



Entwicklung kobaltbasierter Photosensibilisatoren für die Photokatalyse

– Relation zu Anwendungspotenzialen in der Photochemie und
OLED-Technologie

Dissertation

Vorgelegt von

Anabel Miletić

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (**Dr. rer. nat.**)

Universität Paderborn

2025

Promotionskommission

Diese Dissertation wurde von Oktober 2020 bis Oktober 2025 an der Universität Paderborn im Fachbereich Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Bauer angefertigt.

Prof. Dr. Sabine Fechner	Vorsitz
Prof. Dr. Matthias Bauer	Erstgutachter
PD Dr. Hans Egold	Zweitgutachter
Jun. Prof. Nieves Lopez Salas	Drittprüferin

Eidesstattliche Erklärung

Anerkennung der Promotionsordnung

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 31. März 2021 an. Erlassen von der Universität Paderborn aufgrund des § 2 Absatz 4 und des § 67 Absatz 3 des Gesetzes über die Hochschulen des Landes Nordrhein-Westfalen (Hochschulgesetz – HG) vom 16. September 2014 (GV.NRW. S. 547), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 1. Dezember 2020 (GV. NRW. S. 1110).

Paderborn,.....

.....

Anabel Miletic

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe an keiner anderen Stelle eine Eröffnung des Promotionsverfahrens beantragt und die vorliegende Dissertation wurde von keinem anderen Fachbereich bzw. keiner anderen Fakultät zurückgewiesen.

Paderborn,.....

.....

Anabel Miletic

Für meine Familie

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all den Menschen bedanken, die mich während der Entstehung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Matthias Bauer für die Betreuung während der Promotionszeit und für die Möglichkeit, dieses spannende Forschungsprojekt zu bearbeiten.

Ebenso danke ich PD Dr. Hans Egold für seine Unterstützung bei den NMR-Messungen, seine detektivische Akribie und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Übernahme des Drittgutachtens möchte ich mich herzlich bei Jun. Prof. Nieves Lopez Salas bedanken, und Prof. Dr. Sabine Fechner danke ich für ihre Rolle als Prüfungsvorsitzende.

Ein großer Dank geht an die Mitarbeiter:innen der zentralen Analytik:

Dr. Adam Neuba, für die zahlreichen massenspektroskