die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 29 mg (82%, 0.03 mmol) des Produktes als orange-roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

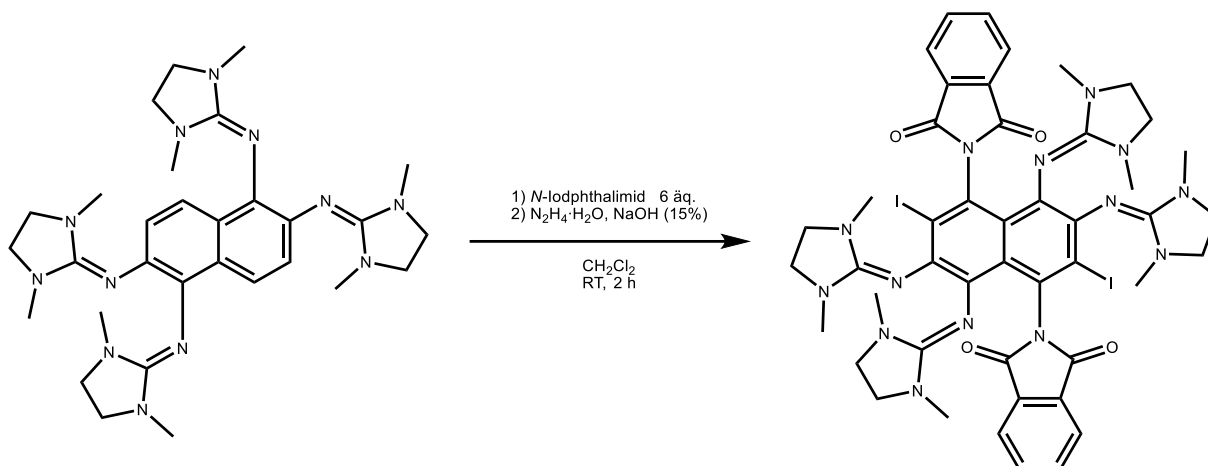
C,H,N-Analyse (%) für $C_{46}H_{48}N_{14}Br_2O_4$

ber.: C 54.13, H 4.75, N 19.21

gef.: C 53.52, H 5.03, N 19.28

 1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.89 (m, 4H, CH_{phthal}), 7.74 (m, 4H, CH_{phthal}), 3.07 (m, 16H, CH_2) 2.57 (s, 12H, CH_3), 2.16 (s, 12H CH_3) ppm. **^{13}C -NMR** (600 MHz, CD_2Cl_2) δ = 167.60 (s, CO), 134.07 (s, C_{phthal}), 133.87 (s, C_{phthal}), 123.38 (s, C_{phthal}), 48.70 (s, CH_2), 48.11 (s, CH_2), 34.09 (s, CH_3), 33.46 (s, CH_3) ppm.**UV-vis** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 234 ($4.56 \cdot 10^4$), 293 ($1.77 \cdot 10^4$), 363 ($0.78 \cdot 10^4$), 410 ($0.93 \cdot 10^4$) nm.**IR** (KBr-Pressling) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2961w, 2921m, 2842m, 1713s, 1617vs, 1488m, 1440w, 1415m, 1388m, 1347w, 1317w, 1281m, 1253s, 1087m, 1039m, 1021s, 948m, 921w, 883m, 794s, 712vs cm^{-1} .**CV** (CH_2Cl_2 , vs Fc^+/Fc) $E_{1/2}$ (1) -0.23 V $E_{1/2}$ (2) 0.70 V $E_{1/2}$ (3) 0.89 V

Synthese von 1,2,5,6-Tetrakis(N,N'-dimethylethyleneguanidino)-3,7-diiodo-4,8-diphthalimido-naphthalin (4)



L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Anschließend wurde *N*-Iodphthalimid (57 mg, 0.21 mmol) hinzugegeben. Die Lösung färbte sich dabei sofort intensiv grün. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel der grünen Lösung im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit THF (2x5 ml) gewaschen. Das oxidierte Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und mit N_2H_4 (80% in H_2O) (0.1 ml) versetzt. Es wurde eine starke Gasentwicklung und ein Farbwechsel zu Rot beobachtet. Nach 10 min wurde 15%ige NaOH-Lösung hinzugegeben (4 ml) und die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 35 mg (91%, 0.03 mmol) des Produktes als oranger Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{I}_2\text{O}_4$

ber.: C 49.56, H 4.34, N 17.59

gef.: C 50.33, H 4.44, N 17.10

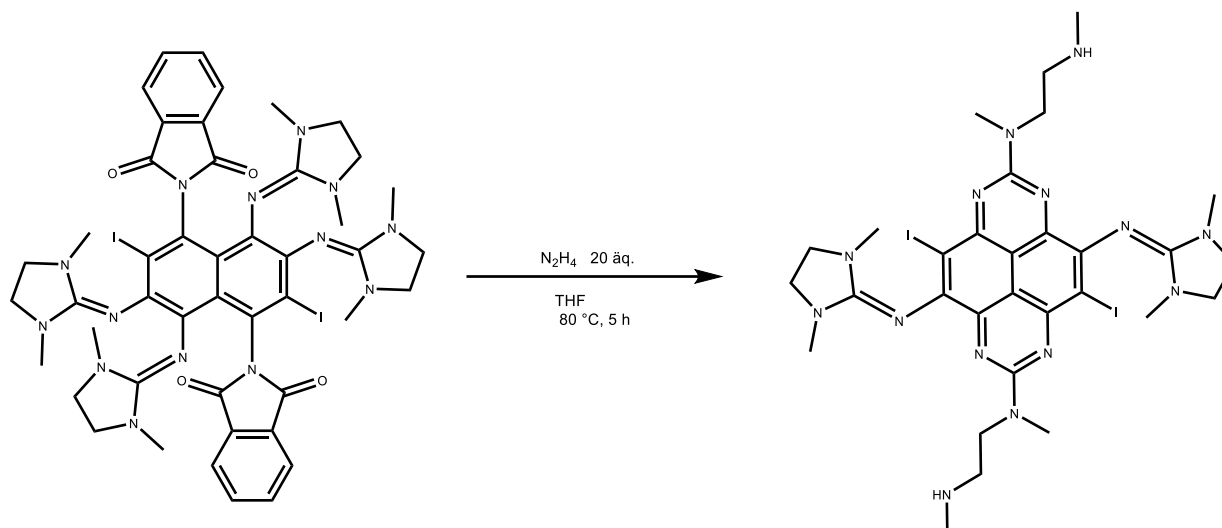
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 7.89 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{phthal}}$), 7.74 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{phthal}}$), 3.19 (m, 4H, CH_2), 3.05 (m, 4H, CH_2), 2.91 (m, 4H, CH_2), 2.64 (m, 4H, CH_2), 2.57 (s, 12H, CH_3), 2.15 (s, 12H CH_3) ppm.

MS (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 1141.2 (100) $[\text{M}]^+$, 988.(22) $[\text{M}-\text{I}]^+$

Synthese des Ringschlussproduktes (5)



Es wurde Verbindung **3** (20 mg, 0.02 mmol) in 10 ml THF vorgelegt. Zu der erhaltenen orangenen Lösung wurde eine 1.0 M Lösung von N_2H_4 in THF (0.33 ml, 0.36 mmol) hinzugeben. Die Lösung wurde anschließend für fünf Stunden bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene rote Lösung wurde mittels Filtration von dem präzipitierte farblosen Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen (3x3 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 12 mg (81%, 0.02 mmol) des Ringschlussproduktes (**5**) als roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_{14}\text{I}_2$

ber.: C 42.26, H 4.97, N 23.00

gef.: C 42.67, H 5.86, N 23.18

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

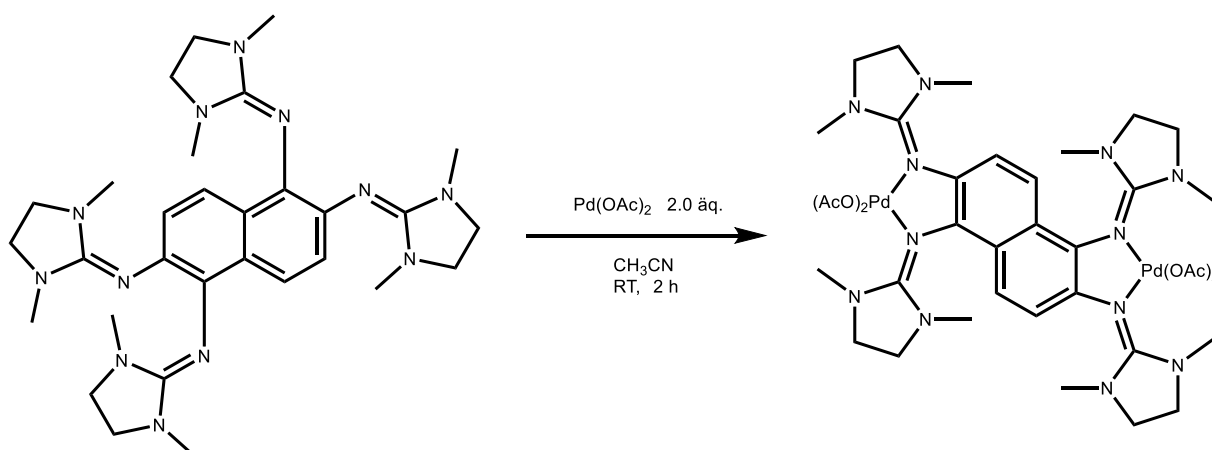
δ = 3.94 (t, 2J = 4 Hz, 4H, N- CH_2 - CH_2), 3.52–3.44 (m, 8H, $\text{CH}_{2\text{gua}}$), 3.33 (s, 6H, CH_3 -N- CH_2), 2.91 (t, 2J = 4 Hz, 4H, N- CH_2 - CH_2), 2.67 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{gua}}$), 2.45 (s, 6H, NH- CH_3) ppm.

MS (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 853.19 (25) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 712.29 (100) $[\text{M}-\text{I}-\text{CH}_3]^+$

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 272 (2.89·10⁴), 393 (0.65·10⁴), 413 (0.57·10⁴), 506 (0.45·10⁴),
539 (0.52·10⁴) nm.

Synthese von [L2({Pd(OAc)₂})₂]

L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH₃CN vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde dann Pd(OAc)₂ (16 mg, 0.07 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene tiefrote Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das erhaltene schwarze Rohprodukt wurde mit THF (3x5 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 27 mg (77%, 0.03 mmol) des Produktes als rot-schwarzer Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für C₃₈H₅₆N₁₂O₈Pd₂

ber.: C 44.67, H 5.52, N 16.45

gef.: C 43.85, H 5.77, N 17.24

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 6.62 (d, 2H, CH_{naph}), 6.44 (d, 2H, CH_{naph}), 3.50 (s, 16H, CH₂), 2.95 (s, 12H, CH₃),
2.76 (s, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 177.95 (s, CO), 134.07 (s, C_{phthal}), 48.43 (s, CH₂), 47.94 (s, CH₂), 35.56 (s, CH₃),
34.46 (s, CH₃), 23.25 (s, CH_{3OAc}), 23.04 (s, CH_{3OAc}) ppm.

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 231 (3.82·10⁴), 290 (2.44·10⁴), 351 (0.88·10⁴), 404 (0.43·10⁴) nm.

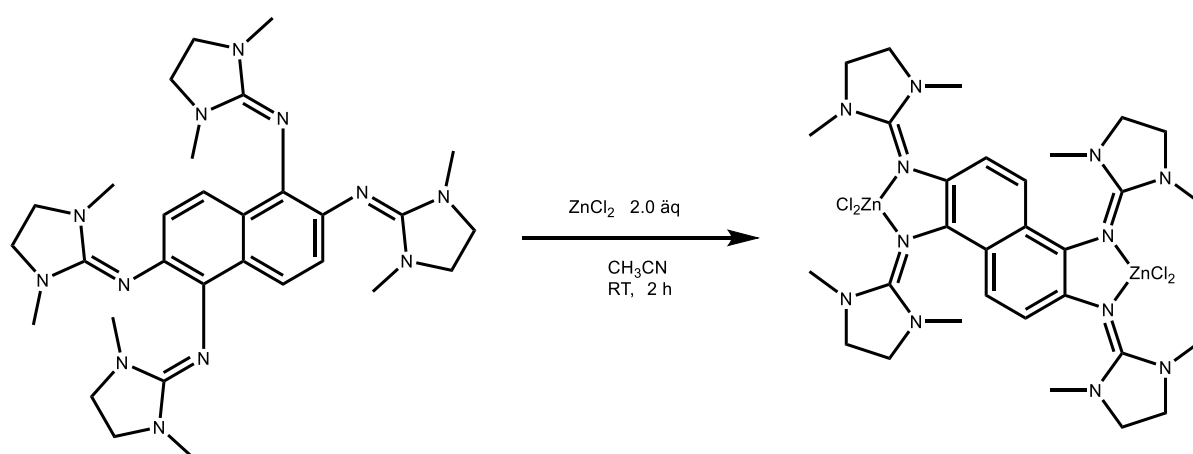
IR (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3383m, 2932m, 1660vs, 1536vs, 1467m, 1371vs, 1284vs, 1047w, 1008m, 967m, 935m, 853w, 821m, 792m, 679m cm⁻¹.

CV (CH₂Cl₂, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.38 V

$E_{1/2}$ (2) -0.07 V

Synthese von [L2(ZnCl₂)₂]

L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH₃CN vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde dann ZnCl₂ (10 mg, 0.07 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit Et₂O (3x5 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 26 mg (87%, 0.03 mmol) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für C₃₀H₄₄N₁₂Cl₄Zn₂

ber.: C 42.36, H 5.25, N 19.88

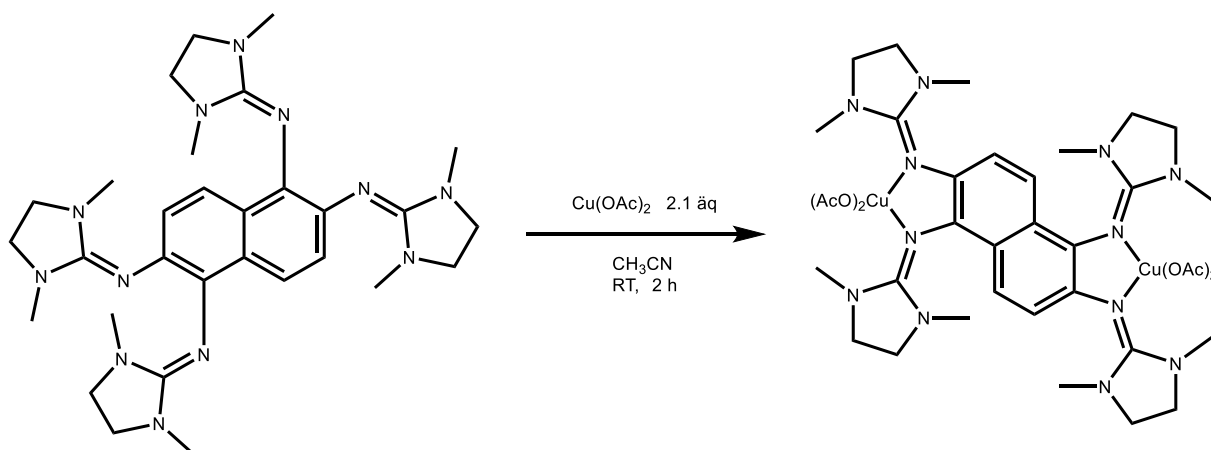
gef.: C 42.40, H 5.57, N 19.88

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 845 (7) [M+H]⁺, 808 (7) [M-Cl]⁺, 709 (20) [M-ZnCl₂]⁺, 573 (100) [M-(ZnCl₂)₂]⁺.

UV-vis (CH₃CN)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 234 (0.59·10⁴), 288 (0.95·10⁴), 346 (0.39·10⁴), 398 (0.09·10⁴) nm.

Synthese von [L2({Cu(OAc)₂})₂]

L2 (20 mg, 0.03 mmol) wurde in 5 ml CH₃CN vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde dann Cu(OAc)₂ (13 mg, 0.07 mmol) hinzugegeben. Die grüne Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Et₂O (3x5 ml) gewaschen und Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt. Es wurden 23 mg (70%, 0.02 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

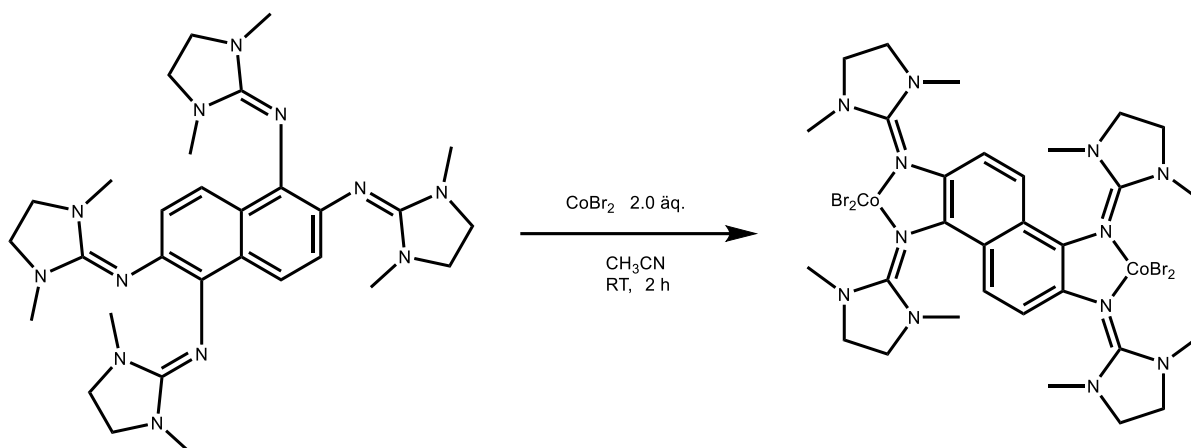
C,H,N-Analyse (%) für C₃₈H₅₆N₁₂O₈Cu₂·CH₂Cl₂

ber.: C 45.88, H 5.73, N 16.46

gef.: C 45.49, H 6.39, N 17.21

CV (CH₂Cl₂, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.41 V

Synthese von [L2(CoBr₂)₂]

L2 (30 mg, 0.05 mmol) wurde in 10 ml CH_3CN vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde dann CoBr_2 (23 mg, 0.10 mmol) hinzugegeben. Die hellgrüne Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Et_2O (3x5 ml) gewaschen und Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt. Es wurden 46 mg (78%, 0.04 mmol) des Produktes als hellgrüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{Br}_4\text{Co}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

ber.: C 34.00, H 4.23, N 15.35

gef.: C 33.63, H 4.35, N 15.22

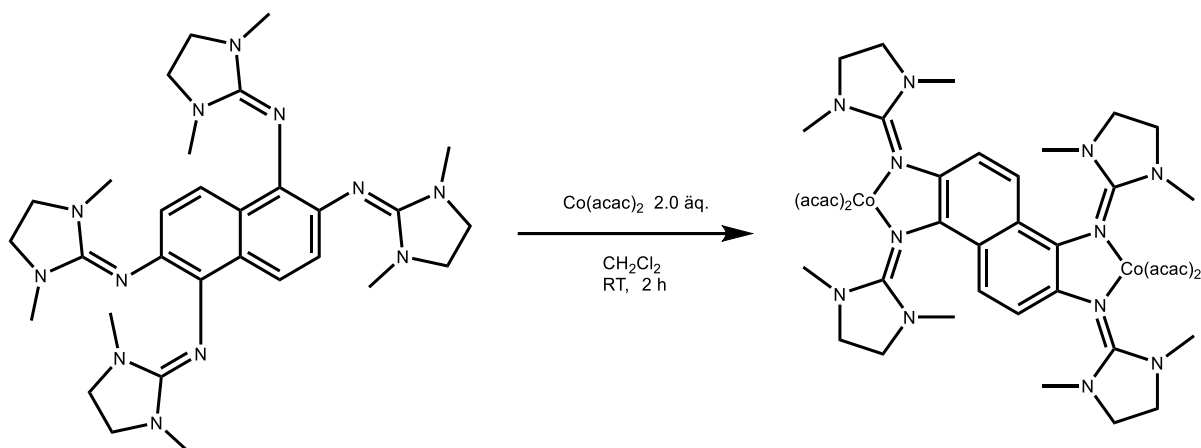
MS (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 928.01 (55) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 711.24 (100) $[\text{M}-\text{CoBr}_3]^+$.

UV-vis (CH_3CN)

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 230 ($0.96 \cdot 10^4$), 294 ($0.92 \cdot 10^4$), 339 ($0.43 \cdot 10^4$), 397 ($0.27 \cdot 10^4$) nm.

Synthese von [L2{Co(acac)₂}₂]



Co(acac)₂ (27 mg, 0.10 mmol) wurden in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend wurde **L2** (30 mg, 0.05 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene braune Rohprodukt mit Et₂O (3x5 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 50 mg (88%, 0.05 mmol) des Produktes als hellbrauner Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für C₅₀H₇₂N₁₂O₈Co₂·CH₂Cl₂

ber.: C 52.27, H 6.36, N 14.34

gef.: C 52.08, H 6.95, N 14.61

MS (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 730.38 (32) [M-Co(acac)₃]⁺, 572.40 (100) [M-2Co(acac)₂]⁺.

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 287 (0.51·10⁴), 344 (0.12·10⁴), 397 (0.07·10⁴) nm.

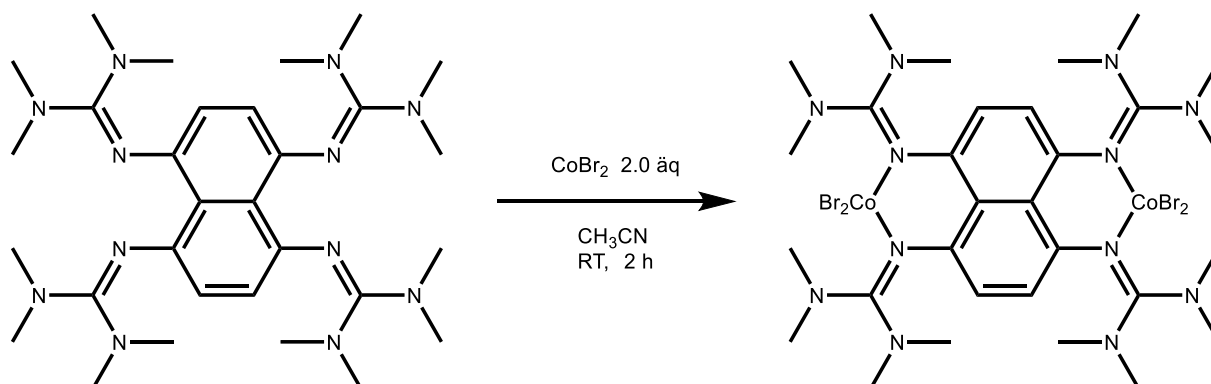
CV (CH₂Cl₂, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.54 V

$E_{1/2}$ (2) 0.18 V

$E_{1/2}$ (3) 0.70 V

Synthese von [ttmgn(CoBr₂)₂]



CoBr₂ (15 mg, 0.07 mmol) wurde in 5 ml CH₃CN vorgelegt. Zu der erhaltenen hellblauen Lösung wurde **ttmgn** (20 mg, 0.03 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel zu grün beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene hellgrüne Feststoff mit Et₂O (3x5 ml) gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 32 mg (91%, 0.03 mol) des Produktes als hellgrüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für C₃₀H₅₂N₁₂Br₄Co₂

ber.: C 35.39, H 5.15, N 16.51

gef.: C 36.20, H 5.73, N 17.05

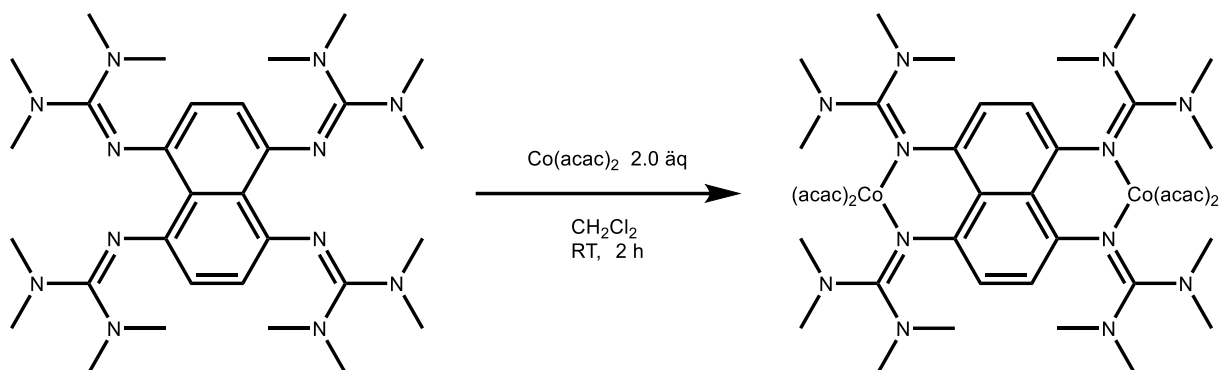
MS (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 800.24 (100) [M-CoBr₂]⁺, 581.47 (46) [M-2(CoBr₂)]⁺.

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 228 (1.09·10⁴), 248 (1.16·10⁴), 385 (0.35·10⁴), 420 (0.43·10⁴) nm.

Synthese von [ttmgn{Co(acac)₂}₂]



Co(acac)₂ (27 mg, 0.10 mmol) wurden in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend wurde **ttmgn** (30 mg, 0.05 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene hellbraune Rohprodukt mit Et₂O (3x5 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 47 mg (82%, 0.04 mmol) des Produktes als hellbrauner Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für C₅₀H₈₀N₁₂O₈Co₂·CH₂Cl₂

ber.: C 51.91, H 7.00, N 14.24

gef.: C 52.08, H 6.95, N 14.62

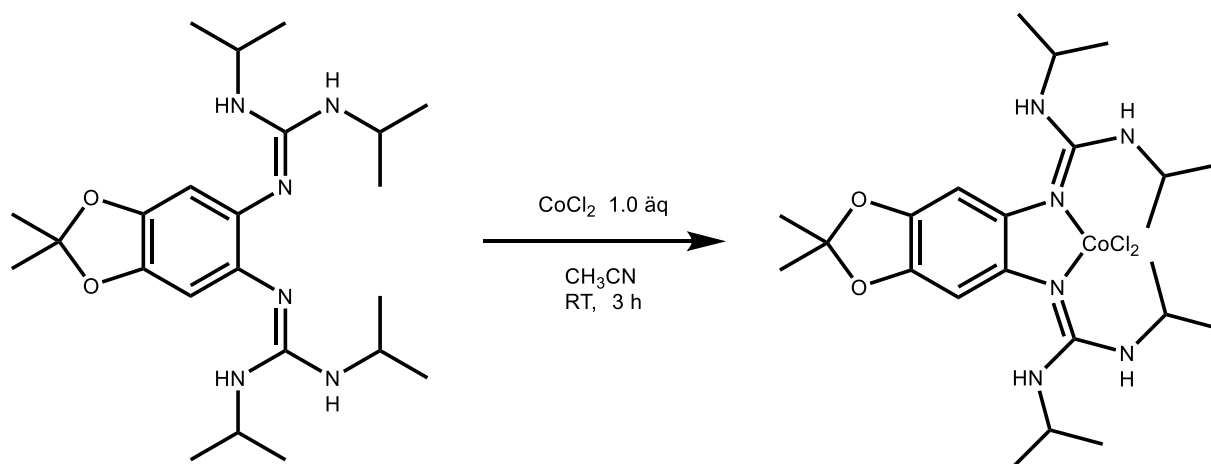
MS (HR-ESI⁺)

m/z (%) = 738.44 (41) [M-Co(acac)₃]⁺, 581.47 (100) [M-2(Co(acac)₂)]⁺.

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 246 (0.17·10⁴), 283 (0.40·10⁴), 387 (0.17·10⁴) nm.

Synthese von [L5CoCl₂]



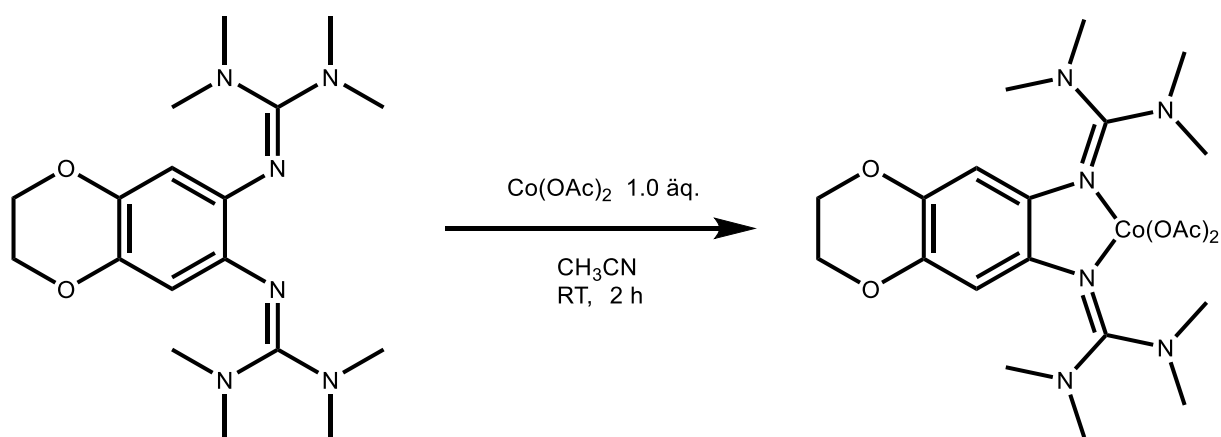
L5 (40 mg, 0.09 mmol) wurde in 10 ml CH_3CN vorgelegt. Anschließend wurde CoCl_2 (12 mg, 0.09 mmol) hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei Raumtemperatur wurde eine grüne Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das grüne Rohprodukt mit Et_2O (3x5 ml) gewaschen. Es wurden 46 mg (89%, 0.08 mmol) des Produktes als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Co}$

ber.: C 49.12, H 7.17, N 14.94

gef.: C 50.11, H, 7.77 N 15.11

Synthese von [L6Co(OAc)₂]



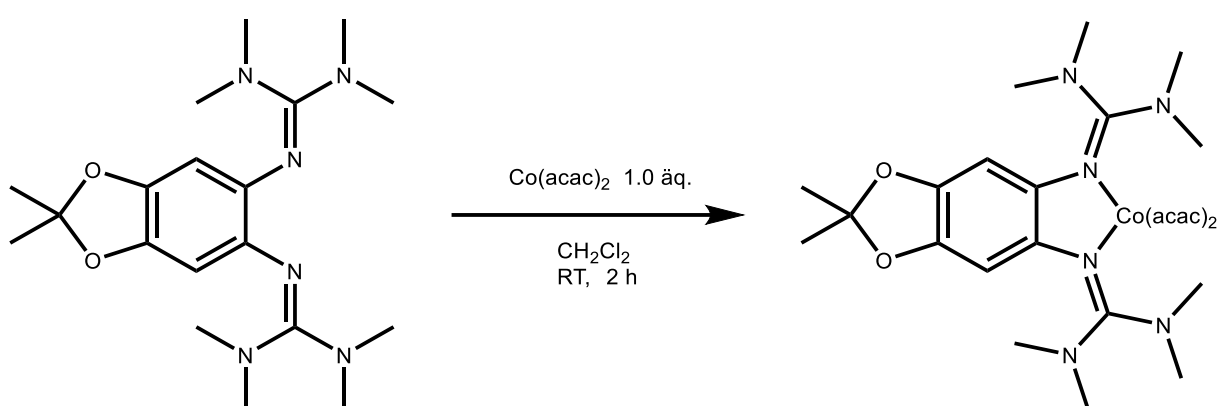
L6 (40 mg, 0.11 mmol) wurde in 10 ml CH₃CN vorgelegt. Dann wurde Co(OAc)₂ (20 mg, 0.11 mmol) hinzugegeben. Die violette Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit *n*-Hexan (2x5 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 44 mg (81%, 0.08 mmol) des Produktes als violetter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für C₂₂H₃₆N₆O₆Co

ber.: C 48.98, H 6.73, N 15.58

gef.: C 48.88 H, 6.66, N 14.78

Synthese von [L3Co(acac)₂]



L3 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde Co(acac)₂ (41 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung zu rot änderte. Anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 99 mg (98%, 0.16 mmol) des Produktes als dunkel-rosafarbener Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für C₂₉H₄₆N₆O₆Co

ber.: C 54.97, H 7.32, N 13.26

gef.: C 54.89, H 7.48, N 13.26

UV-vis (CH₂Cl₂)

$$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \text{ in } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 228 (3.12 \cdot 10^4), 295 (2.20 \cdot 10^4) \text{ nm.}$$

ESR (CH₂Cl₂, 6 K)

$$g'_{\perp} = 7.10, g'_{\parallel} = 2.19$$

IR (ATR)

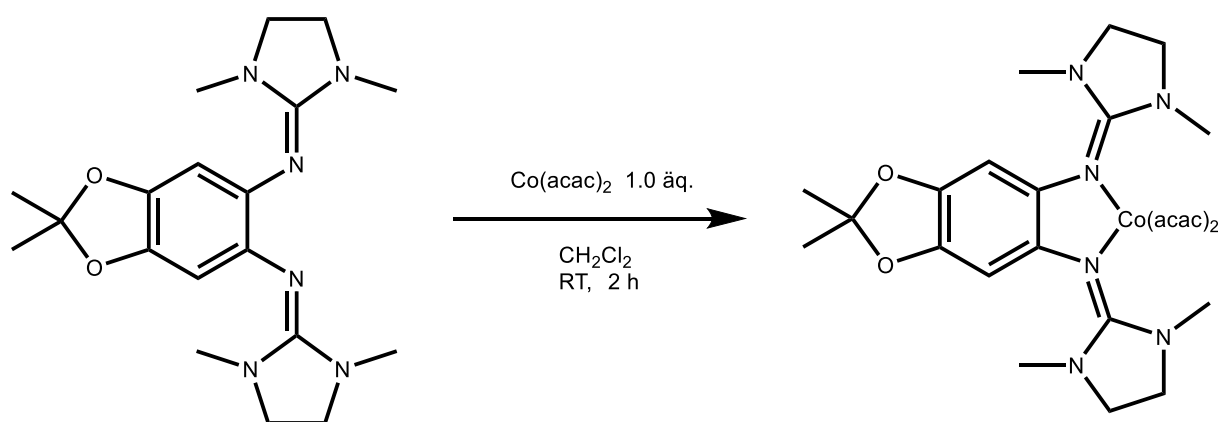
$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3065\text{w}, 2985\text{w}, 2916\text{m}, 2895\text{m}, 2863\text{m}, 2797\text{m}, 1609\text{m}, 1595\text{m}, 1512\text{s}, 1465\text{s}, 1419\text{m}, 1396\text{s}, 1369\text{m}, 1252\text{m}, 1224\text{m}, 1158\text{vs}, 1062\text{m}, 1015\text{m}, 974\text{m}, 933\text{w}, 913\text{m}, 887\text{s}, 842\text{m}, 796\text{m}, 745\text{m}, 727\text{s}, 697\text{m}.$$

CV (CH₂Cl₂, vs. Fc⁺/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.56 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = -0.03 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (3) = 0.41 \text{ V}$$

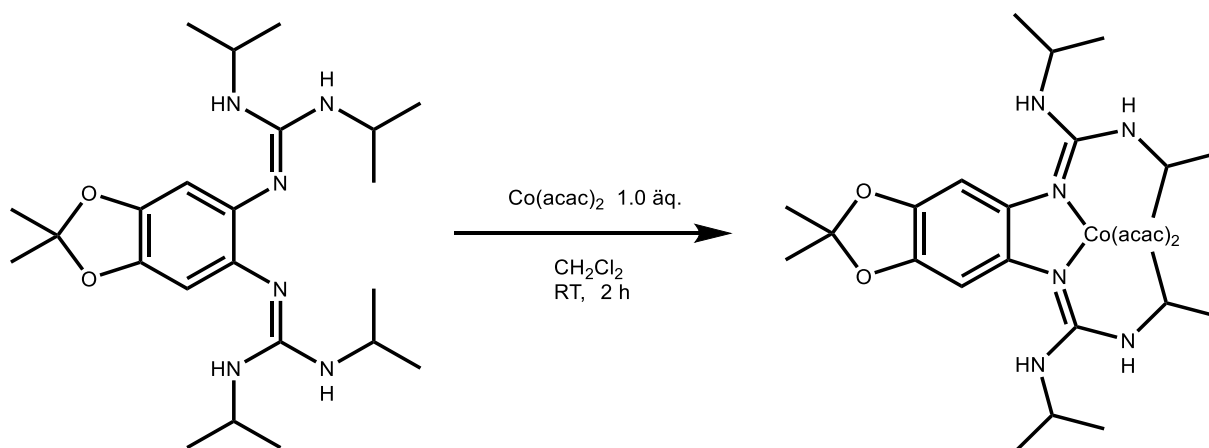
Synthese von [L4Co(acac)₂]

L4 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde Co(acac)₂ (42 mg, 0,16 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung zu rot änderte. Anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und die resultierende Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 95 mg (93%, 0.15 mmol) des Produktes als braun-roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $C_{29}H_{42}N_6O_6Co$

ber.: C 55.32, H 6.72, N 13.35

gef.: C 54.37, H 6.52, N 13.62

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 229 ($3.00 \cdot 10^4$), 290 ($2.42 \cdot 10^4$) nm.**ESR** (CH_2Cl_2 , 6 K) $g'_{\perp} = 7.53$, $g'_{\parallel} = 2.00$ **IR** (ATR)IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2988w, 2922m, 2854m, 2788m, 1615w, 1593m, 1552s, 1509s, 1480s, 1407vs, 1353m, 1286m, 1235m, 1207m, 1187m, 1154s, 1082w, 1061w, 1024m, 1008m, 970s, 901m, 847m, 815s, 789m, 750m, 715m.**CV** (CH_2Cl_2 , Fc^+/Fc) $E_{1/2}$ (1) = -0.54 V $E_{1/2}$ (2) = -0.21 V $E_{1/2}$ (3) = 0.32 V**Synthese von [L5Co(acac)₂]**

L5 (60 mg, 0.14 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde Co(acac)₂ (36 mg, 0,14 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung zu hellrot änderte. Anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 94 mg (98%, 0.14 mmol) des Produktes als braun-roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für C₃₃H₅₄N₆O₆Co

ber.: C 57.46, H 7.89, N 12.18

gef.: C 57.20, H 7.89, N 11.71

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 234 (2.24·10⁴), 291 (2.34·10⁴) nm.

ESR (CH₂Cl₂, 6 K)

g'_{\perp} = 6.66, g'_{\parallel} = 2.68

IR (ATR)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3281m, 2971m, 2932m, 2872w, 1588vs, 1511vs, 1458vs, 1407s, 1381s, 1303m, 1252s, 1212w, 1189m, 1170m, 1147s, 1125m, 1063w, 1011m, 977s, 915m, 891m, 844s, 804w, 787w, 758m, 740w, 717m.

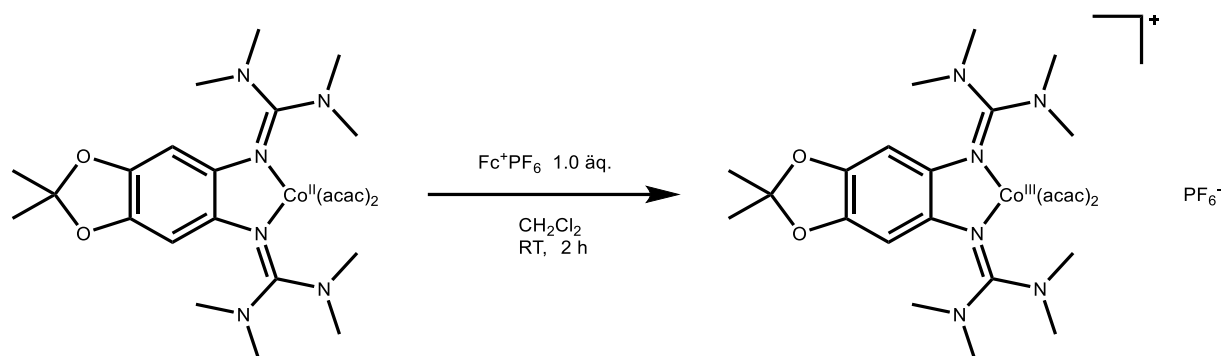
CV (CH₂Cl₂, Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) = -0.53 V

$E_{1/2}$ (2) = -0.19 V

$E_{1/2}$ (3) = 0.11 V

Synthese von $[\text{L3Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$



[L3Co(acac)₂] (40 mg, 0.63 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (19 mg, 0.56 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung zu grün beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen (4x10 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 39 mg (81%, 0.51 mmol) des Produktes als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten werden.

C,H,N-Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_6\text{PCo}$

ber.: C 44.74, H 5.96, N 10.79

gef.: C 45.12, H 5.85, N 10.31

¹H-NMR (200 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 5.45 (2, 2H, CH), 4.15 (2, 2H, CH_{acac}), 2.86 (br. s, 24H, CH_3), 2.03 (s, 12H, CH_3), 1.61 (s, 6H, CH_3) ppm.

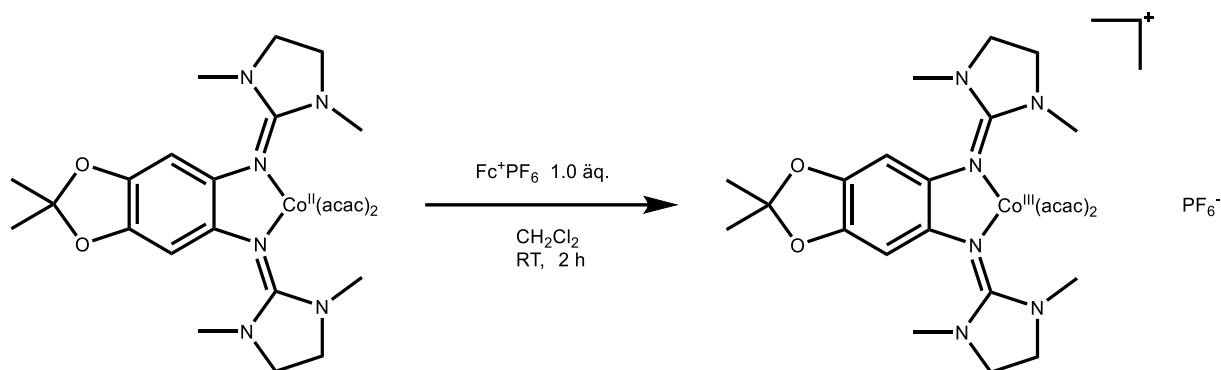
UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 230 ($4.43\cdot 10^4$), 344 ($1.30\cdot 10^4$) nm.

IR (ATR)

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2993w, 2941m, 1614m, 1565m, 1517m, 1468s, 1392s, 1298m, 1238w, 1216m, 1173w, 1143m, 1108w, 1086w, 1064m, 1024m, 983m, 827vs, 802m, 693w.

Synthese von $[\text{L4Co}(\text{acac})_2]\text{PF}_6$



[L4Co(acac)₂] (40 mg, 0.64 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (19 mg, 0.56 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung zu grün beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen (4x10 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 43 mg (88%, 0.56 mmol) des Produktes als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_6\text{PCo}$

ber.: C 44.97, H 5.47, N 10.85

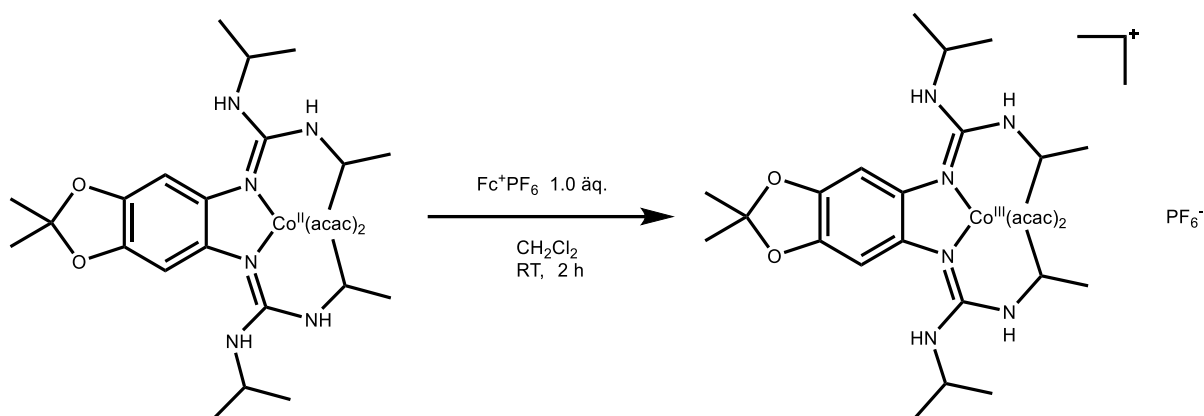
gef.: C 44.34, H 5.15, N 10.55

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 232 ($2.67\cdot 10^4$), 285 ($1.46\cdot 10^4$), 370 ($0.87\cdot 10^4$), 471 ($0.12\cdot 10^4$) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2983w, 2929m, 2880m, 1576m, 1538m, 1513m, 1470m, 1413m, 1371s, 1295m, 1211s, 1156m, 1106w, 1027m, 976s, 916m, 875w, 834vs, 810m.

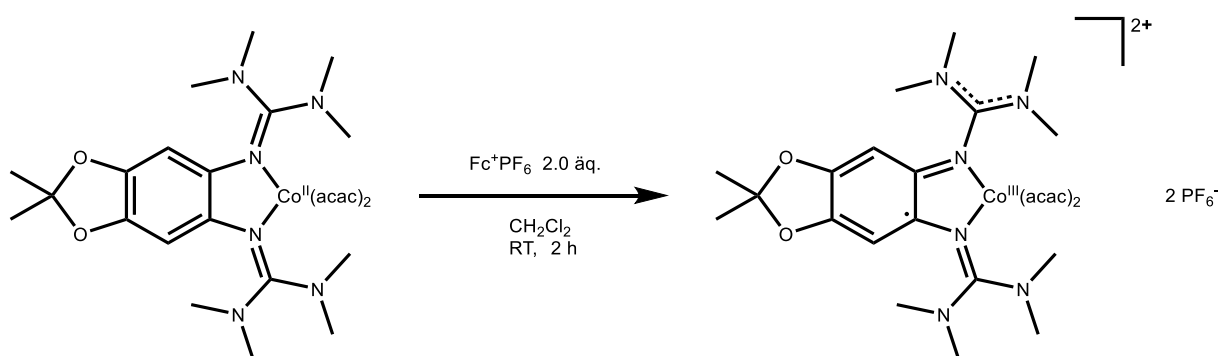
Synthese von $[L5Co(acac)_2]PF_6$ 

[L5Co(acac)₂] (30 mg, 0.43 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (13 mg, 0.39 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung zu grün beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen (4x10 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 26 mg (71%, 0.31 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₃H₅₄N₆O₆F₆PCo

ber.: C 47.48, H 6.52, N 10.07

gef.: C 46.99, H 6.21, N 9.46

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 233 (1.76·10⁴), 287 (1.30·10⁴), 385 (0.23·10⁴) nm.Synthese von $[L3Co(acac)_2](PF_6)_2$ 

[L3Co(acac)₂] (40 mg, 0.63 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (40 mg, 1.20 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu grün und nach 5 min zu intensiv violett beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der violette Feststoff wurde mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 50 mg (85%, 0.54 mmol) des Produktes als violetter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₉H₄₆N₆O₆F₁₂P₂Co

ber.: C 37.71, H 5.02, N 9.10

gef.: C 37.39, H 5.04, N 8.88

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 230 (4.45·10⁴), 294 (1.68·10⁴), 364 (1.31·10⁴), 554 (0.31·10⁴) nm.

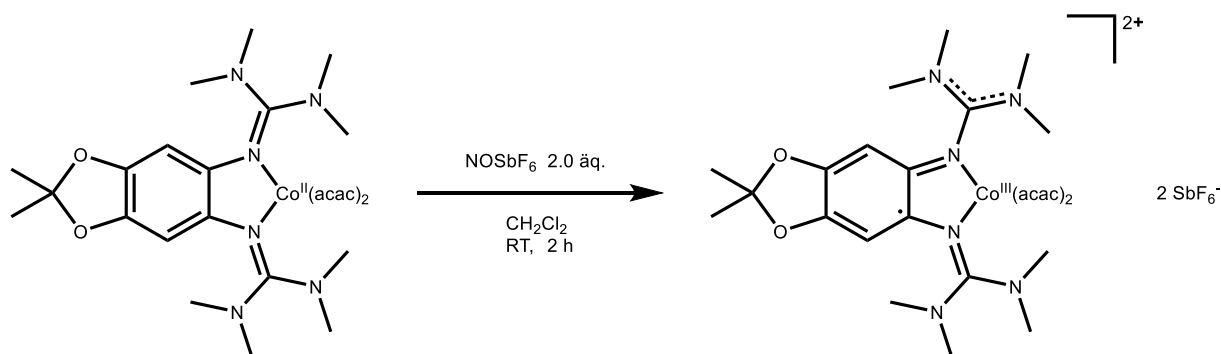
ESR (CH₂Cl₂, 6 K), (CH₂Cl₂, 293 K)

g = 2.00

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2990w, 2943m, 1611m, 1565m, 1516s, 1466s, 1391s, 1300m, 1238m, 1217m, 1172w, 1155w, 1143m, 1107w, 1085w, 1064m, 1025m, 981m, 892w, 877w, 829vs, 802m, 741w, 692w.

Synthese von [L3Co(acac)₂](SbF₆)₂



[L3Co(acac)₂] (30 mg, 0.47 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (24 mg, 0.90 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine

Farbänderung zu grün und nach 15 min zu intensiv violett beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und regelmäßig evakuiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene violette Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 38 mg (79%, 0.37 mmol) des Produktes als violetter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₉H₄₆N₆O₆F₁₂Sb₂Co

ber.: C 31.52, H 4.20, N 7.60

gef.: C 31.17, H 4.30, N 8.00

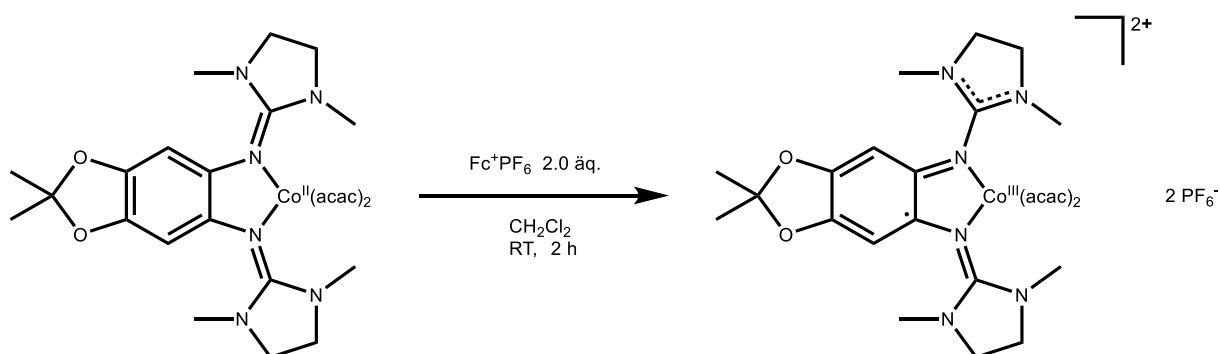
UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 230 (4.17·10⁴), 281 (2.01·10⁴), 364 (0.70·10⁴) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3371m, 2992w, 2940m, 1628m, 1551s, 1518s, 1494m, 1467s, 1408vs, 1304m, 1276s, 1257w, 1217s, 1182s, 1166m, 1143w, 1106w, 1064m, 1025m, 978m, 933w, 888m, 864w, 833w, 803m, 784m, 735m.

Synthese von [L4Co(acac)₂](PF₆)₂



[L4Co(acac)₂] (30 mg, 0.48 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (30 mg, 0.91 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu grün und nach 5 min zu intensiv violett beobachtet werden konnte. Die

Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der rot-violette Feststoff wurde mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 31 mg (84%, 0.40 mmol) des Produktes als rot-violetter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₉H₄₂N₆O₆F₁₂P₂Co

ber.: C 37.88, H 4.60, N 9.14

gef.: C 36.90, H 5.07, N 8.44

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 231 (3.09·10⁴), 293 (1.54·10⁴), 334 (1.31·10⁴), 503 (0.28·10⁴) nm.

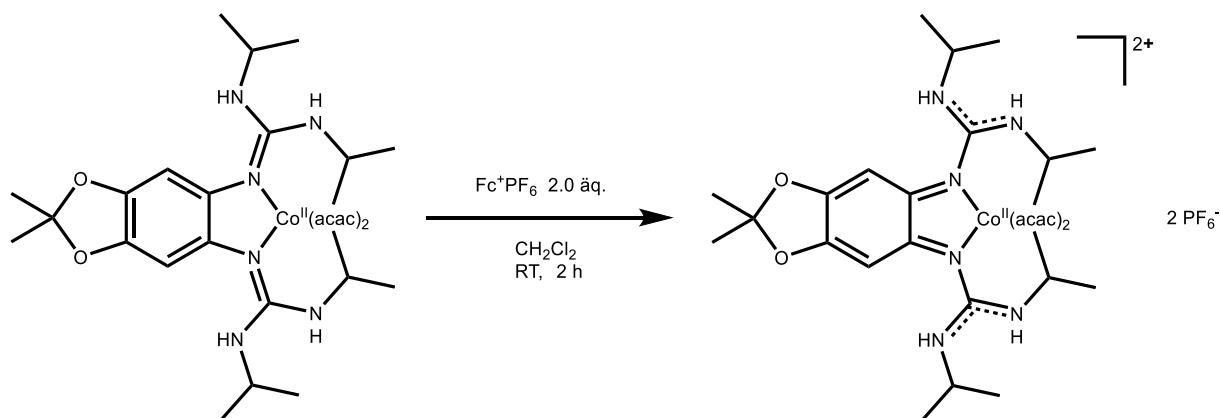
ESR (CH₂Cl₂, 293 K)

$g = 2.00$

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3622w, 3553w, 2985w, 1626s, 1573m, 1525m, 1483w, 1423s, 1387w, 1371m, 1301m, 1271w, 1253m, 1219s, 1193m, 1154m, 1139vs, 1101m, 1087m, 1022m, 985m, 974w, 949w, 918w, 894w, 831w, 818m, 808s, 789m, 768w, 744m, 705w.

Synthese von [L5Co(acac)₂](PF₆)₂



[L5Co(acac)₂] (40 mg, 0.58 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (36 mg, 1.10 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu grün und nach 5 min zu gelb-braun beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der dunkelgelbe Feststoff wurde mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 48 mg (84%, 0.49 mmol) des Produktes als dunkelgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Diethylether aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₃H₅₄N₆O₆F₁₂P₂Co

ber.: C 40.46, H 5.56, N 8.58

gef.: C 40.97, H 5.54, N 8.56

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 228 (2.06·10⁴), 257 (1.63·10⁴), 295 (1.68·10⁴), 450 (0.26·10⁴)
nm.

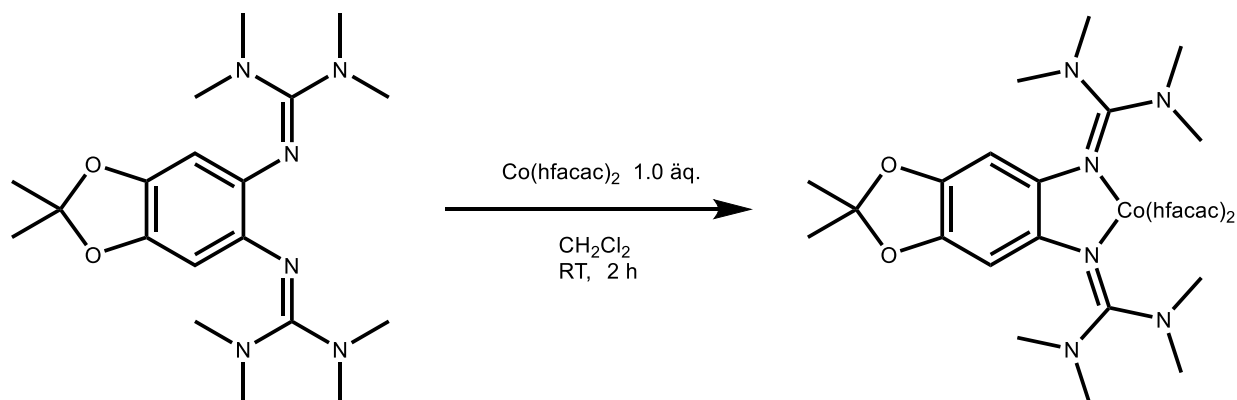
ESR (CH₂Cl₂, 6 K)

$g = 2.00$

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3333m, 2989w, 2944w, 1643s, 1549s, 1466w, 1420s, 1386m, 1349w, 1325w, 1254s, 1201s, 1147s, 1099m, 1031w, 979w, 831s, 847m, 814vs, 801w, 768w, 742m, 667s.

Synthese von [L3Co(hfacac)₂]



L3 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde Co(hfacac)₂·H₂O (78 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung zu rot änderte. Anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und die resultierende Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 130 mg (96%, 0.15 mmol) des Produktes als roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₉H₃₄F₁₂N₆O₆Co

ber.: C 41.00, H 4.03, N 9.89

gef.: C 41.82, H 4.30, N 10.32

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 232 (3.07·10⁴), 309 (2.61·10⁴) nm.

ESR (CH₂Cl₂, 6 K)

g'_{\perp} = 7.10, g'_{\parallel} = 2.41

IR (ATR)

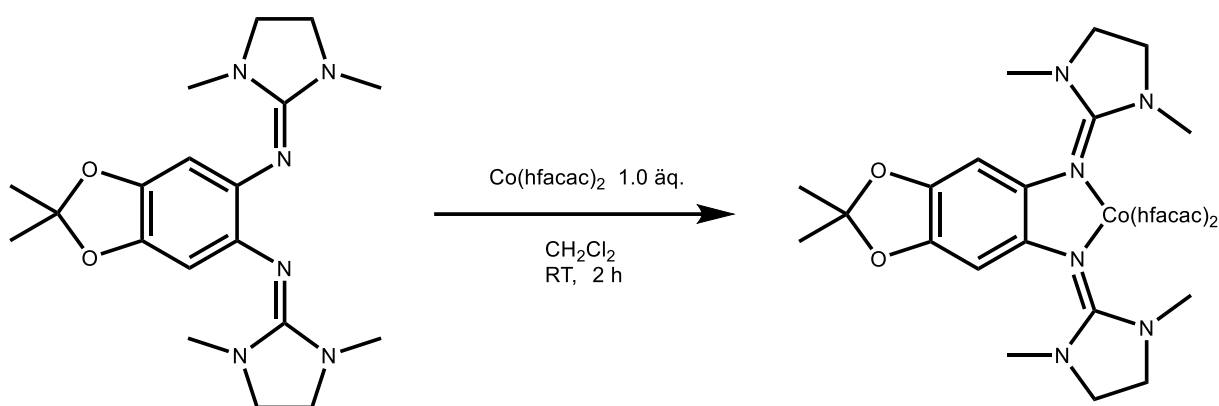
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2998w, 2981w, 2936m, 2898w, 2871m, 2802w, 1644s, 1550m, 1517s, 1506w, 1483m, 1567w, 1422w, 1405s, 1394s, 1374m, 1333m, 1252s, 1203w, 1187s, 1160w, 1128vs, 1095m, 1064m, 1034w, 1020m, 977s, 950w, 934w, 916w, 886s, 848m, 807m, 789s, 763m, 740m, 696w, 664s.

CV (CH_2Cl_2 , vs. Fc^+/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.20 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = 0.28 \text{ V}$$

Synthese von $[\text{L4Co}(\text{hfacac})_2]$



L4 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde $\text{Co}(\text{hfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (79 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung zu rot änderte. Anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und die resultierende Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 127 mg (93%, 0.15 mmol) des Produktes als roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$

ber.: C 41.20, H 3.58, N 9.94

gef.: C 41.41, H 4.09, N 9.75

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 231 ($2.49 \cdot 10^4$), 306 ($2.21 \cdot 10^4$) nm.

ESR (CH_2Cl_2 , 6 K)

$g'_x = 6.81$, $g'_y = 2.93$, $g'_z = 1.91$

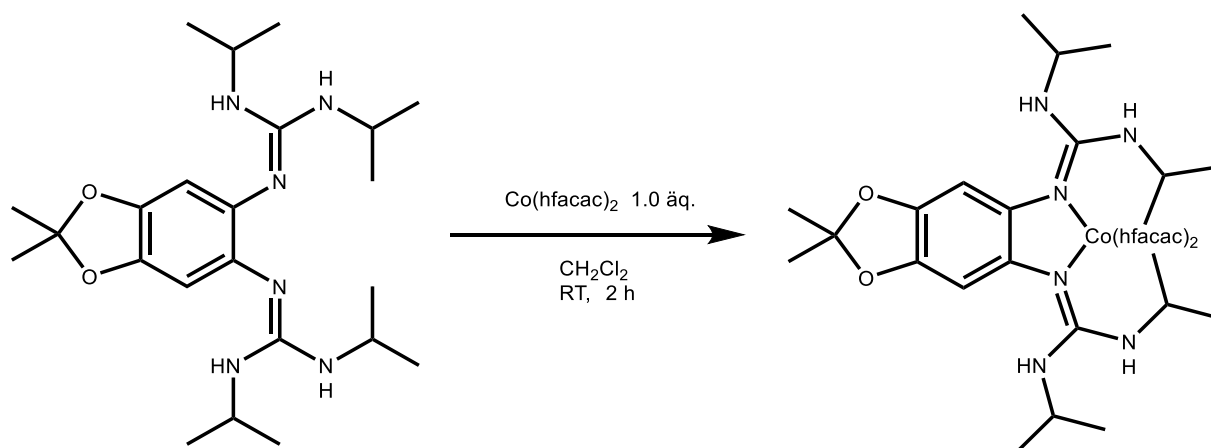
IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2989w, 2938w, 2876m, 1655m, 1645s, 1558s, 1552m, 1484s, 1410s, 1384m, 1343w, 1297w, 1251s, 1191s, 1136vs, 1092m, 1024m, 974m, 949w, 903m, 861w, 847w, 817m, 804w, 788s, 760w, 740w, 718w, 666s.

CV (CH₂Cl₂, vs. Fc⁺/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.36 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = 0.18 \text{ V}$$

Synthese von [L5Co(hfacac)₂]

L5 (60 mg, 0.14 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Zu der schwach gelben Lösung wurde Co(hfacac)₂·H₂O (68 mg, 0.14 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung zu Rot änderte. Anschließend wurde die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und die resultierende Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 119 mg (95%, 0.13 mmol) des Produktes als roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₃H₄₂F₁₂N₆O₆Co

ber.: C 43.77, H 4.67, N 9.28

gef.: C 43.85, H 5.53, N 9.41

UV-vis (CH₂Cl₂)

$$\lambda_{\max} (\varepsilon \text{ in } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 232 (1.88 \cdot 10^4), 301 (2.33 \cdot 10^4) \text{ nm.}$$

ESR (CH₂Cl₂, 6 K)

$$g'_{\perp} = 6.33, g'_{\parallel} = 2.79$$

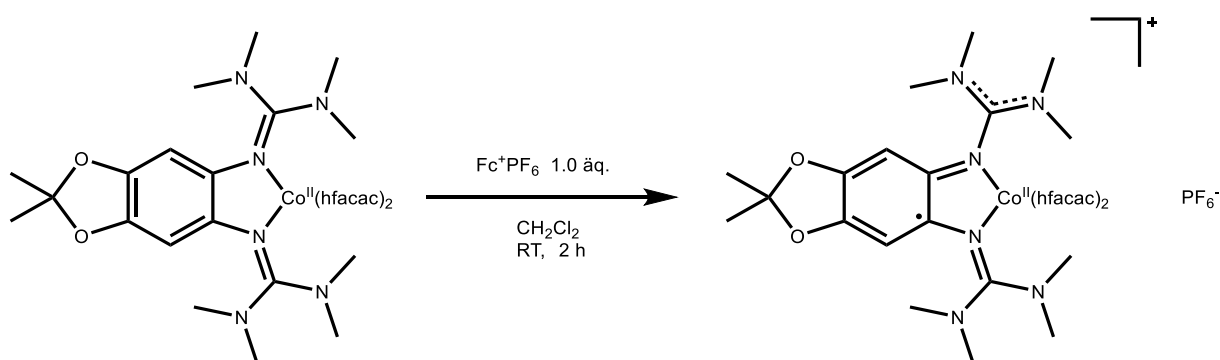
IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3424w, 3395m, 3376m, 3337m, 2976m, 2937m, 2873w, 1646m, 1584m, 1532m, 1486m, 1463w, 1438w, 1418w, 1387m, 1368w, 1339w, 1308w, 1250s, 1189s, 1170w, 1130vs, 1094m, 976s, 947m, 924w, 890m, 843m, 807w, 789m, 756m, 742m, 715m, 666s.

CV (CH₂Cl₂, Fc⁺/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.37 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = -0.01 \text{ V}$$

Synthese von [L3Co(hfacac)₂]⁺PF₆⁻

[L3Co(hfacac)₂] (40 mg, 0.47 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (14 mg, 0.42 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung zu braun-grün beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen (4x10 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 41 mg (87%, 0.41 mmol) des Produktes als braun-grüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten

mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $C_{29}H_{34}N_6O_6F_{18}PCo$

ber.: C 35.02, H 3.45, N 8.45

gef.: C 35.50, H 4.04, N 8.18

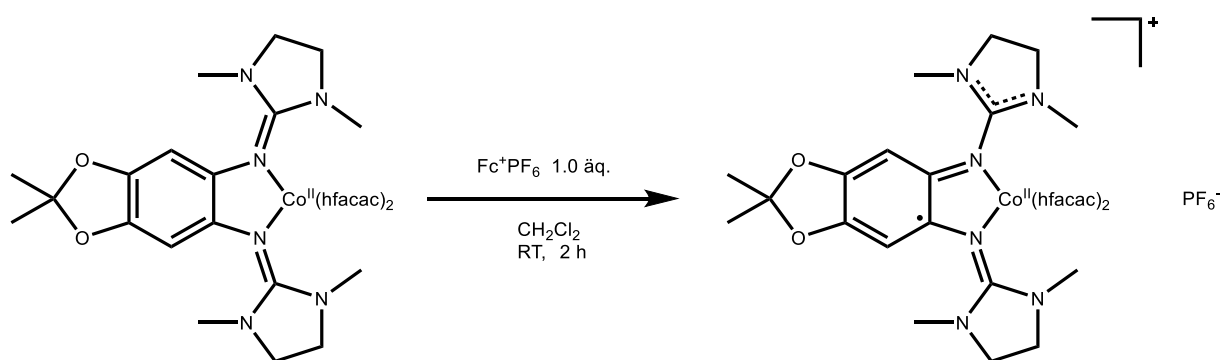
UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 235 ($2.94 \cdot 10^4$), 307 ($1.72 \cdot 10^4$), 375 ($1.66 \cdot 10^4$), 482 ($0.33 \cdot 10^4$) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2948w, 1641m, 1601m, 1553w, 1513m, 1467s, 1396s, 1347w, 1307m, 1252m, 1193m, 1138vs, 1098m, 1064m, 1029w, 982m, 949w, 934w, 906w, 893m, 876w, 835vs, 821m, 798m, 791w, 757w, 741m, 693w, 666vs.

Synthese von $[L4Co(hfacac)_2]PF_6$

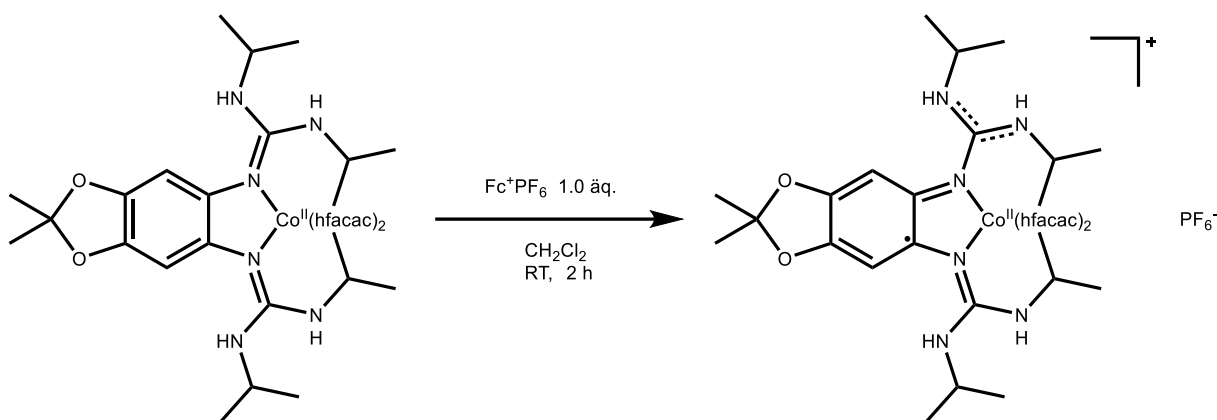


$[L4Co(hfacac)_2]$ (40 mg, 0.47 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (14 mg, 0.43 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung zu braun-grün beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen (4x10 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 40 mg (85%, 0.40 mmol) des Produktes als braun-grüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $C_{29}H_{30}N_6O_6F_{18}PCo$

ber.: C 35.17, H 3.05, N 8.49

gef.: C 34.85, H 3.48, N 8.25

UV-vis (CH_2Cl_2)
 λ_{max} (ϵ in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 233 ($2.81 \cdot 10^4$), 303 ($1.70 \cdot 10^4$), 360 ($1.58 \cdot 10^4$), 469 ($0.49 \cdot 10^4$) nm.
IR (ATR)
 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2943w, 2895w, 2819w, 1641m, 1591m, 1544m, 1505w, 1473s, 1427m, 1374s, 1301m, 1252m, 1193s, 1136vs, 1093w, 1027m, 979m, 948w, 920w, 877w, 834vs, 806s, 788w, 740m, 706w, 666s.
Synthese von $[L5Co(hfacac)_2]PF_6$ 

$[L5Co(hfacac)_2]$ (40 mg, 0.44 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (13 mg, 0.40 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung zu braun beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen (4x10 ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 40 mg (86%, 0.38 mmol) des Produktes als brauner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $C_{29}H_{30}N_6O_6F_{18}PCo$

ber.: C 37.73, H 4.03, N 8.00

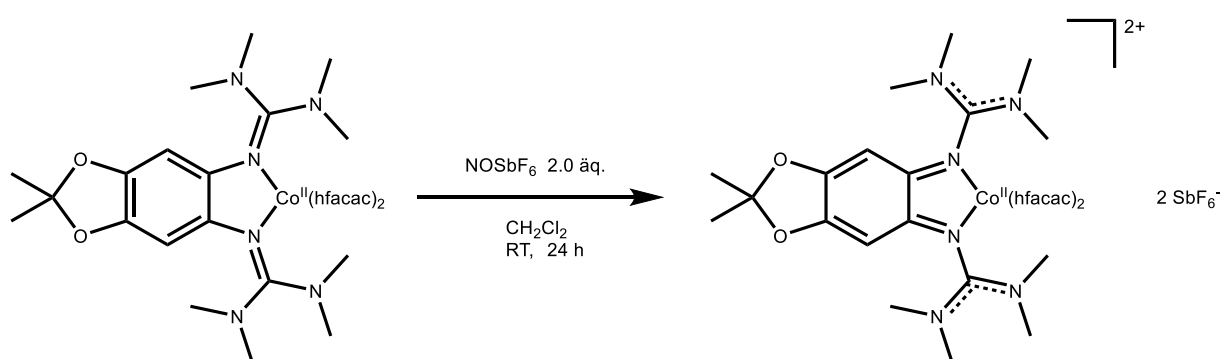
gef.: C 38.23, H 4.56, N 8.13

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 228 (1.84·10⁴), 302 (1.83·10⁴), 360 (1.25·10⁴), 464 (0.37·10⁴) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3348m, 2989m, 2942w, 2880w, 1639m, 1617s, 1542m, 1476s, 1445w, 1380m, 1343m, 1320w, 1311w, 1254s, 1232w, 1198s, 1145vs, 1096m, 1084w, 1061w, 1038w, 981m, 948w, 923w, 825s, 741m, 715w, 668s.

Synthese von [L3Co(hfacac)₂](SbF₆)₂

[L3Co(hfacac)₂] (40 mg, 0.47 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (24 mg, 0.89 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu braun beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und regelmäßig evakuiert. Anschließend wurde der rote präzipitierte Feststoff abfiltriert, mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 50 mg (80%, 0.38 mmol) des Produktes als dunkelroter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₉H₃₄N₆O₆F₂₄Sb₂Co

ber.: C 26.37, H 2.59, N 6.36

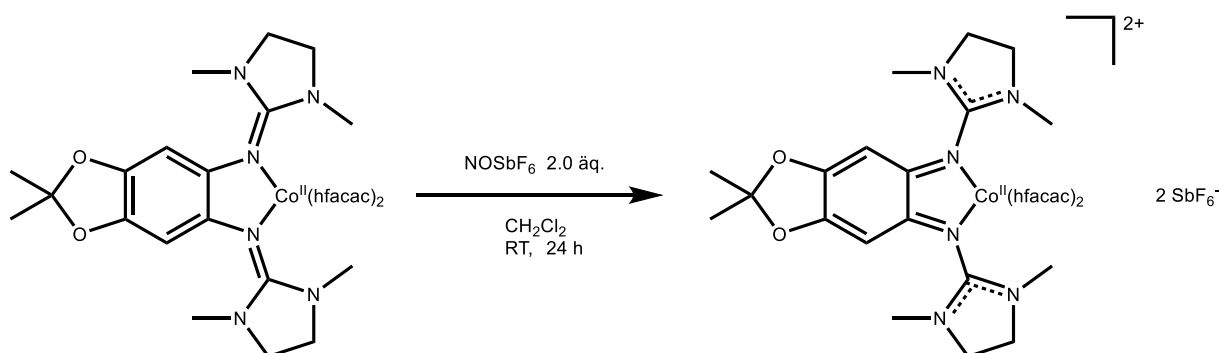
gef.: C 26.44, H 3.32, N 6.28

UV-vis (CH₃CN)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 223 (2.42·10⁴), 314 (1.73·10⁴), 445 (1.29·10⁴) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3147w, 3104w, 3067w, 2992w, 2960w, 1638s, 1562m, 1537w, 1511m, 1476w, 1466w, 1448w, 1427m, 1408vs, 1388m, 1350w, 1318m, 1250m, 1214s, 1189m, 1176w, 1141vs, 1102m, 1084m, 1062m, 1024w, 983m, 949w, 890w, 883w, 851w, 814s, 795m, 771w, 746m, 738w, 709m, 655s.

Synthese von [L4Co(hfacac)₂](SbF₆)₂

[L4Co(hfacac)₂] (40 mg, 0.47 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (24 mg, 0.90 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu braun beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und regelmäßig evakuiert. Anschließend wurde der rote präzipitierte Feststoff abfiltriert, mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 52 mg (83%, 0.39 mmol) des Produktes als dunkelroter Feststoff erhalten.

C,H,N-Analyse (%) für C₂₉H₃₀N₆O₆F₂₄Sb₂Co

ber.: C 26.45, H 2.30, N 6.38

gef.: C 25.63, H 3.01, N 6.56

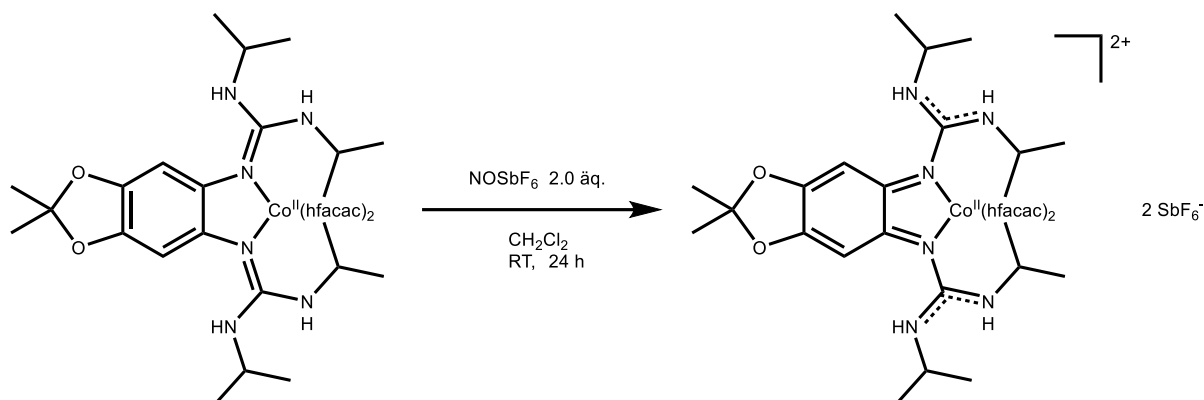
UV-vis (CH₃CN)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 221 (3.03·10⁴), 316 (2.21·10⁴), 454 (0.34·10⁴) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2965w, 1627s, 1572m, 1526m, 1483w, 1422s, 1388w, 1371s, 1301m, 1272w, 1253m, 1218s, 1193m, 1154m, 1140vs, 1100m, 1087w, 1022m, 985m, 975w, 950w, 919w, 895w, 816w, 808m, 788w, 768w, 744m, 704w, 654vs.

Synthese von $[\text{L5Co}(\text{hfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$



[L5Co(hfacac)₂] (40 mg, 0.44 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (28 mg, 0.84 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Lösung rot färbte. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und regelmäßig evakuiert. Anschließend wurde der rote präzipitierte Feststoff abfiltriert, mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et_2O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 41 mg (77%, 0.34 mmol) des Produktes als dunkelroter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_{24}\text{Sb}_2\text{Co}$

ber.: C 33.15, H 3.54, N 7.03

gef.: C 32.85, H 3.64, N 6.72

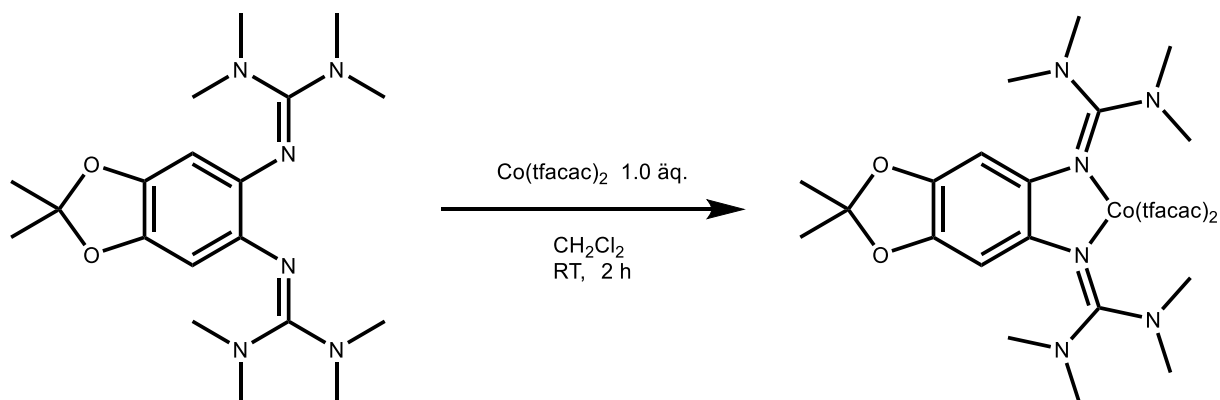
UV-vis (CH_3CN)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 249 ($1.24\cdot 10^4$), 306 ($2.11\cdot 10^4$), 442 ($0.28\cdot 10^4$) nm.

IR (ATR)

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3336m, 2989w, 2947w, 1642s, 1551m, 1467w, 1421s, 1387w, 1349w, 1327w, 1255s, 1204s, 1148vs, 1099m, 1088w, 1031w, 981w, 949w, 833m, 814m, 768w, 742m, 668s.

Synthese von [L3Co(tfacac)₂]



$\text{Co(tfacac)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (53 mg, 0.13 mmol) wurde zu einer Lösung von **L3** (50 mg, 0.13 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung der Reaktionslösung zu blass-Rot beobachtet werden konnte. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 ml Et_2O aufgenommen und die resultierende Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 91 mg (93%, 0.12 mmol) des Produktes als blass-roter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_6\text{Co}$

ber.: C 46.97, H 5.44, N 11.33

gef.: C 46.95, H 5.74, N 10.64

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 236 ($4.62 \cdot 10^4$), 299 ($4.04 \cdot 10^4$) nm.

ESR (CH_2Cl_2 , 11 K)

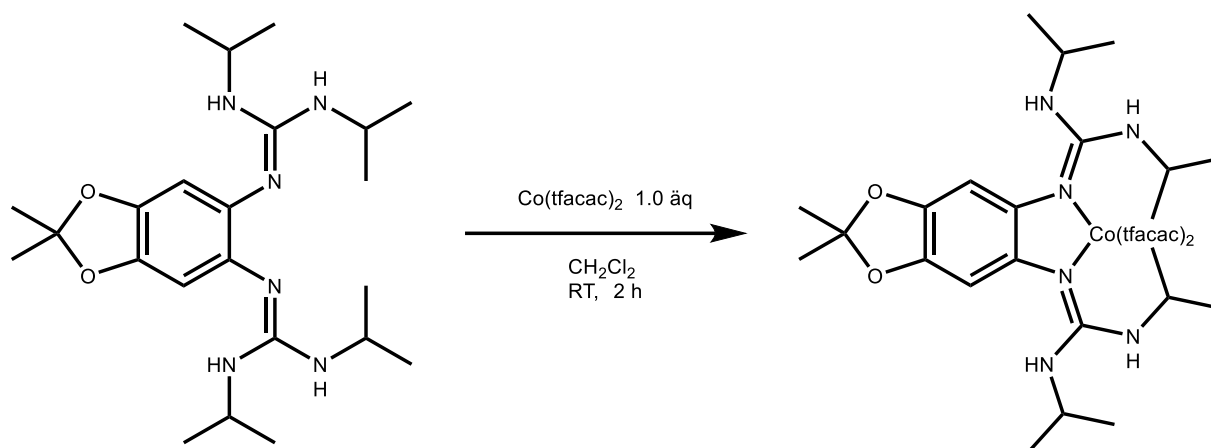
$g'_{\perp} = 7.03$, $g'_{\parallel} = 2.36$

CV (CH_2Cl_2 , vs. Fc^+/Fc)

$E_{1/2}$ (1) = -0.38 V

$E_{1/2}$ (2) = 0.05 V

Synthese von [L5Co(tfacac)₂]



Co(tfacac)₂·H₂O (46 mg, 0.12 mmol) wurde zu einer Lösung von **L5** (50 mg, 0.12 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung der Reaktionslösung zu Rot beobachtet werden konnte. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 ml Et₂O aufgenommen und die resultierende Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 87 mg (94%, 0.11 mmol) des Produktes als blass-roter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₃H₄₈N₆O₆F₆Co

ber.: C 49.69, H 6.07, N 10.54

gef.: C 49.17, H 6.51, N 10.19

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 237 (1.48·10⁴), 293 (1.77·10⁴) nm.

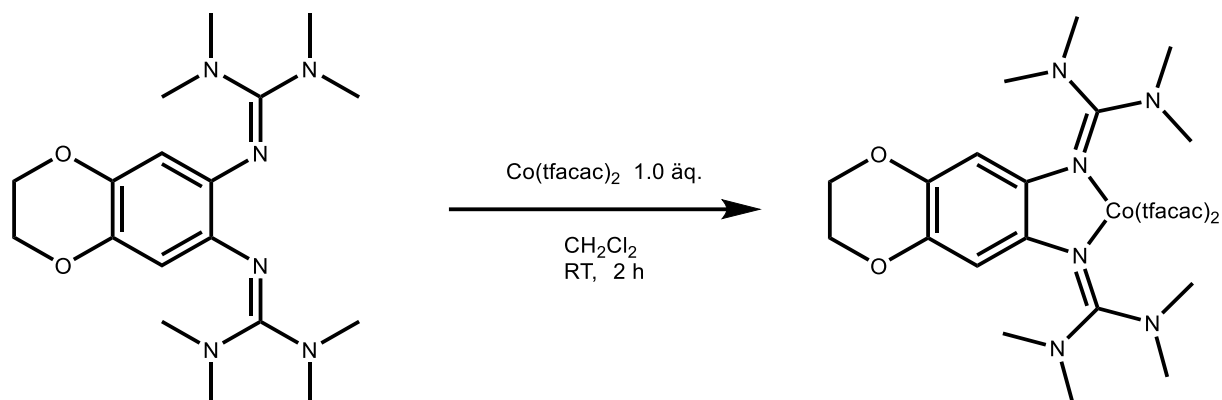
ESR (CH₂Cl₂, 11 K)

$g'_x = 5.68$, $g'_y = 3.63$, $g'_z = 2.15$

CV (CH₂Cl₂, vs. Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) = -0.44 V

$E_{1/2}$ (2) = -0.14 V

Synthese von [L6Co(tfacac)₂]

Co(tfacac)₂·H₂O (55 mg, 0.14 mmol) wurde zu einer Lösung von **L6** (50 mg, 0.14 mmol) hinzugegeben, wobei eine Farbänderung der Reaktionslösung zu blass-Rot beobachtet werden konnte. Die Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 ml Et₂O aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 97 mg (97%, 0.13 mmol) des Produktes als blass-roter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₈H₃₈N₆O₆F₆Co

ber.: C 46.22, H 5.26, N 11.55

gef.: C 46.22, H 5.67, N 11.98

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 235 (2.96·10⁴), 299 (2.32·10⁴) nm.

ESR (CH₂Cl₂, 11 K)

$g'_{\perp} = 7.01$, $g'_{\parallel} = 2.34$

CV (CH₂Cl₂, vs. Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) = -0.23 V

$E_{1/2}$ (2) = 0.21 V

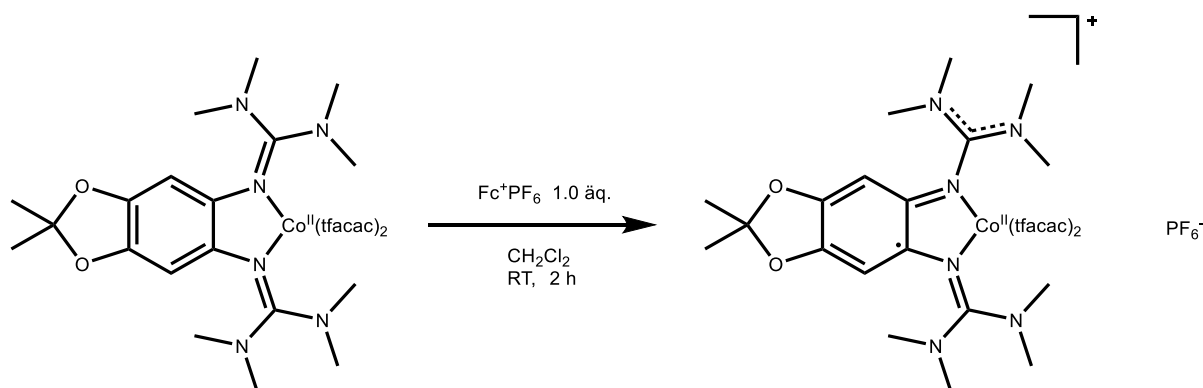
$E_{1/2}$ (3) = 0.71 V

CV (CH₃CN, vs. Fc⁺/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.20 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = 0.06 \text{ V}$$

Synthese von [L3Co(tfacac)₂]⁺PF₆⁻



Zu einer Lösung von [L3Co(tfacac)₂] (40 mg, 0.54 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (18 mg, 0.54 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort zu grün-gelb. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelb-grüne Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 42 mg (88%, 0.47 mmol) des Produktes als dunkelgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₉H₄₀N₆O₆F₁₂CoP

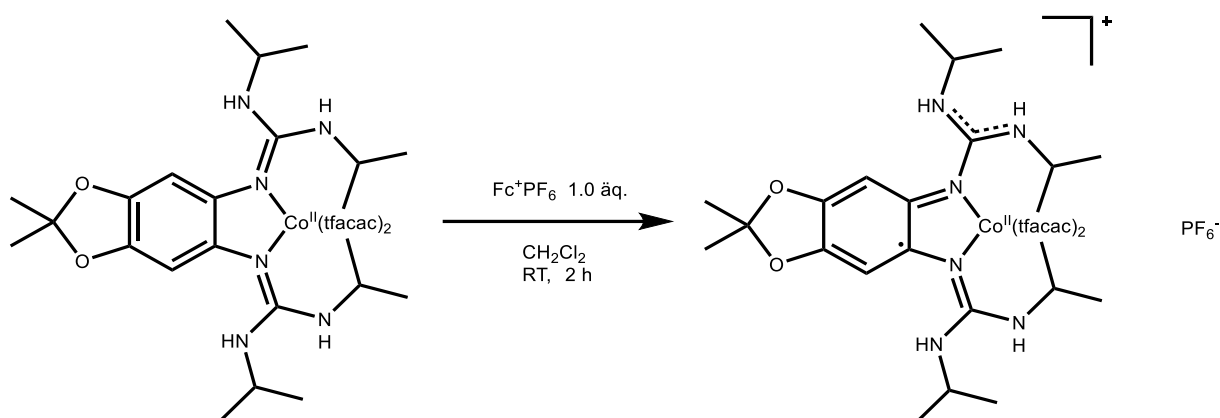
ber.: C 39.29, H 4.55, N 9.48

gef.: C 38.81, H 4.47, N 8.99

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 235 (2.13·10⁴), 294 (1.41·10⁴), 379 (1.23·10⁴), 478 (0.10·10⁴), 675 (0.05·10⁴) nm.

Synthese von $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]\text{PF}_6$



Zu einer Lösung von $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$ (40 mg, 0.50 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (17 mg, 0.50 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort zu grün-gelb. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelb-grüne Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 43 mg (91%, 0.46 mmol) des Produktes als dunkelgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_{12}\text{CoP}$

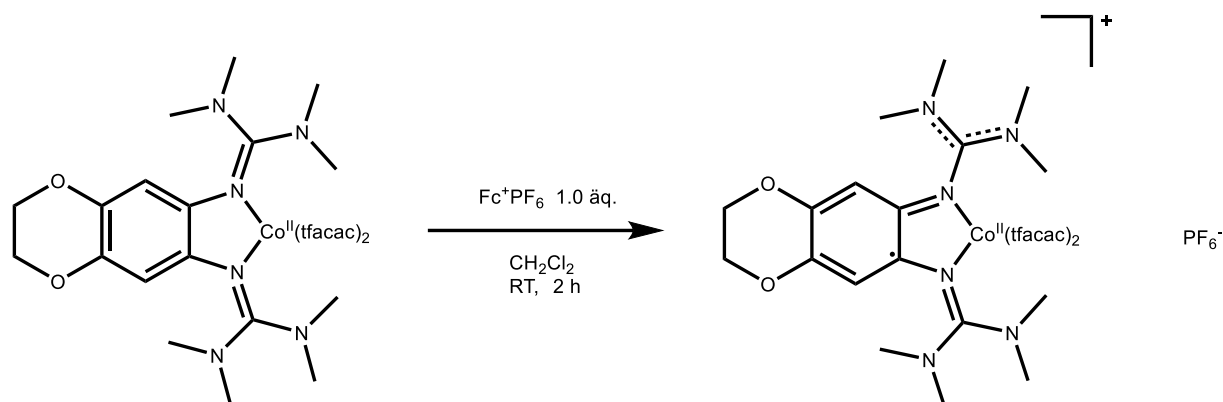
ber.: C 42.05, H 5.13, N 8.92

gef.: C 41.53, H 5.29, N 8.67

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 238 ($1.67\cdot 10^4$), 291 ($1.86\cdot 10^4$), 367 ($1.17\cdot 10^4$), 449 ($0.20\cdot 10^4$), 597 ($0.16\cdot 10^4$) nm.

Synthese von [L6Co(tfacac)₂]PF₆



Zu einer Lösung von [L6Co(tfacac)₂] (40 mg, 0.55 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (18 mg, 0.55 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort zu grün-gelb. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelb-grüne Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 42 mg (87%, 0.48 mmol) des Produktes als dunkelgelber Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₂₈H₃₈N₆O₆F₁₂CoP

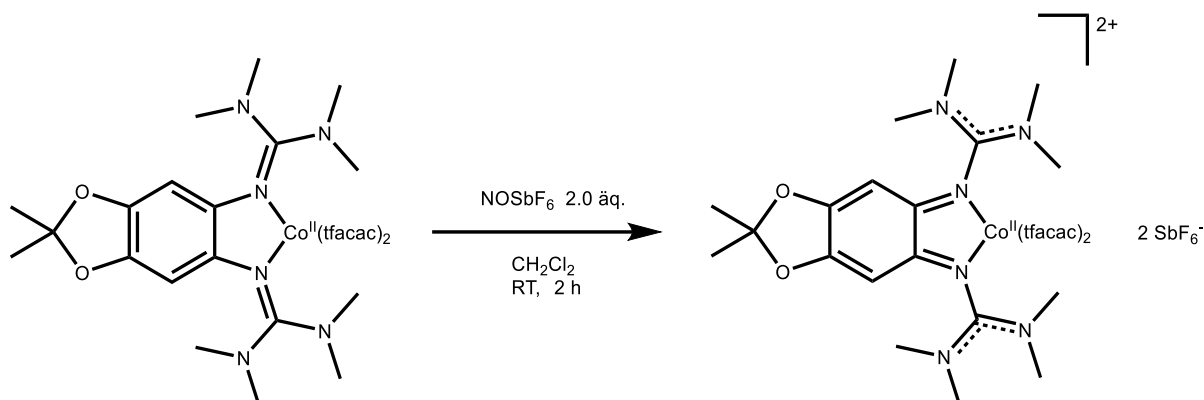
ber.: C 38.53, H 4.39, N 9.63

gef.: C 39.25, H 4.81, N 9.37

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 236 (2.43·10⁴), 293 (1.47·10⁴), 376 (1.17·10⁴), 475 (0.04·10⁴),
761 (0.02·10⁴) nm.

Synthese von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$



Zu einer Lösung von $[\text{L3Co}(\text{tfacac})_2]$ (40 mg, 0.54 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (29 mg, 1.08 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich zunächst zu grün-gelb und nach 5 min zu gelb-braun. Nach weiteren zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur, unter regelmäßigem Evakuieren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelb-braune Feststoff mit Et_2O (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 52 mg (80%, 0.43 mmol) des Produktes als dunkelgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_{18}\text{CoSb}_2$

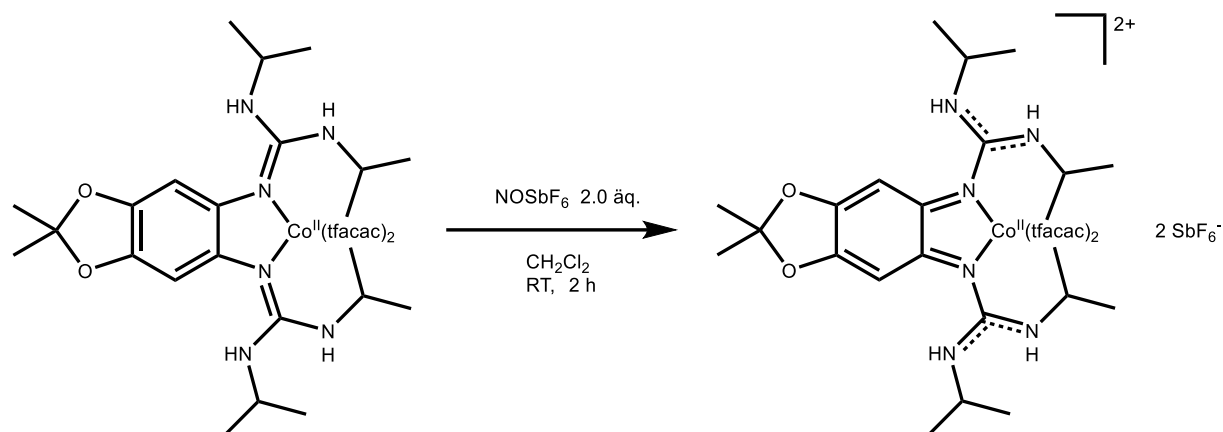
ber.: C 28.71, H 3.32, N 6.93

gef.: C 28.50, H 3.84, N 6.62

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 233 ($3.69\cdot 10^4$), 290 ($1.78\cdot 10^4$), 332 ($1.45\cdot 10^4$), 460 ($0.27\cdot 10^4$) nm.

Synthese von $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$



Zu einer Lösung von $[\text{L5Co}(\text{tfacac})_2]$ (40 mg, 0.51 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (27 mg, 1.00 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich zunächst zu grün-gelb und nach 5 min zu gelb-braun. Nach weiteren zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur, unter regelmäßigem Evakuieren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelb-braune Feststoff mit Et_2O (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 53 mg (83%, 0.42 mmol) des Produktes als dunkelgelber Feststoff erhalten.

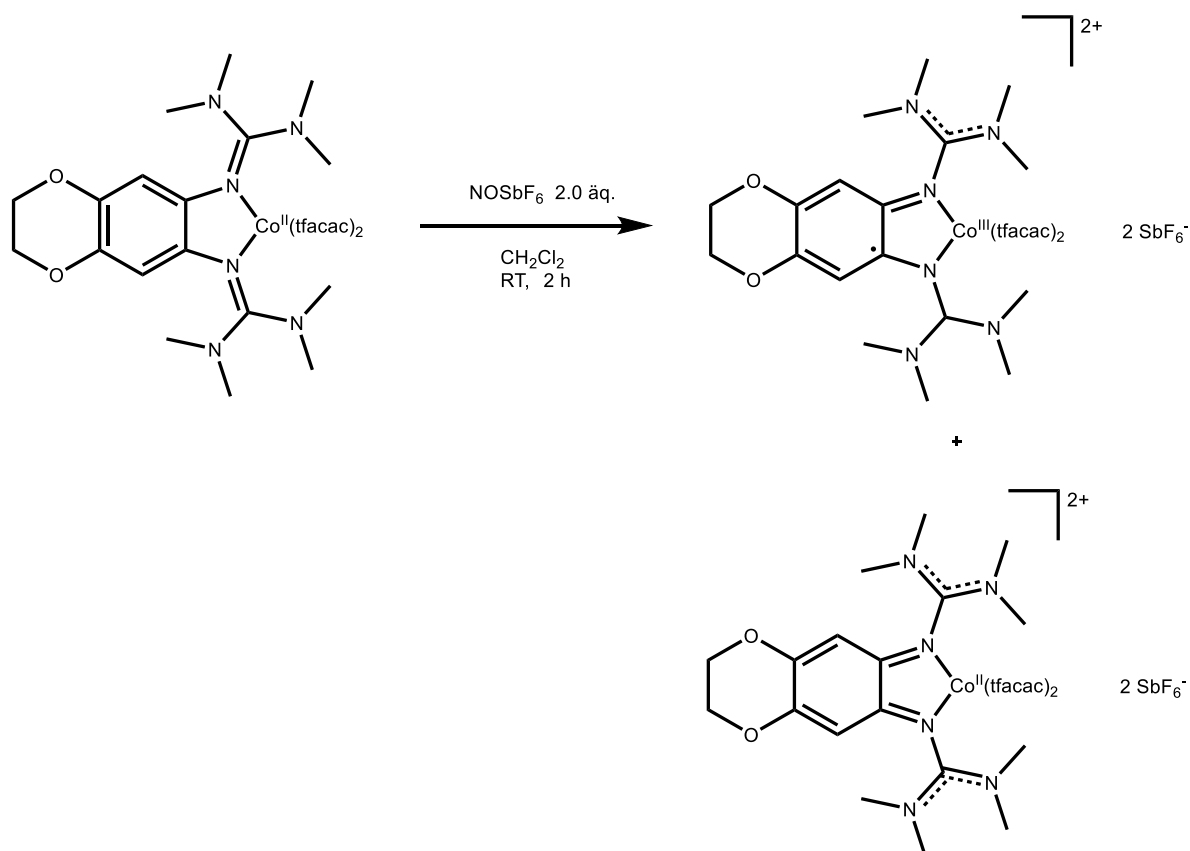
C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_{18}\text{CoSb}_2$

ber.: C 31.23, H 3.81, N 6.62

gef.: C 31.61, H 4.17, N 6.36

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 228 ($2.02\cdot 10^4$), 257 ($1.64\cdot 10^4$), 291 ($1.70\cdot 10^4$), 334 ($1.45\cdot 10^4$),
 456 ($0.29\cdot 10^4$), 684 ($0.06\cdot 10^4$) nm.

Synthese von $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2](\text{SbF}_6)_2$ 

Zu einer Lösung von $[\text{L6Co}(\text{tfacac})_2]$ (40 mg, 0.55 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde Nitrosylhexafluoroantimonat (29 mg, 1.10 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich zunächst zu grün-gelb und nach 5 min zu violett. Nach weiteren zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur, unter regelmäßigem Evakuieren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der violette Feststoff mit Et_2O (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 53 mg (83%, 0.42 mmol) des Produktgemisches als violetter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6\text{F}_{18}\text{CoSb}_2$

ber.: C 28.05, H 3.19, N 7.01

gef.: C 28.59, H 3.82, N 7.05

UV-vis (CH_2Cl_2)
 λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 233 ($3.87\cdot 10^4$), 284 ($2.14\cdot 10^4$), 353 ($0.73\cdot 10^4$), 485 ($0.10\cdot 10^4$), 558 ($0.08\cdot 10^4$) nm.

ESR (CH_2Cl_2 , 11 K)

$g = 2.00$

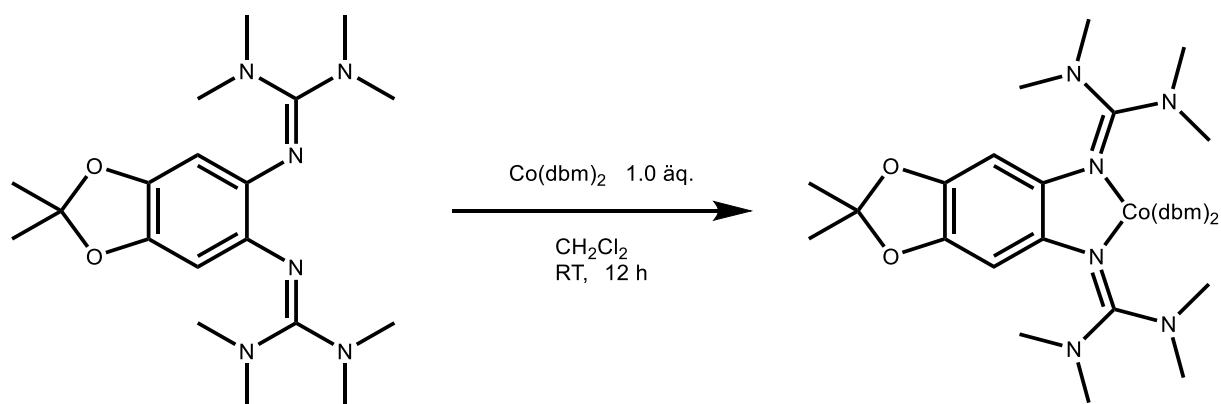
ESR (CH_3CN , 11 K)

$g_1 = 4.54, g_2 = 2.00$

ESR (THF, 11 K)

$g_{1\perp} = 5.72, g_{1\parallel} = 2.69, g_2 = 2.00$

Synthese von $[\text{L3Co}(\text{dbm})_2]$



Zu einer Lösung von **L3** (40 mg, 0.11 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde $\text{Co}(\text{dbm})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (54 mg, 0.10 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde anschließend für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag zu braun beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Hexan (3x5 ml) gewaschen. Es wurden 83 mg (89%, 0.09 mmol) des Produktes als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$

ber.: C 66.73, H 6.17, N 9.53

gef.: C 66.20, H 6.40, N 9.41

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 241 ($3.95 \cdot 10^4$), 353 ($2.84 \cdot 10^4$) nm.

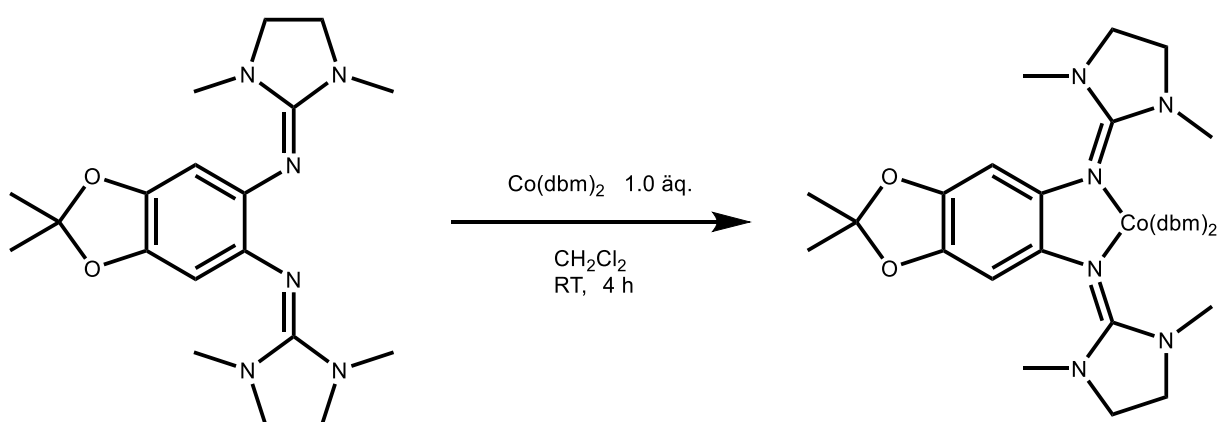
CV (CH₂Cl₂, vs. Fc⁺/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.54 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = -0.02 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (3) = 0.42 \text{ V}$$

Synthese von [L4Co(dbm)₂]



Zu einer Lösung von **L4** (40 mg, 0.11 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde Co(dbm)₂·2 H₂O (58 mg, 0.11 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag zu grün beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Hexan (3x5 ml) gewaschen. Es wurden 79 mg (84%, 0.09 mmol) des Produktes als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₄₉H₅₄N₆O₆Co

ber.: C 67.04, H 5.74, N 9.57

gef.: C 66.93, H 6.12, N 8.31

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 242 (3.29·10⁴), 350 (2.88·10⁴) nm.

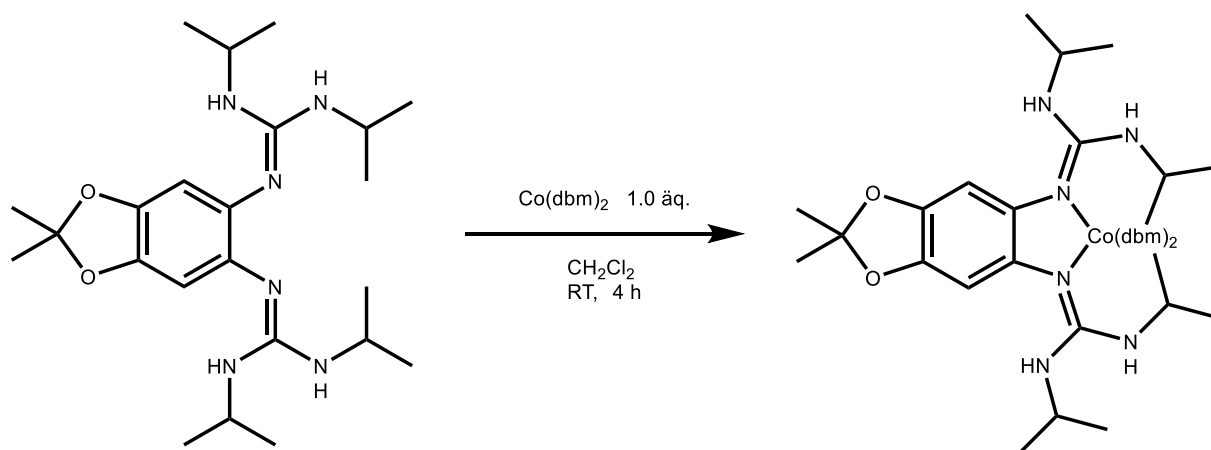
CV (CH_2Cl_2 , vs. Fc^+/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.56 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = -0.10 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (3) = 0.40 \text{ V}$$

Synthese von $[\text{L5Co}(\text{dbm})_2]$



Zu einer Lösung von **L5** (41 mg, 0.09 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde $\text{Co}(\text{dbm})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (47 mg, 0.09 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag zu rotbraun beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Hexan (3x5 ml) gewaschen. Es wurden 78 mg (90%, 0.08 mmol) des Produktes als dunkelbrauner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer heißen gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{53}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$

ber.: C 67.86, H 6.66, N 8.96

gef.: C 67.07, H 6.45, N 9.16

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 245 ($2.80 \cdot 10^4$), 349 ($2.22 \cdot 10^4$) nm.

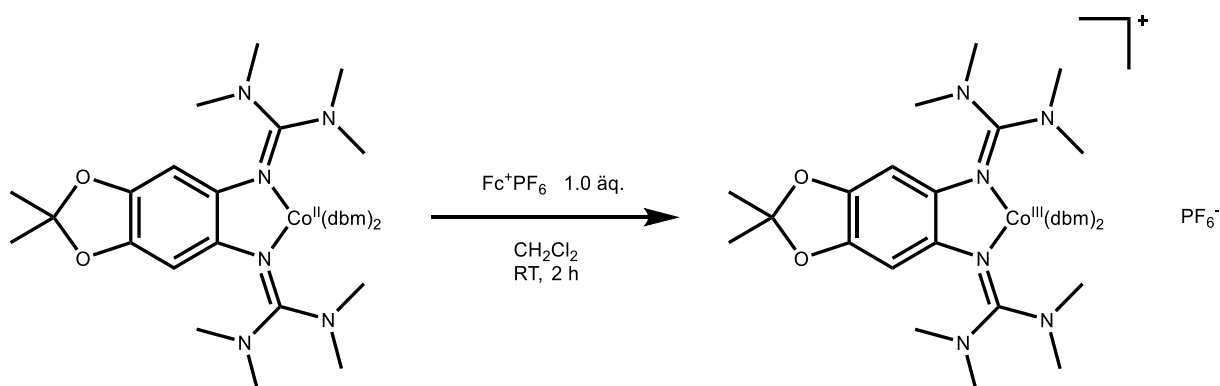
CV (CH₂Cl₂, Fc⁺/Fc)

$$E_{1/2} (1) = -0.52 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (2) = -0.22 \text{ V}$$

$$E_{1/2} (3) = 0.30 \text{ V}$$

Synthese von [L3Co(dbm)₂]PF₆



Zu einer Lösung von **[L3Co(dbm)₂]** (30 mg, 0.32 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (11 mg, 0.32 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort zu grün. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grüne Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 30 mg (82%, 0.28 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Hexan aus einer gesättigten σ -Difluorbenzollösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₄₉H₅₄N₆O₆F₆CoP

ber.: C 57.31, H 5.30, N 8.18

gef.: C 56.56, H 5.52, N 8.03

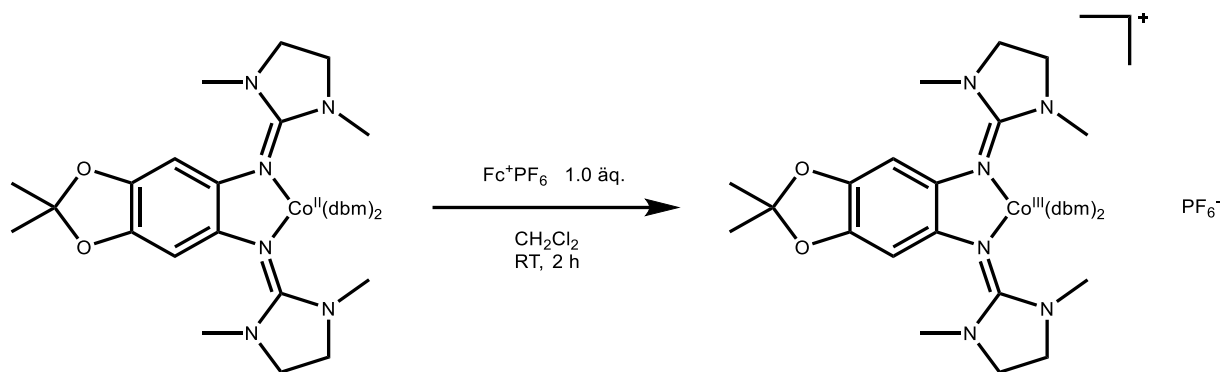
¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 8.41–7.40 (m, 20H, CH), 7.07 (s, 2H, CH), 6.61 (s, 2H, CH), 3.44 (s, 8H, CH₃), 2.82 (d, 16H, CH₃), 1.37 (s, 6H, CH₃) ppm.

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 235 (4.29·10⁴), 290 (4.87·10⁴) nm.

Synthese von [L4Co(dbm)₂]PF₆



Zu einer Lösung von **[L4Co(dbm)₂]** (30 mg, 0.34 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (11 mg, 0.34 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort zu grün. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grüne Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 28 mg (79%, 0.27 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₄₉H₅₀N₆O₆F₆CoP

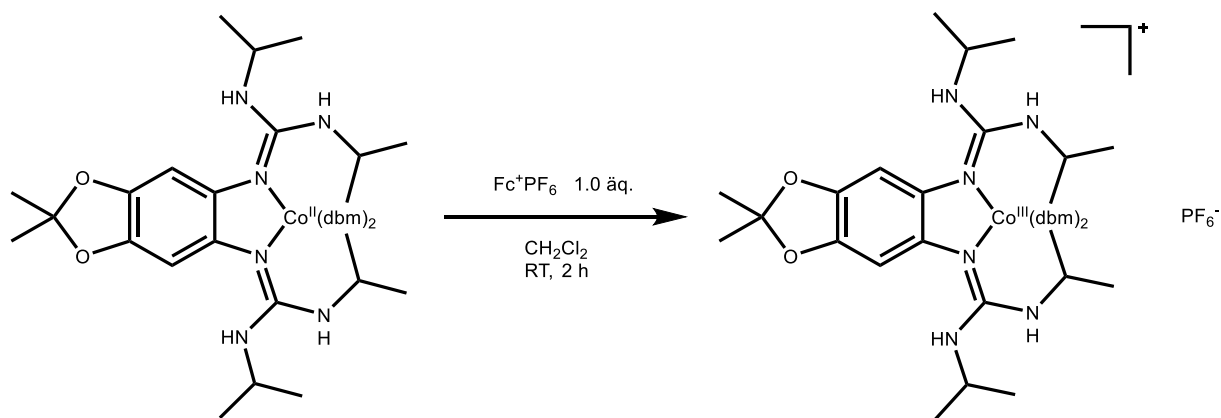
ber.: C 57.54, H 4.93, N 8.22

gef.: C 56.99, H 5.12, N 7.27

UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 235 ($4.01\cdot 10^4$), 352 ($3.34\cdot 10^4$), 469 ($0.26\cdot 10^4$) nm.

Synthese von [L5Co(dbm)₂]PF₆



Zu einer Lösung von **[L5Co(dbm)₂]** (30 mg, 0.34 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ wurde Ferroceniumhexafluorosphat (11 mg, 0.34 mmol) hinzugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort zu grün. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grüne Feststoff mit *n*-Hexan (4x10 ml) gewaschen. Es wurden 30 mg (88%, 0.28 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₅₃H₆₂N₆O₆F₆CoP

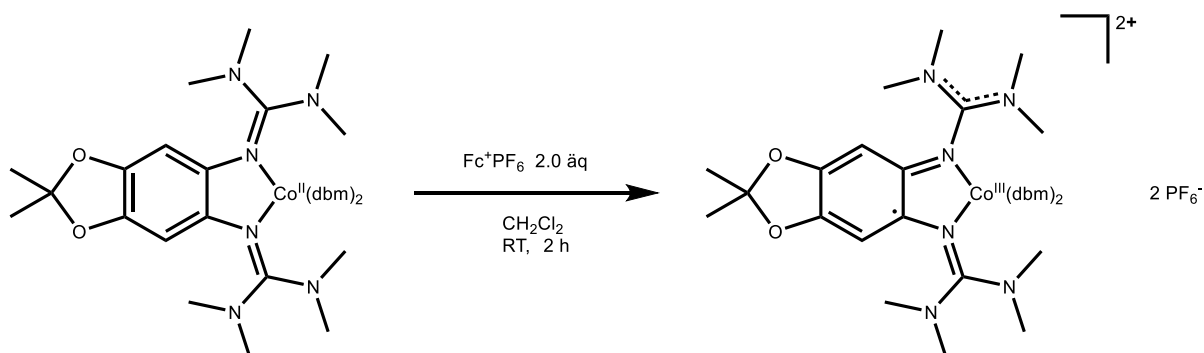
ber.: C 58.78, H 5.77, N 7.76

gef.: C 57.85, H 5.94, N 7.40

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 232 (2.51·10⁴), 290 (3.33·10⁴), 337 (2.04·10⁴) nm.

Synthese von [L3Co(dbm)₂](PF₆)₂

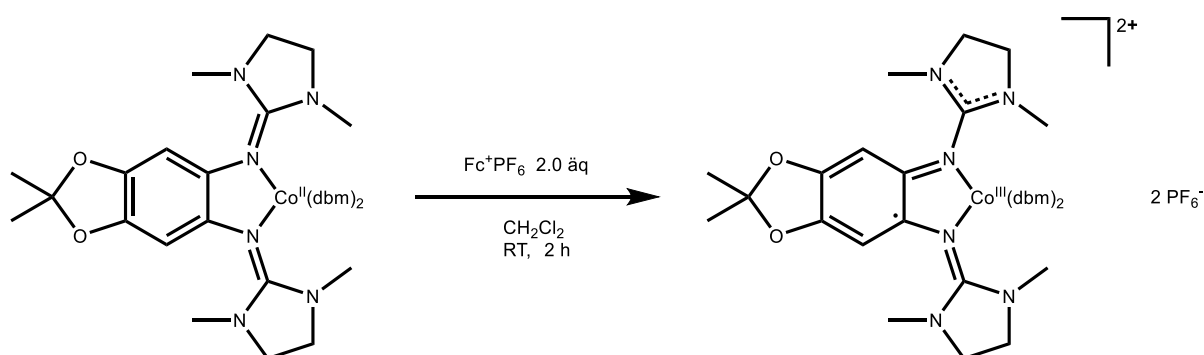


[L3Co(dbm)₂] (30 mg, 0.34 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorosphat (23 mg, 0.68 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu grün und nach 15 min zu intensiv violett beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der violette Feststoff wurde mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 30 mg (86%, 0.29 mmol) des Produktes als violetter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₄₉H₅₄N₆O₆F₁₂CoP₂

ber.: C 50.22, H 4.64, N 7.17

gef.: C 50.54, H 4.97, N 6.32

UV-vis (CH₂Cl₂)
 λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 236 (4.10·10⁴), 293 (4.74·10⁴), 555 (2.72·10⁴) nm.
UV-vis (CH₃CN)
 λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 207 (5.50·10⁴), 224 (5.51·10⁴), 268 (4.19·10⁴), 291 (4.24·10⁴), 328 (3.82·10⁴) nm.
UV-vis (DMF)
 λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 290 (3.46·10⁴), 336 (3.15·10⁴) nm.
ESR (CH₂Cl₂, 293 K)
 $g = 2.00$
Synthese von [L4Co(dbm)₂](PF₆)₂

[L4Co(dbm)₂] (30 mg, 0.34 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (23 mg, 0.68 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu grün und nach 5 min zu intensiv rot beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der rot-violette Feststoff wurde mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 36 mg (91%, 0.31 mmol) des Produktes als rot-violetter Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₄₉H₅₀N₆O₆F₁₂CoP₂

ber.: C 50.40, H 4.32, N 7.30

gef.: C 50.18, H 4.44, N 5.72

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 231 (3.32·10⁴), 291 (3.71·10⁴), 335 (2.77·10⁴), 503 (2.57·10⁴) nm.

UV-vis (CH₃CN)

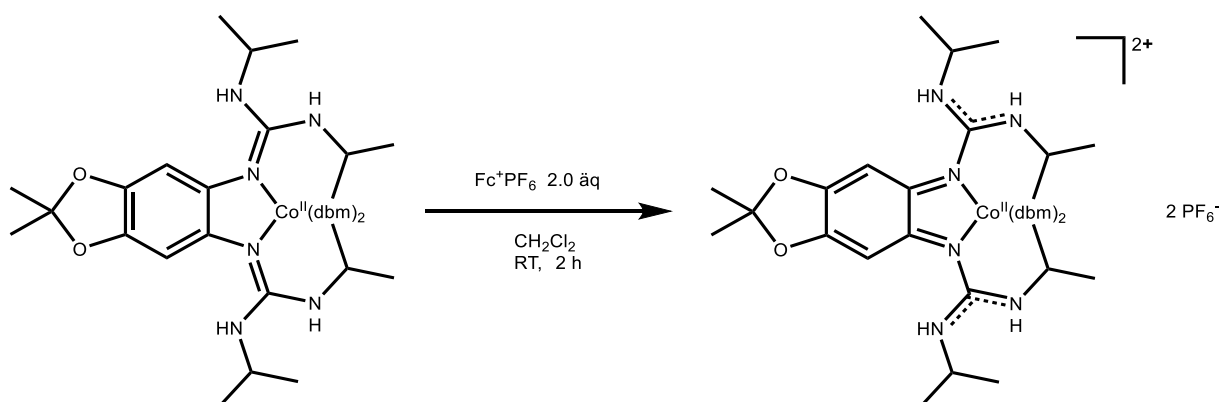
λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 207 (3.77·10⁴), 220 (3.53·10⁴), 269 (2.89·10⁴), 288 (4.85·10⁴), 329 (2.64·10⁴), 470 (2.31·10⁴) nm.

UV-vis (DMF)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 288 (2.95·10⁴) nm.

ESR (CH₂Cl₂, 293 K)

$g = 2.01$

Synthese von [L5Co(dbm)₂](PF₆)₂

[L5Co(dbm)₂] (30 mg, 0.32 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurde Ferroceniumhexafluorophosphat (21 mg, 0.64 mmol) hinzugegeben, wobei zunächst eine Farbänderung zu grün und nach 10 min zu braun beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der rot-violette Feststoff wurde mit *n*-Hexan (4x10 ml) und Et₂O (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es wurden 31 mg (85%, 0.27 mmol) des Produktes als brauner Feststoff erhalten.

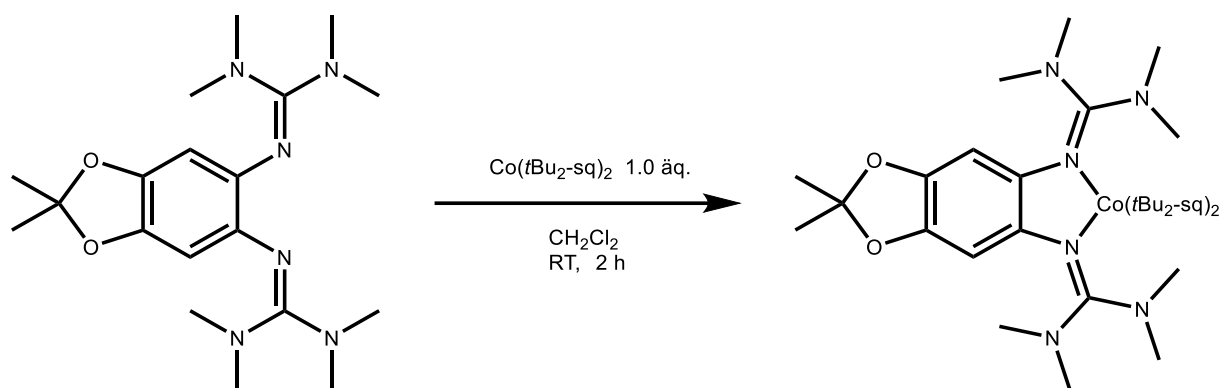
C,H,N- Analyse (%) für C₅₃H₆₂N₆O₆F₁₂CoP₂

ber.: C 51.84, H 5.09, N 6.84

gef.: C 50.88, H 5.22, N 6.78

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 230 (2.74·10⁴), 256 (2.88·10⁴), 341 (3.89·10⁴), 458 (0.23·10⁴) nm.

Synthese von [L3Co(tBu₂-sq)₂]

L3 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde Co(tBu₂-sq)₂ (80 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben, wobei eine Grünfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 ml *n*-Hexan gelöst und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 123 mg (88%, 0.14 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₄₇H₇₂N₆O₆Co

ber.: C 64.44, H 8.28, N 9.59

gef.: C 63.93, H 8.47, N 8.60

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 655.38 (100) [M-C₁₄H₂₀O₂]

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 234 (3.51·10⁴), 309 (1.33·10⁴), 340 (1.21·10⁴) nm.

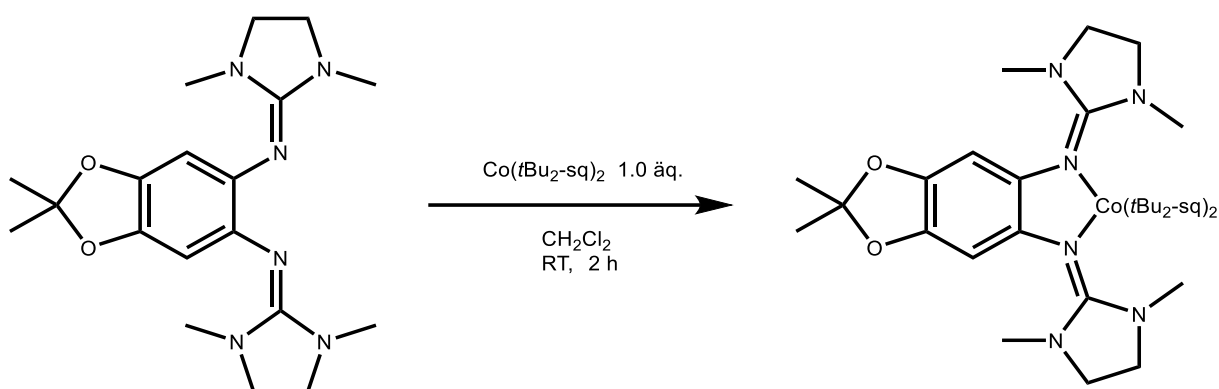
ESR (CH₂Cl₂, 11 K)

$g = 2.00$

ESR (CH_2Cl_2 , 293 K)

$g = 2.00$

Synthese von $[\text{L4Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2]$



L4 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde $\text{Co}(\text{tBu}_2\text{-sq})_2$ (80 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben, wobei eine Grünfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 ml *n*-Hexan gelöst und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 114 mg (82%, 0.13 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$

ber.: C 64.74, H 7.86, N 9.64

gef.: C 63.82, H 8.13, N 9.77

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 651.31 (3) $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2]$

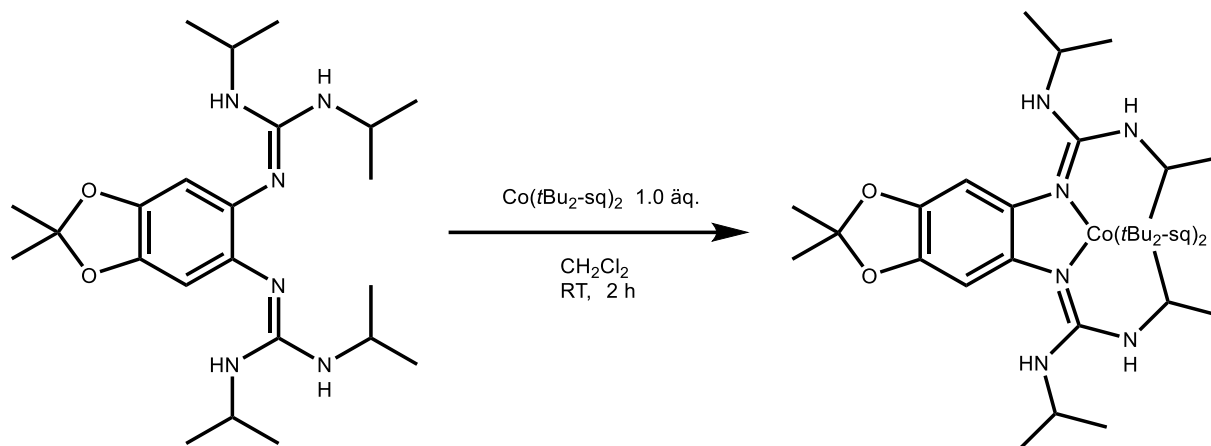
UV-vis (CH_2Cl_2)

λ_{max} (ϵ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 229 ($2.45\cdot 10^4$), 337 ($0.69\cdot 10^4$), 411 ($0.18\cdot 10^4$) nm.

ESR (CH_2Cl_2 , 11 K)

$g = 2.00$

Synthese von [L5Co(tBu₂-sq)₂]



L5 (60 mg, 0.14 mmol) wurde in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde Co(tBu₂-sq)₂ (69 mg, 0.14 mmol) hinzugegeben, wobei eine Grünfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 10 ml *n*-Hexan gelöst und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 112 mg (87%, 0.12 mmol) des Produktes als grüner Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₅₁H₈₀N₆O₆Co

ber.: C 65.71, H 8.65, N 9.02

gef.: C 64.49, H 8.51, N 8.68

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 711.40 (34) [M-C₁₄H₂₀O₂]

UV-vis (CH₂Cl₂)

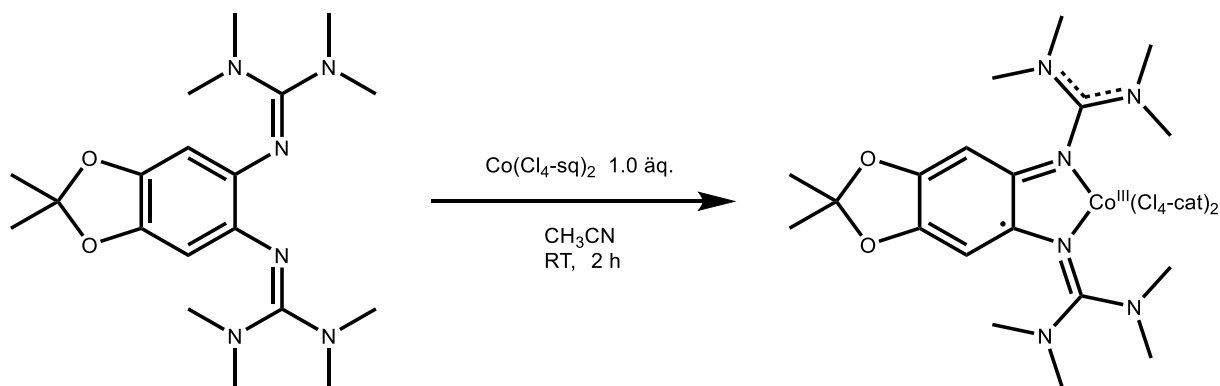
λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 232 (2.53·10⁴), 307 (1.42·10⁴), 403 (0.43·10⁴) nm.

ESR (CH₂Cl₂, 11 K)

$g = 2.00$

ESR (CH₂Cl₂, 293 K)

$g = 2.00$

Synthese von [L3Co(Cl4-cat)2]

L3 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH₃CN gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde Co(Cl₄-sq)₂ (101 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene grün-blaue Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit CH₂Cl₂ (2x10 ml) und *n*-Hexan (2x10 ml) gewaschen. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 137 mg (94%, 0.15 mmol) des Produktes als grüne-blaue Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Überschichten mit *n*-Pentan aus einer gesättigten σ -Difluorbenzollösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₁H₃₂N₆O₆Cl₈Co

ber.: C 40.16, H 3.48, N 9.06

gef.: C 39.87, H 3.97, N 9.15

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 1304.18 (60) [M+L3+H⁺], 1058.32 (100) [M-C₆Cl₄O₂+L1+H⁺], 681.05 (40) [M⁺-C₆Cl₄O₂]

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 240 (4.38·10⁴), 313 (1.53·10⁴), 377 (0.90·10⁴), 653 (0.08·10⁴) nm.

ESR (CH₃CN, 8 K)

g = 2.00

ESR (CH₂Cl₂, 293 K)

g = 2.00

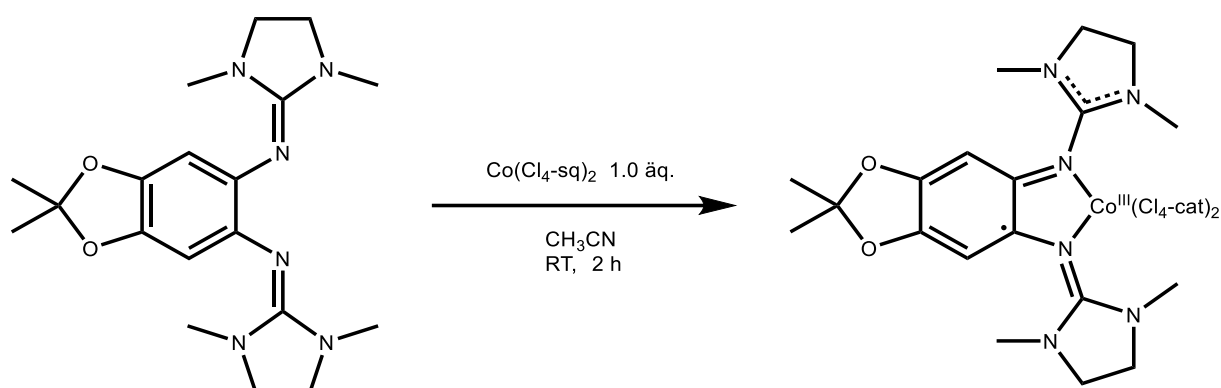
CV (CH₃CN, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.39 V

$E_{1/2}$ (2) -0.01 V

$E_{1/2}$ (3) 0.23 V

Synthese von [L4Co(Cl₄-cat)₂]



L4 (60 mg, 0.16 mmol) wurde in 10 ml CH₃CN gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde Co(Cl₄-sq)₂ (102 mg, 0.16 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene violette Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit CH₂Cl₂ (2x10 ml) und *n*-Hexan (2x10 ml) gewaschen. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 131 mg (88%, 0.14 mmol) des Produktes als blau-violetter Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Et₂O aus einer gesättigten Dimethylformamidlösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₁H₂₈N₆O₆Cl₈Co

ber.: C 40.33, H 3.06, N 9.10

gef.: C 39.73, H 3.88, N 8.71

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 1296.12 (60) [M+L4+H⁺], 922.88 (54) [M⁺]

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 235 (5.02·10⁴), 313 (1.36·10⁴), 330 (1.35·10⁴), 366 (1.43·10⁴),
581 (0.17·10⁴) nm.

ESR (CH₃CN, 8 K)

g = 2.00

ESR (CH₃CN, 293 K)

g = 2.00

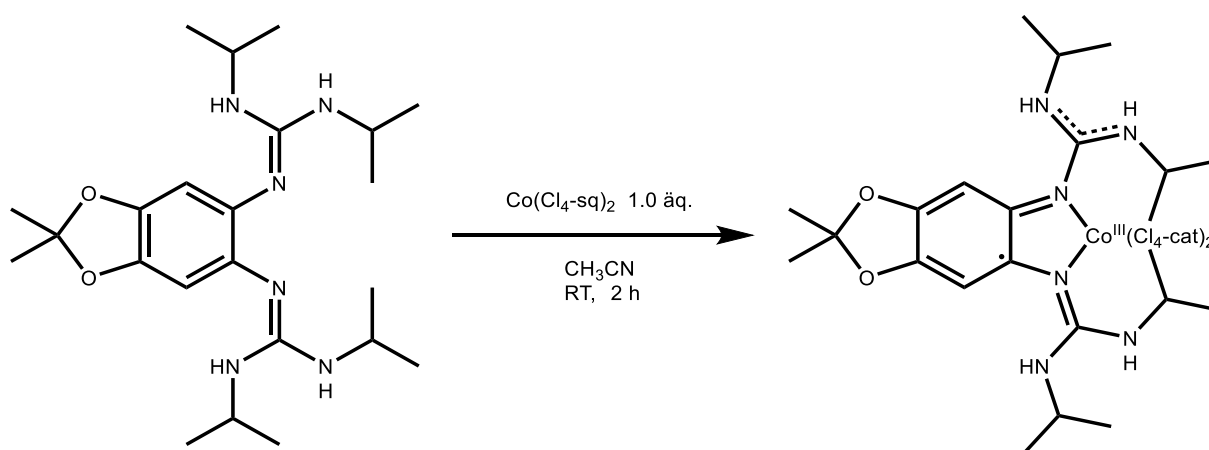
CV (CH₃CN, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.54 V

$E_{1/2}$ (2) -0.03 V

$E_{1/2}$ (3) 0.17 V

Synthese von [L5Co(Cl₄-cat)₂]



L5 (60 mg, 0.14 mmol) wurde in 10 ml CH₃CN gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde Co(Cl₄-sq)₂ (88 mg, 0.14 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene violette Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit CH₂Cl₂ (2x10 ml) und *n*-Hexan (2x10 ml) gewaschen. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 121 mg (89%, 0.12 mmol) des Produktes als blauer Feststoff erhalten.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₅H₄₀N₆O₆Cl₈Co

ber.: C 42.75, H 4.10, N 8.55

gef.: C 41.97, H 4.35, N 8.38

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 1416.31 (91) [M+L5+H⁺], 737.12 (1) [M⁺-C₆Cl₄O₂].

UV-vis (CH₂Cl₂)

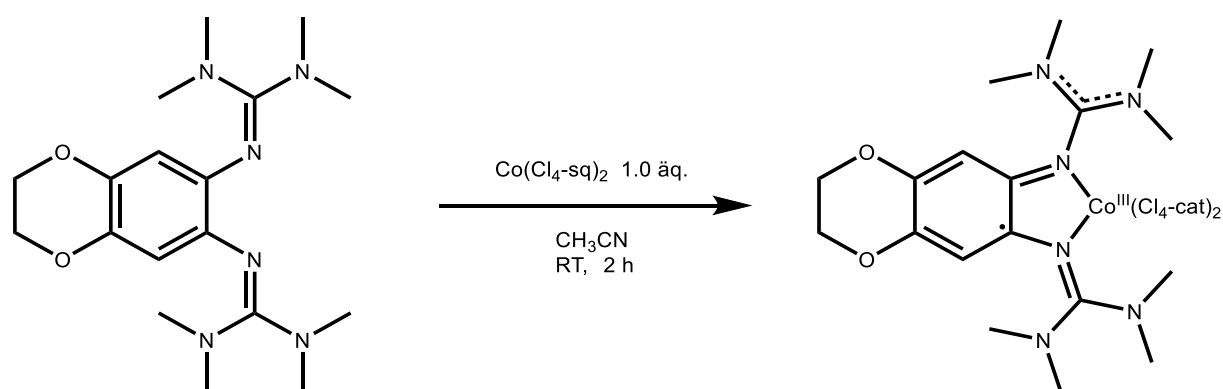
λ_{max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 240 (3.65·10⁴), 312 (1.31·10⁴), 324 (1.20·10⁴), 364 (1.02·10⁴),
592 (0.17·10⁴) nm.

ESR (CH₃CN, 293 K)

$g = 2.00$

CV (CH₃CN, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -
 $E_{1/2}$ (2) -0.06 V
 $E_{1/2}$ (3) 0.10 V

Synthese von [L6Co(Cl₄-cat)₂]

L6 (60 mg, 0.17 mmol) wurde in 10 ml CH₃CN gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurde Co(Cl₄-sq)₂ (105 mg, 0.17 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene blaue Reaktionslösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit CH₂Cl₂ (2x10 ml) und *n*-Hexan (2x10 ml) gewaschen. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum wurden 136 mg (90%, 0.15 mmol) des Produktes als grün-blauer Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mittels Diffusion von Et₂O aus einer gesättigten Dimethylformamidlösung erhalten werden.

C,H,N- Analyse (%) für C₃₀H₃₀N₆O₆Cl₈Co

ber.: C 39.46, H 3.31, N 9.20

gef.: C 38.67, H 3.78, N 9.51

MS (ESI⁺)

m/z (%) = 1276.15 (30) [M+L6+H⁺], 1030.29 (100) [M-C₆Cl₄O₂+L6+H⁺], 667.03 (51) [M⁺-C₆Cl₄O₂]

UV-vis (CH₂Cl₂)

λ_{\max} (ϵ in L·mol⁻¹·cm⁻¹) = 238 (4.76·10⁴), 314 (1.78·10⁴) nm.

ESR (CH₃CN, 8 K)

$g = 2.00$

ESR (CH₃CN, 293 K)

$g = 2.00$

CV (CH₃CN, vs Fc⁺/Fc)

$E_{1/2}$ (1) -0.31 V

$E_{1/2}$ (2) -0.03 V

$E_{1/2}$ (3) 0.30 V

$E_{1/2}$ (4) 0.43 V

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Ruiz-Castillo, P. & S. L. Buchwald, *Chem Rev.* **2016**, *116*, 12564–12649.
- [2] W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3416–3418.
- [3] C. K. Nicolaou, P. G. Bulgur, D. Sarlah, **2005**, *Angew. Chem. Int. Ed.* *44*, 4442–4489.
- [4] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [5] R. J. Lundgren, M. Stradiotto, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9758–9769.
- [6] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473.
- [7] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1449–1459.
- [8] D. Zhu, I. Thapa, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9879–9887.
- [9] N. P. van Leest, F. J. de Zwart, M. Zhou, B. de Bruin, *JACS Au* **2021**, *1*, 1101–1115.
- [10] R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4715–4718.
- [11] V. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10374–10380.
- [12] W. C. Anderson Jr, J. L. Rhinehart, A. G. Tennyson, B. K. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 774–777.
- [13] A. F. Heyduk, R. A. Zarkesh, A. I. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9849–9863.
- [14] Y. Ren, K. Cheaib, J. Jacquet, H. Vezin, L. Fensterbank, M. Orio, S. Blanchard, M. Desage-El Murr, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5086–5090.
- [15] B. Ding, M. B. Solomon, C. F. Leong, D. M. D'Alessandro, **2021**, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *439*, 213891.
- [16] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 1137–1154.
- [17] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187.
- [18] C. Fleming, D. Chung, S. Ponce, D. J. R. Brook, J. DaRos, R. Das, A. Ozarowski, S. A. Stoian, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4400–4403.
- [19] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [20] M. J. Baker-Hawkes, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4870–4875.
- [21] H. B. Gray, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2019–2020.
- [22] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741–9751.
- [23] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740.
- [24] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.

- [25] S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mourès-Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3, 376–398.
- [26] L. A. Berben, B. de Bruin, A. F. Heyduk, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1553–1554.
- [27] S. K. Szilagy, B. S. Lim, T. Glaser, R. H. Holm, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9158–9169.
- [28] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45–87.
- [29] C. Nazari Verani, S. Gallert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* **1999**, 1747–1748.
- [30] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukherjee, *Biol. Chem.* **2005**, 386, 1023–1033.
- [31] H. Chun, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2552–2555; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2489–2492.
- [32] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1745–1776.
- [33] C. Lippert, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9864–9878.
- [34] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, **1976**.
- [35] A. L. Smith, K. I. Hardcastle, J. D. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14358–14360.
- [36] A. O. King, N. Okukado, E. I. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 19, 683–684.
- [37] K. J. Blackmore, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5559–5561.
- [38] M. R. Haneline, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8410–8411.
- [39] S. Ghosh, A. Rahaman, K. B. Holt, E. Nordlander, M. G. Richmond, S. E. Kabir, G. Hogarth, *Polyhedron* **2016**, 116, 127–135.
- [40] S. Roy, T. L. Groy, A. K. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3843–3853.
- [41] S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3285–3288.
- [42] D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei, H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10307–10310.
- [43] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 7238–7266.
- [44] V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1518–1535.
- [45] J. M. Meyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 363.
- [46] O. R. Luca, S. J. Konezny, J. D. Blakemore, S. Saha, D. M. Colosi, G. W. Brudvig, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2012**, 36, 1149–1152.
- [47] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 118, 151–177.
- [48] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91–141.
- [49] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 865–879.

- [50] J. Binoy, C. James, I. Hubert Joe, V.S. Jayakumar, *J. Mol. Struct.* **2006**, *784*, 32–46.
- [51] E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91–106.
- [52] W.J. Wisek, *J. Nutr.* **1986**, *116*, 36–46.
- [53] W. M. Heckl, *Phys. Bl.* **1993**, *49*, 417–419.
- [54] H.-J. Himmel, *Synlett* **2018**, *29*, 1957–1977.
- [55] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879–4890.
- [56] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Förke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.
- [57] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [58] X. Cui, C. Tan, D. Leow, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 4689–4699.
- [59] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 295–298.
- [60] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964–6971.
- [61] H.-J. Himmel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 1940–1952.
- [62] A. Peters, K. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 5907–5914.
- [63] S. Stang, A. Lebkücher, P. Walter, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2012**, *30*, 4833–4845.
- [64] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [65] P. Roquette, C. König, O. Hubner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4770–4782.
- [66] S. Stang, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5288–5297.
- [67] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [68] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [69] L. Steuer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9467–9482.
- [70] C. Trumm, O. Hübner, P. Walter, S. Leingang, U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *35*, 6039–6050.
- [71] C. Krämer, U. Wild, O. Hübner, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Austr. J. Chem.* **2014**, *67*, 1044–1055.
- [72] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15828–15839.

- [73] C. Krämer, S. Leingang, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16966–16983.
- [74] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10438–10445.
- [75] A. Ziesak, T. Wesp, O. Hübner, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19111–19125.
- [76] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9430–9441.
- [77] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
- [78] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16187–16199.
- [79] D. F. Schrempp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13607–13611.
- [80] D. F. Schrempp, *Redox- und Koordinationschemie von Bisguanidinderivaten des Catechols und σ -Benzochinons*, Dissertation, **2017**, Universität Heidelberg.
- [81] F. Schön, *Bindungsaktivierung mit elektronenreichen Guanidinliganden*, Dissertation, **2020**, Universität Heidelberg.
- [82] S. Haaf, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 959–970.
- [83] D. F. Schrempp, E. Schneider, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11636–11648.
- [84] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *15*, 2957–2971.
- [85] H.-J. Himmel, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 56–68.
- [86] J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martinez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *339*, 17–103.
- [87] D. Kiriya, H. C. Chang, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5515–5522.
- [88] N. A. Vázquez-Mera, F. Novio, C. Roscini, C. Bellacanzone, M. Guardingo, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5879–5889.
- [89] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951–4957.
- [90] A. Bencini, A. Caneschi, C. Carbonera, A. Dei, D. Gatteschi, R. Righini, C. Sangregorio, J. Van Slageren, *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 141–154.
- [91] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1790–1791.
- [92] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221–8229.
- [93] O.-S. Jung, D.H. Jo, Y.-A. Lee, B.J. Conklin, C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 19–24.

- [94] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23–4.
- [95] D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1481–1483.
- [96] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11515–11528.
- [97] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846–2852.
- [98] S. J. Gurman, *J. Synchrotron Radiat.* **1995**, *2*, 56–63.
- [99] J. J. Rehr, A. L. Ankudinov, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 131–140.
- [100] D. F. Schrempp, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *32*, 3660–3667.
- [101] D. E. Leahy, P. W. Carr, R. S Peralmann, R. W. Taft, M. J. Kamlet, *Chromatographia* **1986**, *21*, 473–477.
- [102] E. Evangelio, C. Rodriguez-Blanco, Y. Coppel, D. N. Hendrickson, J. P. Sutter, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 793–800.
- [103] J. S. Miller, K. S. Min, *Angew. Chem, Int. Ed.* **2009**, *48*, 262–272.
- [104] K. S. Min, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, H. S. White, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6229–6236.
- [105] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, U. Russo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2589–2594.
- [106] M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1712–1714.
- [107] P. Gupta, A. Das, F. Basuli, A. Castineiras, W. S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2081–2088.
- [108] N. Muresan, K. Chlopek, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5327–5337.
- [109] C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *263*, 219–224.
- [110] A. V. Piskunov, K. I. Pashanova, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, G. F. Fukin, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15049–15060.
- [111] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99–125.
- [112] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827–837.
- [113] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 64–95.
- [114] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Ha-shemi, A. Goos, A. Wetzels, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 299–304; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 305–310.
- [115] A. Rajput, A. K. Sharma, S. K. Barman, A. Saha, R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *414*, 213240.
- [116] O. Sato, *Nature Chem.* **2016**, *8*, 644–656.
- [117] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336–3355.

- [118] A. Dei, L. Sorace, *Appl. Magn. Reason.* **2010**, *38*, 139–153.
- [119] F. Novio, E. Evangelio, N. Vázquez-Mera, P. González-Monje, E. Bellido, S. Mendes, N. Kehagias, D. Ruiz-Molina, *Sci.Rep.* **2013**, *3*, 1–7.
- [120] J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363–375.
- [121] D. L. J. Broere, R. Plessius, J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6886–6915.
- [122] J. Jacquet, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3310–3316.
- [123] J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2651–2662.
- [124] A. Das, C. Hessin, Y. Ren, M. Desage-El Murr, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8840–8867.
- [125] M. van der Meer, Y. Rechkemmer, I. Peremykin, S. Hohloch, J. van Slageren, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11104–11106.
- [126] H.-Y. Du, S.-C. Chen, X.-J. Su, L. Jiao, M.-T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1557–1565.
- [127] Y. Ren, J. Forte, K. Cheaib, N. Vanthuyne, L. Fensterbank, H. Vezin, M. Desage-El Murr, *Iscience* **2020**, *23*, 100955.
- [128] J. W. Jurss, R. S. Khnayzer, J. A. Panetier, K. A. El Roz, E. M. Nichols, M. Head-Gordon, C. J. Chang, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4954–4972.
- [129] J. Calbo, M. J. Golomb, A. Walsh, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 16571–16597.
- [130] T. Chen, P. Hou, J.-L. Hou, J. Xu, Q.-Y. Zhu, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12758–12765.
- [131] P. Huo, T. Chen, J.-L. Huo, L. Yu, Q.-Y. Zhu, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6496–6503.
- [132] L. Liu, Y. Zhou, S. Liu, M. Xu, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 6–19.
- [133] K. J. Erickson, F. Léonard, V. Stavila, M. E. Foster, C. D. Spataru, R. E. Jones, B. M. Foley, P. E. Hopkins, M. D. Allendorf, A. A. Talin, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3453–3459.
- [134] Y. Ren, G. H. Chia, Z. Gao, *Nano Today* **2013**, *8*, 577–597.
- [135] M. Jiang, Y. G. Weng, Z. Y. Zhou, C. Y. Ge, Q. Y. Zhu, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10727–10735.
- [136] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *On the theory of superconductivity in On superconductivity and superfluidity* **2009**, Springer, Berlin, Heidelberg, 113–137.
- [137] X. Liu, M. Kozłowska, T. Okkali, D. Wagner, T. Higashino, G. Brenner-Weiß, S. M. Marschner, Z. Fu, Q. Zhang, H. Imahori, S. Bräse, W. Wenzel, C. Wöll, L. Heinke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9590–9595.
- [138] M. K. Shepherd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1994**, 1055–1059.

- [139] L. Lohmeyer, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5834–5845.
- [140] J. Hornung, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39323–39329.
- [141] B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 487–531.
- [142] S. C. Martens, L. Hahn, F. Lombeck, A. Rybina, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *24*, 5295–5302.
- [143] S. Geib, S. C. Martens, U. Zscheschang, F. Lombeck, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6107–6116.
- [144] H. Herrmann, A. Ziesak, U. Wild, S. Leingang, D. Schrempp, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 351–365.
- [145] B. Eberle, M. Damjanović, M. Enders, S. Leingang, J. Pfisterer, C. Krämer, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1683–1696.
- [146] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [147] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [148] M. A. Salam, K. Aoki, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 427–437.
- [149] K. Aoki, M. Hoshino, T. Okada, H. Yamazaki, H. Sekizawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 314–316.
- [150] H. Jankovics, M. Daskalakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3366–3374.
- [151] A. Rodriguez, H. Sakiyama, N. Masciocchi, S. Galli, N. Gálvez, F. Lloret, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8399–8406.
- [152] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garcia, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432–3445.
- [153] L. Lohmeyer, F. Schön, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10415–10422; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10506–10514.
- [154] P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 143–150.
- [155] A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda, T. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7521–7522.
- [156] M. K. Kashif, J. C. Axelson, N. W. Duffy, C. M. Forsyth, C. J. Chang, J. R. Long, L. Spiccia, U. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16646–16653.
- [157] S. Ghosh, S. Selvamani, S. Kamilya, S. Mehta, A. Mondal, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9642–9652.
- [158] L. Lohmeyer, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11852–11867.
- [159] N. A. Sysoeva, A. Y. Karmilov, A. L. Buchachenko, *Chem. Phys.* **1975**, *7*, 123–129.

- [160] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera, in *NMR of Paramagnetic Molecules (Second Edition)* (Eds.: I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera), Elsevier, Boston, **2017**.
- [161] I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 131–161.
- [162] H. Hilbig, F. H. Köhler, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1152–1162.
- [163] H. Hilbig, P. Hudeczek, F. H. Köhler, X. Xie, P. Bergerat, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4246–4257.
- [164] A. P. Ginsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 111–117.
- [165] A. Bencini D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *108*, 5763–5771.
- [166] K. Yamaguchi Y. Takahara T. Fueno in: V.H. Smith (Ed.) *Applied Quantum Chemistry*. Reidel, Dordrecht **1986**, 155–184.
- [167] T.Soda, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223–230.
- [168] L. Lohmeyer, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8440–8454.
- [169] R. M. Buchanan, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3439–3444.
- [170] L. Lohmeyer, M. Werr, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201789 (1–15).
- [171] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697–699.
- [172] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [173] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [174] *MestReNova, v14.2.0*, Mestrelab Research S.L., **2020**, www.mestrelab.com.
- [175] Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode in Methods Enzymol.*, Vol. 276, Academic Press, **1997**.
- [176] *SAINT*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2016**.
- [177] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3–10.
- [178] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [179] G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx*, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2012-2018**.
- [180] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [181] W. Robinson, G. M. Sheldrick in: N. W. Isaaks, M. R. Taylor (eds.) „*Crystallographic Computing 4*“, Ch. 22, IUCr und Oxford University Press, Oxford, UK, **1988**.
- [182] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

- [183] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
- [184] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- [185] *OriginPro, Version 2021b*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2021**.
- [186] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- [187] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.
- [188] *TURBOMOLE, Vers. 7.5*, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, **2020**, <http://www.turbomole.com>.
- [189] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [190] F. Neese, *The ORCA program system*, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **2012**, *2*, 73–78.
- [191] F. Neese, *Software update: the ORCA program system, version 4.0*, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **2017**, *8*, e1327.
- [192] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577
- [193] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [194] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [195] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785–789.
- [196] S. Grimme, J. A., S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-1–154104-19.
- [197] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *42*, 652–660.
- [198] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [199] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [200] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [201] A. Klamt, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 699–709.
- [202] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [203] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400.
- [204] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [205] L. Noodleman, D. Post, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* **1982**, *64*, 159–166.

- [206] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0*, <http://avogadro.cc/>.
- [207] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc. Shawnee Mission, **2016**.
- [208] A. Wagner, H.-J. Himmel, *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, 428–438.

7 Anhang

A Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
ap ^{Ph}	2,4-Di-tert-butyl-6-(phenylamido)phenolat
äq.	Äquivalente
ATR	Attenuated Total Reflection
BINAP	[2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]
BS	Broken-Symmetry
cat	Catecholat
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSMO	Conductor-like Screening Model
COSY	Correlated Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMEG _{2e}	N ¹ ,N ² -Bis(1,3-dimethylimid-azolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Electron Spray Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	und andere (lat.: et alii)
Et	Ethyl-
Fc ⁺ /Fc	Ferrocenium/Ferrocen
GFA	Guanidino-funktionalisierter Aromat
GFD	Guanidino-funktionalisiertes Dioxolen
hfacac	Hexafluoroacetylacetonat
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
<i>hs</i>	<i>high-spin</i>

HSAB	Hard and Soft Acids and Bases (Pearson-Konzept)
IET	Intramolekularer Elektronentransfer
IR	Infrarot
<i>is</i>	<i>intermediate-spin</i>
isq ^{Ph}	2,4-Di-tert-butyl-6-(phenylimino)semichinolat
<i>ls</i>	<i>low-spin</i>
LUMO	tiefstes besetztes Molekülorbital (engl.: lowest occupied molecular orbital)
Me	Methyl-
MO	Molekülorbital
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (metal organic framework)
MS	Massenspektrometrie
NBO	Natural Bond Orbital
NBP	<i>N</i> -Bromphthalimid
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl-
NIP	<i>N</i> -Iodphthalimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OAc	Acetat
PCET	Protonen-gekoppelter Elektronentransfer
ppm	Teile einer Million (engl.: parts per million)
RIET	Redox-induzierter intramolekularer Elektronentransfer
ROP	Ringöffnungspolymerisation (engl.: ring opening polymerisation)
RT	Raumtemperatur
sq	Semichinon
SQUID	Supraleitendes Quanteninterferenzgerät (engl.: superconducting quantum interference device)
^t Bu	tert-Butyl-
tdmegn	1,4,5,8-Tetrakis(dimethylethylenguanidino)naphthalin
tdt	Toluen-3,4-dithiolat

tfacac	Trifluoracetylacetonat
THF	Tetrahydrofuran
TMG ₃ tren	Tris[2-(N-tetramethylguanidyl)ethyl]amin
tmgp	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)pyridin
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzen
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
UV	Ultraviolett
vis	sichtbarer Bereich (engl.: visible)
WBB	Wasserstoffbrückenbindung

B Symbolverzeichnis

K_a	Säurekonstante
pK_a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
E	Potential in V
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Elektronentransfers in V
E_{ox}	Oxidationspotential eines Elektronentransfers in V
E_{red}	Reduktionspotential eines Elektronentransfers in V
G^0	Freie Enthalpie
F	Faradaykonstante
K_{disp}	Disproportionierungskonstante
R	Rydberg-Konstante
T	Temperatur
I	Stromstärke
g	Landé-Faktor
χ	molare magnetische Suszeptibilität
A	Hyperfeinkopplungskonstante
B	Magnetische Flussdichte (Magnetfeld)
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
J	isotrope Austauschkopplungskonstante
H	Heisenberg-Dirac-Van-Vleck Hamiltonian
S_i	Spinoperator
E	Energie
S'	Spinquantenzahl
δ	chemische Verschiebung
$\delta_{Fc,T}$	temperaturabhängige Fermikontaktverschiebung
C_{ij}	Spinprojektionskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
γ_i	Gyromagnetisches Verhältnis
β_e	Bohrsches Magneton
g_e	g-Faktor des freien Elektrons

D	Nullfeldaufspaltungparameter
λ	Wellenlänge

C Kristallstrukturdaten

	L1	L2	L2(SbF ₆) ₂	(L2+2H)(PF ₆) ₂
Int. name	hi_ll1_	ll_119	ll_236_S2_0m	ll_221_0ma
CCDC-No.	1968384	1968386	1968393	1968391
formula	C ₃₀ H ₅₂ N ₁₂	C ₃₀ H ₄₄ N ₁₂	C ₃₀ H ₄₄ F ₁₂ N ₁₂ Sb ₂	C ₃₀ H ₄₆ B ₂ F ₈ N ₁₂
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	11.1213(4)	8.3460(17)	7.6425(17)	8.7572(5)
<i>b</i> /Å	11.1328(3)	26.422(5)	19.015(4)	18.4122(11)
<i>c</i> /Å	14.1098(5)	14.835(3)	14.478(3)	11.1688(7)
α /°	90	90	90	90
β /°	110.198(4)	104.22(3)	104.417(7)	106.755(2)
γ /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	1639.54(10)	3171.2(12)	2037.7(8)	1724.40(18)
<i>Z</i>	2	4	2	2
<i>M_r</i>	580.83	608.80	1044.27	748.41
<i>F</i> ₀₀₀	632	1312	1036	784
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.177	1.275	1.702	1.441
μ /mm ⁻¹	0.075	0.085	1.420	0.120
max., min. transmission factors	1.0000, 0.9604	1.000, 0.6316	0.7461, 0.5623	0.7457, 0.6535
X-radiation, λ /Å	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073
data collect. temperat./K	120(1)	120	100	120
θ range /°	2.390 to 32.413	2.093 to 28.499	2.142 to 25.999	2.619 to 28.878
index ranges <i>h,k,l</i>	-16 ... 16, -16 ... 16, -20 ... 21	-11 ... 11, -35 ... 35, -19 ... 19	-9 ... 8, -23 ... 23, -16 ... 17	-11 ... 11, -23 ... 24, -14 ... 14
reflections measured	60357	59537	16860	26411
Unique [<i>R_{int}</i>]	5728 [0.0850]	8033 [0.0718]	3988 [0.0994]	4411 [0.0490]
observed [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	3967	5265	2751	2970
data / restraints / parameters	5728 / 0 / 212	8033 / 0 / 411	3988 / 9 / 257	4411 / 0 / 243
GooF on <i>F</i> ²	1.023	1.027	1.087	1.079
R indices [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0560, 0.1223	0.0535, 0.1141	0.0858, 0.1826	0.0582, 0.1616
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0910, 0.1385	0.0980, 0.1356	0.1212, 0.1991	0.0920, 0.1804
largest residual peaks /e·Å ⁻³	0.430, -0.248	0.444, -0.488	2.632, -1.988	0.536, -0.459

	1	2	2b	3
Int. name	ll_140s	ll_170b	mo_ll235_02	ll_164s
CCDC-No.	1968387	1968388	1968392	1968389
formula	C ₃₈ H ₄₈ Br ₂ N ₁₄ O ₄	C ₃₈ H ₄₈ I ₂ N ₁₄ O ₄	C ₁₉ H ₂₅ I ₃ N ₇ O ₂	C ₄₆ H ₄₈ Br ₂ N ₁₄ O ₄
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /Å	9.2180(18)	9.2770(19)	8.4283(7)	13.945(3)
<i>b</i> /Å	10.650(2)	11.089(2)	12.4724(10)	14.930(3)
<i>c</i> /Å	21.005(4)	20.862(4)	12.9895(10)	21.644(4)
α /°	90	90	87.328(3)	90
β /°	98.33(3)	98.85(3)	82.727(3)	90
γ /°	90	90	78.961(3)	90
<i>V</i> /Å ³	2040.3(7)	2120.6(8)	1328.70(19)	4506.3(16)
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>M_r</i>	924.27	1018.70	764.16	1020.80
<i>F</i> ₀₀₀	952	1024	726	2096
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.505	1.595	1.910	1.505
μ /mm ⁻¹	2.046	1.540	3.556	1.861
max., min. transmission factors	1.00, 0.3343	1.00, 0.6256	0.7455, 0.6012	1.00, 0.4096
X-radiation, λ /Å	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073
data collect. temperatur./K	120	120	100	120
θ range /°	3.92 to 60.33	3.95 to 60.23	4.54 to 55.00	4.76 to 57.00
index ranges <i>h,k,l</i>	-12 ... 13, -15 ... 14, -29 ... 29	-12 ... 13, -11 ... 15, -29 ... 29	-10 ... 10, -16 ... 16, -16 ... 16	-18 ... 18, -18 ... 20, -29 ... 29
reflections measured	39952	26876	28649	62531
Unique [<i>R_{int}</i>]	5965 [0.0875]	6165 [0.0497]	6081 [0.0838]	5700 [0.1141]
observed [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	3122	4649	3742	3944
data / restraints / parameters	5965 / 3 / 286	6165 / 0 / 275	6081 / 0 / 284	5700 / 0 / 302
GooF on <i>F</i> ²	1.034	1.080	1.058	1.093
R indices [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0707, 0.1179	0.0455, 0.1099	0.0535, 0.1308	0.0539, 0.1184
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1433, 0.2167	0.0740, 0.1217	0.0925, 0.1518	0.0881, 0.1363
largest residual peaks /e·Å ⁻³	2.32, -0.96	0.97, -0.93	2.84, -1.72	0.91, -0.51

	5	[L2(CoBr₂)₂]	[ttmgn(CoBr₂)₂]	[L2(Cu(OAc)₂)₂]
Int. name	mo_ll355_0 m	mo_llee03_0m	mo_llee30_2_03	mo_ll311_2
CCDC-No.	-	-	-	-
formula	C ₃₀ H ₄₄ I ₂ N ₁₄	C ₃₂ H ₄₈ Br ₄ Cl ₄ Co ₂ N ₁₁	C ₃₂ H ₅₆ Br ₄ Cl ₄ Co ₂ N ₁₂	C ₄₂ H ₆₄ Cl ₈ Cu ₂ N ₁₂ O ₈
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	8.450(6)	15.3192(13)	9.463(3)	16.908(3)
<i>b</i> /Å	9.288(7)	8.9189(8)	11.148(3)	8.1560(18)
<i>c</i> /Å	11.839(13)	16.3100(15)	11.884(12)	20.706(4)
α /°	72.381(17)	90	83.185(12)	90
β /°	80.843(16)	100.078(3)	76.451(8)	97.628(8)
γ /°	67.39(4)	90	75.561(12)	90
<i>V</i> /Å ³	818.3(12)	2194.1(3)	1177.9(5)	2830.2(10)
<i>Z</i>	1	2	1	2
<i>M_r</i>	854.59	1180.12	1188.18	1275.73
<i>F</i> ₀₀₀	428	1172	594	1316
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.734	1.786	1.675	1.497
μ /mm ⁻¹	1.968	4.682	4.361	1.187
max., min. transmission factors	0.6765, 0.7462	0.5764, 0.7457	0.6291, 0.7461	0.5497, 0.7457
X-radiation, λ /Å	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073
data collect. temperatur./K	100	100	100	100
θ range /°	2.46 to 31.26	2.54 to 27.50	2.27 to 30.60	1.99 to 26.00
index ranges <i>h, k, l</i>	-12 ... 12, -13 ... 13, -17 ... 17	-18 ... 19, -11 ... 11, -21 ... 21	-12 ... 13, -15 ... 15, 0 ... 17	-20 ... 20, -10 ... 10, -25 ... 25
reflections measured	28873	50398	7183	30326
Unique [<i>R_{int}</i>]	5278 [0.0726]	5037 [0.1015]	7183 [0.0659]	5550 [0.1430]
observed [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	4343	3750	6416	3282
data / restraints / parameters	5278 / 0 / 215	5037 / 0 /248	7183 / 0 / 254	5550 / 0 / 332
GooF on <i>F</i> ²	1.075	1.050	1.116	1.053
R indices [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0720, 0.2124	0.0471, 0.1219	0.0521, 0.1350	0.0880, 0.1977
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0910, 0.2317	0.0701, 0.1366	0.0579, 0.1374	0.1455, 0.2258
largest residual peaks /e·Å ⁻³	6.32, -1.69	2.04, -1.05	1.46, -1.18	0.97, -0.68

	[L2(Pd(OAc) ₂) ₂]	[L3Co(acac) ₂]	[L4Co(acac) ₂]	[L5Co(acac) ₂]
Int. name	ll196_0ma	mo_ll378_01	mo_ll399_01	mo_ll381_2_0a
CCDC-No.	1968390	2045934	2045938	2045935
formula	C ₃₈ H ₅₆ N ₁₂ O ₈ Pd ₂	C ₂₉ H ₄₆ CoN ₆ O ₆	C ₂₉ H ₄₂ CoN ₆ O ₆	C ₃₃ H ₅₄ CoN ₆ O ₆
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>Pccn</i>	<i>P 2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	16.9160(12)	12.8561(9)	11.4102(12)	43.053(4)
<i>b</i> /Å	22.1807(14)	13.1570(8)	11.8078(12)	8.8518(8)
<i>c</i> /Å	12.6227(10)	19.8139(14)	23.494(3)	19.7946(18)
α /°	90	90	78.919(4)	90
β /°	90	100.675(3)	86.565(4)	104.193(4)
γ /°	90	90	89.981(4)	90
<i>V</i> /Å ³	4736.1(6)	3293.5(4)	3100.5(6)	7313.3(12)
<i>Z</i>	4	4	4	8
<i>M_r</i>	1021.74	633.65	629.61	689.75
<i>F</i> ₀₀₀	2096	1348	1332	2952
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.433	1.278	1.349	1.253
μ /mm ⁻¹	0.818	0.569	0.604	0.518
max., min. transmission factors	0.7456, 0.6106	0.7461, 0.6537	0.7461, 0.7001	0.7458, 0.5788
X-radiation, λ /Å	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073	Mo- <i>K_a</i> 0.71073
data collect. temperatur./K	120	100	100	100
θ range /°	4.43 to 52.00	2.09 to 28.99	1.95 to 27.50	1.95 to 27.50
index ranges <i>h,k,l</i>	-20 ... 20, -27 ... 27, -15 ... 15	-17 ... 17, -17 ... 17, -27 ... 27	-14 ... 14, -15 ... 15, -30 ... 30	-55 ... 55, -11 ... 11, -25 ... 25
reflections measured	90046	114234	153937	25566
Unique [<i>R_{int}</i>]	4659 [0.1620]	8742 [0.0692]	14238 [0.0420]	8392 [0.1022]
observed [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	3160	6818	12286	5032
data / restraints / parameters	4659 / 84 / 306	8742 / 0 / 393	14238 / 0 / 777	8392 / 0 / 459
GooF on <i>F</i> ²	1.050	1.015	1.044	1.091
R indices [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0595, 0.1298	0.0467, 0.1157	0.0378, 0.0889	0.1093, 0.2272
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0956, 0.1467	0.0642, 0.1273	0.0464, 0.0945	0.1643, 0.2515
largest residual peaks /e·Å ⁻³	1.06, -0.78	2.01, -0.60	0.92, -0.60	0.77, -1.00

	[L3Co(acac) ₂](PF ₆) ₂	[L3Co(acac) ₂](SbF ₆) ₂	[L5Co(acac) ₂](PF ₆) ₂	[L3Co(dbm) ₂]
Int. name	mo_ll390_2_2_0m	mo_ll407_01	2020_ll394_0m	mo_2021_ll_sl0 4_04
CCDC-No.	2045936	2045939	2045937	-
formula	C ₂₉ H ₄₆ CoF ₆ N ₆ O ₆ P	C ₂₉ H ₄₆ CoF ₁₂ N ₆ O ₆ Sb ₂	C ₃₃ H ₅₄ CoF ₁₂ N ₆ O ₆ P ₂	C ₄₉ H ₅₄ CoN ₆ O ₆
Crystal system	monoclinic	monoclinic	tetragonal	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	8.2990(7)	17.0024(6)	16.2400(17)	12.0977(10)
<i>b</i> /Å	21.252(2)	14.2413(6)	16.2400(17)	15.5027(13)
<i>c</i> /Å	24.161(2)	20.8020(8)	34.667(3)	24.151(2)
α /°	90	90	90	90
β /°	90.389(3)	96.713(2)	90	93.093(4)
γ /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	4261.1(7)	5002.4(3)	9143(2)	4522.8(7)
<i>Z</i>	4	4	8	4
<i>M_r</i>	829.57	1249.35	979.69	881.91
<i>F</i> ₀₀₀	1725	2508	4056	1860
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.293	1.659	1.423	1.295
μ /mm ⁻¹	0.584	1.496	0.540	0.435
max., min. transmission factors	0.7454, 0.6326	0.7461, 0.6308	0.7461, 0.6879	0.5960, 0.7456
X-radiation, λ /Å	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073
data collect. temperatur./K	100	100	100	100
θ range /°	1.92 to 26.50	1.97 to 28.00	2.13 to 30.00	1.93 to 25.00
index ranges <i>h,k,l</i>	-10 ... 10, -26 ... 26, -30 ... 30	-22 ... 21, -18 ... 18, -27 ... 27	-22 ... 22, -22 ... 22, -48 ... 48	-14 ... 14, -18 ... 18, -28 ... 28
reflections measured	207659	123510	248306	79278
Unique [<i>R_{int}</i>]	8797 [0.1356]	12082 [0.0737]	6683 [0.0770]	7986 [0.1846]
observed [<i>I</i> ≥2 σ (<i>I</i>)]	6843	9704	5473	4929
data / restraints / parameters	8797 / 1 / 502	9704 / 1 / 639	6683 / 0 / 279	7986 / 0 / 570
GooF on <i>F</i> ²	1.062	1.046	1.061	1.019
R indices [<i>F</i> >4 σ (<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0615, 0.1643	0.0410, 0.1000	0.0314, 0.0793	0.0555, 0.1230
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0790, 0.1755	0.0558, 0.1108	0.0436, 0.0836	0.1079, 0.1540
largest residual peaks /e·Å ⁻³	0.81, -0.47	1.15, -0.62	0.47, -0.44	0.49, -0.72

	[L3Co(dbm) ₂]PF ₆	[L3Co(hfacac) ₂]	[L4Co(hfacac) ₂]	[L5Co(hfacac) ₂]
Int. name	mo_2021_ll_sl10_0m	mo_ll421_2_02	mo_ll420_2_02_tw	mo_ll418_02a
CCDC-No.	-	2077274	2077273	2077278
formula	C ₅₅ H ₅₈ CoF ₈ N ₆ O ₆ P	C ₂₉ H ₃₄ CoF ₁₂ N ₆ O ₆	C ₂₉ H ₃₀ CoF ₁₂ N ₆ O ₆	C ₃₃ H ₄₂ CoF ₁₂ N ₆ O ₆
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	14.0661(8)	10.4276(9)	10.6603(5)	12.1410(11)
<i>b</i> /Å	19.8987(10)	12.4464(10)	12.4801(7)	24.098(2)
<i>c</i> /Å	21.6993(13)	28.836(2)	26.6662(14)	14.6355(13)
α /°	90	90	90	90
β /°	103.767(2)	92.775(3)	95.755(2)	97.581(4)
γ /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	5899.1(6)	3738.1(5)	3529.8(3)	4244.5(7)
<i>Z</i>	4	4	1	4
<i>M_r</i>	1140.97	849.55	845.51	905.65
<i>F</i> ₀₀₀	2368	1732	1716	1860
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.285	1.510	1.591	1.417
μ /mm ⁻¹	0.394	0.567	0.600	0.504
max., min. transmission factors	0.6836, 0.7458	0.7461, 0.6433	0.7461, 0.7094	0.7461, 0.6061
X-radiation, λ /Å	Mo-K _{α} 0.71073	Mo-K _{α} 0.71073	Mo-K _{α} 0.71073	Mo-K _{α} 0.71073
data collect. temperatur./K	100	100	100	100
θ range /°	1.88 to 28.84	2.11 to 27.50	2.14 to 28.50	2.20 to 25.00
index ranges <i>h, k, l</i>	-19 ... 19, -26 ... 26, -29 ... 29	-13 ... 13, -15 ... 16, -37 ... 37	-14 ... 13, -16 ... 16, -6 ... 35	-14 ... 14, -28 ... 28, -17 ... 17
reflections measured	245535	76928	8926	107193
Unique [<i>R</i> _{int}]	15358 [0.0909]	8582 [0.0644]	8926 [0.063]	7479 [0.1560]
observed [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	11262	7346	7560	5270
data / restraints / parameters	15358 / 0 / 704	8582 / 1 / 508	8926 / 15 / 550	7479 / 0 / 550
Goof on <i>F</i> ²	1.054	1.268	1.030	1.028
R indices [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0619, 0.1571	0.0877, 0.1927	0.0361, 0.0791	0.0506, 0.1046
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0881, 0.1710	0.0985, 0.1970	0.0477, 0.0867	0.0844, 0.1254
largest residual peaks /e·Å ⁻³	0.71, -0.84	0.80, -0.70	0.79, -0.79	0.63, -0.55

	[L3Co(hfacac) ₂]PF ₆	[L4Co(hfacac) ₂]PF ₆	[L5Co(hfacac) ₂]PF ₆	[L3Co(tfacac) ₂]
Int. name	ll422_0ma	mo_ll_423_0m	mo_ll434_2_04	mo_2021_ll576_3 m
CCDC-No.	2077275	2077276	2077277	2129134
formula	C ₂₉ H ₃₄ F ₁₈ CoN ₆ O ₆ P	C ₂₉ H ₃₀ F ₁₈ CoN ₆ O ₆ P	C ₃₃ H ₄₂ F ₁₈ CoN ₆ O ₆ P	C ₂₉ H ₄₀ CoF ₆ N ₆ O ₆
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	14.224(6)	12.2905(15)	13.129(3)	10.198(2)
<i>b</i> /Å	24.228(12)	14.3294(16)	21.098(5)	12.401(2)
<i>c</i> /Å	13.350(5)	14.3485(16)	16.786(4)	15.174(3)
α /°	90	106.199(5)	90	91.182(5)
β /°	106.25(2)	102.924(5)	91.454(9)	94.393(5)
γ /°	90	107.592(5)	90	95.693(5)
<i>V</i> /Å ³	4417(3)	2178.3(4)	4648(2)	1903.2(6)
<i>Z</i>	4	2	4	2
<i>M_r</i>	994.52	990.47	1050.62	741.60
<i>F</i> ₀₀₀	2008	1080	2136	854
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.496	1.640	1.501	1.442
μ /mm ⁻¹	0.545	0.687	0.522	0.668
max., min. transmission factors	0.7458, 0.4461	0.7459, 0.6837	0.7458, 0.5393	0.6281, 0.7457
X-radiation, λ /Å	Mo- <i>K</i> _α 0.71073	Mo- <i>K</i> _α 0.71073	Mo- <i>K</i> _α 0.71073	Mo- <i>K</i> _α 0.71073
data collect. temperatur./K	100	100	100	100
θ range /°	2.03 to 25.24	1.92 to 29.67	1.93 to 26.00	2.01 to 26.50
index ranges <i>h, k, l</i>	-17 ... 17, -29 ... 29, -16 ... 16	-17 ... 17, -19 ... 19, -19 ... 19	-16 ... 13, -26 ... 26, -20 ... 20	-12 ... 12 -15 ... 15 -19 ... 19
reflections measured	73685	83563	73386	93397
Unique [<i>R</i> _{int}]	8696 [0.1142]	12278 [0.0569]	9024 [0.1425]	7869 [0.1124]
observed [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	6162	10049	5596	5607
data / restraints / parameters	8696 / 0 / 561	12278 / 0 / 583	9024 / 63 / 694	7869 / 87 / 538
GooF on <i>F</i> ²	1.051	1.028	1.038	1.024
R indices [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0763, 0.1921	0.0425, 0.0998	0.0600, 0.1358	0.0548, 0.1249
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1036, 0.2139	0.0566, 0.1074	0.1096, 0.1641	0.0854, 0.1447
largest residual peaks /e·Å ⁻³	1.38, -0.68	1.12, -0.70	0.85, -0.63	0.50, -0.59

	[L3Co(tfacac) ₂]PF ₆	[L5Co(tfacac) ₂]PF ₆	[L3Co(tfacac) ₂](SbF ₆) ₂	[L3Co(Cl ₄ -cat) ₂]
Int. name	mo_2021_11510_0m	mo_202111539_1ma	mo_2021_11530_0ma	mo_11_461_0m
CCDC-No.	2129131	2129132	212933	2176177
formula	C ₂₉ H ₄₀ CoF ₁₂ N ₆ O ₆ P	C ₃₃ H ₄₈ CoF ₁₂ N ₆ O ₆ P	C ₂₉ H ₄₀ CoF ₁₈ N ₆ O ₆ Sb ₂	C ₄₀ H ₃₇ Cl ₈ CoF ₃ N ₆ O ₆
Crystal system	triclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	15.2541(9)	12.3345(9)	17.2962(8)	12.9137(13)
<i>b</i> /Å	15.8445(9)	16.158(2)	15.2111(7)	14.9360(15)
<i>c</i> /Å	18.3421(9)	22.946(2)	16.0054(7)	31.010(3)
α /°	79.008(2)	90	90	90
β /°	68.587(2)	93.214(3)	90	97.933(4)
γ /°	88.089(2)	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	4048.3(4)	4566.1(6)	4210.9(3)	5923.9(10)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>M_r</i>	886.56	942.67	1213.10	1097.28
<i>F</i> ₀₀₀	1900	1944	2380	2228
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.524	1.371	1.913	1.230
μ /mm ⁻¹	0.632	0.505	1.790	0.701
max., min. transmission factors	0.6985, 0.7458	0.6313, 0.7454	0.6454, 0.7456	0.6195, 0.7456
X-radiation, λ /Å	Mo-K α 0.71073	Mo-K α 0.71073	Mo-K α 0.71073	Mo-K α 0.71073
data collect. temperat./K	100	100	100	100
θ range /°	1.95 to 28.74	1.92 to 26.44	2.19 to 27.94	2.10 to 26.00
index ranges <i>h, k, l</i>	-20 ... 20 -21 ... 21 -24 ... 24	-15 ... 15 -20 ... 20 -28 ... 28	-22 ... 22 -20 ... 20 -21 ... 21	-15 ... 15 -18 ... 18 -38 ... 38
reflections measured	262588	98602	100068	192417
Unique [<i>R</i> _{int}]	21012 [0.0559]	9392 [0.0674]	5041 [0.0997]	11644 [0.0897]
observed	17873	7517	3777	9084
[<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]				
data / restraints / parameters	21012 / 0 / 1071	9392 / 151 / 635	5041 / 0 / 287	11644 / 474 / 701
GooF on <i>F</i> ²	1.023	1.059	1.045	1.082
R indices [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	0.0401,	0.0454,	0.0349,	0.0895,
<i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0950	0.1102	0.0805	0.2477
R indices (all data)	0.0499,	0.0607,	0.0567,	0.1083,
<i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1006	0.1188	0.0922	0.2690
largest residual peaks /e·Å ⁻³	1.04, -0.83	0.38, -0.39	0.93, -0.95	0.87, -0.81

	[L4Co(Cl₄-cat)₂]	[L6Co(Cl₄-cat)₂]
Int. name	mo_ll_463_0ma	mo_ll_515_2_0m_a
CCDC-No.	2176178	2176179
formula	C ₃₇ H ₄₂ Cl ₈ CoN ₈ O ₈	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₈ CoN ₆ O ₆
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> /Å	12.4215(9)	31.43(2)
<i>b</i> /Å	14.1736(9)	36.23(3)
<i>c</i> /Å	14.5236(9)	15.953(17)
α /°	90.926(2)	90
β /°	107.842(3)	90
γ /°	114.903(3)	90
<i>V</i> /Å ³	2176.3(3)	18424(3)
<i>Z</i>	2	16
<i>M_r</i>	1069.31	913.13
<i>F</i> ₀₀₀	1094	7408
<i>d_c</i> /Mg·m ⁻³	1.632	1.336
μ /mm ⁻¹	0.947	0.891
max., min. transmission factors	0.6719, 0.7458	0.6160, 0.7458
X-radiation, λ /Å	Mo-K α 0.71073	Mo-K α 0.71073
data collect. temperat./K	100	100
θ range /°	1.99 to 29.17	2.20, 27.50
index ranges <i>h,k,l</i>	-17 ... 17 -19 ... 19 -19 ... 19	-39 ... 39 -45 ... 43 -19 ... 18
reflections measured	46423	34795
Unique [<i>R</i> _{int}]	11678 [0.0464]	8144 [0.0564]
observed [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	9935	7697
data / restraints / parameters	11678 / 0 / 569	8144 / 1 / 468
Goof on <i>F</i> ²	1.038	1.060
R indices [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0351, 0.0811	0.0326, 0.0698
R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0457, 0.0862	0.0397, 0.0729
largest residual peaks /e·Å ⁻³	0.65, -0.38	0.32, -0.21

8 Danksagung

Die letzten Seiten möchte ich gerne nutzen, um mich bei allen Menschen zu bedanken, die mich während der Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater *Hans-Jörg Himmel*, für die Möglichkeit meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Ich bedanke mich für die herzliche Aufnahme in die Gruppe und die fortwährende Unterstützung während der letzten vier Jahre. Der ständige wissenschaftliche Diskurs und deine ruhige sachliche Art, sowie die große akademische Freiheit und das entgegengebrachte Vertrauen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich möchte mich auch für die vielen interessanten Gespräche und die angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis bedanken. Nicht zuletzt danke ich dir für die Möglichkeit, dass ich meine Forschung auf verschiedenen Fachkonferenzen vorstellen durfte und so meinen wissenschaftlichen Horizont vielfach erweitern konnte.

Weiterhin möchte ich *Prof. Dr. Markus Enders* für die Übernahme des Koreferats, sowie das Messen der paramagnetischen NMR-Spektren danken. Ich bedanke mich ebenfalls für die spannenden und lehrreichen fachlichen Diskussionen bezüglich der Auswertung dieser und für deine große fachliche Expertise, sei es in der NMR- oder der ESR-Spektroskopie.

Weiterer großer Dank gilt allen Einrichtungen des ACI und des OCI sowie des KIP. Hier möchte ich besonders *Dr. Andres Fleischmann* für die Hilfe bei Problemen mit dem SQUID und *Rudolph Eitel* für die Bereitstellung des Heliums für die Messungen danken, sowie dem Arbeitskreis Bunz für die Möglichkeit Quantenausbeutebestimmungen durchführen zu können.

Weiterhin möchte ich meinen Forschungspraktikant*innen und Bachelorand*innen *Patrick Maag*, *Eliane Engels*, *Sarah Lembke* und *Simone Holzmann* für ihren Beitrag zu dieser Arbeit und zu meiner Forschung danken.

Dann kommen wir auch schon zum großartigen Arbeitskreis *Grimmel*. Hier möchte ich zunächst allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Himmel und Greb für die schöne Zeit und die vielen lustigen und denkwürdigen außeruniversitären Aktivitäten danken. Die vielen Unternehmungen, seien es Kinobesuche, gemeinsames Kochen, Sommernachmittage im Schwimmbad, Spikeballabende oder die unzähligen FABs (Feierabendbiere), Abgabebiere, Paperbiere, Kristallbiere... haben die letzten vier Jahre

deutlich angenehmer gemacht. Highlights waren ebenfalls die gemeinsamen Skiseminare (auch wenn mein Skifahrtalent nicht das größte ist) und das legendäre Hoktoberfest.

Besonders möchte ich noch dem stetig wachsenden und wechselndem X-Ray-Team bestehend aus *Lizzy, Johanna, Erik, Heiko, Debbie, Anna, Daniel, Jana, Ute* und *Simone S.* für die viele investierte Zeit danken, um meinen teilweise winzigen Kristallen doch noch eine Struktur zu entlocken. Besonders danke ich hier *Lizzy* und *Johanna* die neben der Messzeit auch noch Zeit für das Lösen der vielen Strukturen gefunden haben. Danken möchte ich ebenfalls *Lena* für die Einführung in die traumhafte Welt der SQUID-Experimente und *Sebastian* für die vielen ESR-Messungen. Dein frühes Aufstehen um das Gerät schon vor dem Sonnenaufgang runterzukühlen weiß ich besonders zu schätzen. Ebenfalls vielen Dank an *Marco* für die Hilfe bei den Spektroelektromessungen und bei Problemen mit dem CV.

Danken möchte ich auch *Olaf*, einerseits für die "Hilfe" bei quantenchemischen Fragenstellungen und IT-Problemen und andererseits für deinen, zugegebenermaßen häufig unbeabsichtigten, Humor, der mich sehr oft gut unterhalten hat. Großartig war auch dein mutiger Einsatz gegen die Verschwendung von Orangen beim Kochen des Skiseminaressens.

Vielen Dank außerdem an *Petra, Ute* und *Simone L.* für die Synthese einiger Liganden und euren Einsatz an den verschiedenen Geräten. Besonders danke ich *Ute* für die gemeinsame Betreuung des NMRs (*1986 – †2022), welches wir bis zu seinem verdienten Ende immer irgendwie am Laufen gehalten haben.

Vielen Dank an *Flo* für die Betreuung meines Praktikums damals und deine dauerhafte Unterstützung sowohl wissenschaftlich im Labor als auch materiell (zwei Fahrräder). Außerdem bedanke ich mich für die Kocheempfehlungen bezüglich Rosenkohls und die Versorgung mit Federweißer während der Weinsaison. Auch wenn du an deinem generellen Weingeschmack noch etwas arbeiten kannst. Auch die regelmäßigen Gaming-Abende mit dem GFA-Squad waren immer ein Highlight und werden es auch in Zukunft sein. Vielen Dank auch an *Lucas* für deine unvergleichliche Art, deine Rätselbegeisterung und dafür, dass du mein härtester Geotastic Konkurrent bist, sowie die unterhaltsamen ESC- und Karaoke Abende. Danken möchte ich dir nicht für deinen Musikgeschmack. Auch vielen Dank an *Debbie, Nina* und *Rezi* für die Konzert- und Partyaktionen und die sommerlichen Abende am Neckar. Vielen Dank auch an *Daniel V.* für die Feierabend- und Kaffeepausengespräche und die Organisation des Hoktoberfestes. *Erik* dich beneide ich für

deine lockere Art und danke dir für die lehrreichen Gespräche über Verschwörungstheorien und Skateboarden.

Dann bedanke ich mich natürlich bei meiner Laborpartnerin *Johanna* für die schöne gemeinsame Zeit im Lab 2.09. Für deine freundliche und hilfsbereite Art und die Harmonie im Laboralltag. Vielen Dank auch dafür, dass wenn ich irgendetwas gebraucht oder gesucht habe, du es immer parat hattest. Ohne dich wäre ich während der Praktikumsbetreuung verloren gewesen. Außerdem für deine Geburtstagsfeiern mit Pizza und unseren gemeinsame Konferenzausflug. Vielen Dank auch für dein Friseurtalent durch das meine Haare immer perfekt aussehen. Ohne dich wäre der Laboralltag deutlich langweiliger gewesen.

Vielen Dank auch an *Sebastian* für dein umfangreiches Wissen bezüglich der Bisguanidinchemie und deine nahezu immer gute Laune und Hilfsbereitschaft. Vielen Dank auch für die lustigen Feierabendgespräche, Quizduell-Matches und Squash-Abende. Und natürlich für unseren gemeinsamen Konferenzausflug bei dem ich die ewige Coronaimmunität erlangt habe.

Buenos días *Jean*. Dir danke ich für deine Hilfe bei den vielen IT- und Technikfragen mit denen ich mich in den letzten Jahren auseinandersetzen musste. Außerdem danke ich dir für die vielen Schachpartien die immer ein Höhepunkt eines anstrengenden Arbeitstages waren.

Lena gefühlt kenne ich dich am längsten und vermutlich muss ich dir auch meisten danken. Danke für deine lange Freundschaft und deine immer gute Laune. Danke dafür, dass du bei allen Veranstaltungen immer am Start bist und man sich immer auf dich verlassen kann. Danke auch dafür, dass du mich zum Quidditch gebracht hast und mich regelmäßig daran erinnerst, dass ich aus Norddeutschland komme.

Moin *Marco*! Vor vier Jahren haben wir zusammen die Promotion angefangen und seit dem die Guanidinchemie im AK Himmel hochgehalten. Vielen Dank für die vielen Diskussion über SQUID-Kurven, Broken-Symmetry-Zustände und das heilige Buch des Bertini. Aber auch außerhalb der Uni danke ich dir für die vielen Film und Kinoabende, die Spikeball-Sessions am Neckar und deine mydealz-Angebote. Auch danke ich dir für die "Beschaffung" meiner PS5 und dafür, dass du mir gezeigt hast, dass Boggi Milano meinen Style kopiert hat (Klage ist eingereicht).

Danke auch an *Karen* für die vielen unterhaltsamen und teilweise verstörenden (Arthouse)-Filmabende und die vielen lustigen Gespräche. Bleib so wie du bist! *Laura* dir danke ich für die schöne Zeit und die vielen großartigen Erinnerungen aus den letzten Jahren und für deine Freundschaft. Wir bleiben ein gutes Team! Und danke *Paula*, für die schönen letzten Monate mit viel Eis, Pubquizen und "spannenden" Tatortabenden :)

Einen riesigen Dank auch an meine Freunde im hohen Norden. *Lotti, Janni, Naumann, Simon, Ewen, Flo, Fred, Sören, Yannek, Gerrit, Kilian, Manuel, Oli, Dennis* und *Thomas*. Auf euch kann ich mich immer verlassen und egal wie lange wir uns nicht sehen, mit euch fühlt es sich immer so an wie in den alten Zeiten.

Und danke an die Heidelberger Hellhounds. Ihr seid die Besten!

Der letzte Danke gebührt aber meiner Familie, besonders meinen Eltern *Meike* und *Manfred* und meinem Bruder *Jonas* für eure fortwährende Unterstützung, ohne die diese Arbeit sicher nicht möglich gewesen wäre.

9 Eidesstattliche Versicherung

GESAMTFAKULTÄT FÜR MATHEMATIK, INGENIEUR- UND
NATURWISSENSCHAFTEN

COMBINED FACULTY OF MATHEMATICS, ENGINEERING AND NATURAL
SCIENCES

RUPRECHT-KARLS-
UNIVERSITÄT
HEIDELBERG



Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg / Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined Faculty of Mathematics, Engineering and Natural Sciences at Heidelberg University

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / The thesis I have submitted entitled

.....
.....

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / is my own work.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht. / I have only used the sources indicated and have not made unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or reproduced, the source is always given.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / I have not yet/have already¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.

Titel der Arbeit / Title of the thesis:

Hochschule und Jahr / University and year:

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / Type of examination or degree:

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / I confirm that the declarations made above are correct.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / I am aware of the importance of a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe. / I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that I have not concealed anything.

.....
Ort und Datum / Place and date

.....
Unterschrift / Signature

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung. / Please cross out what is not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the university, the year of presentation and the type of examination or degree.

The German text is legally binding.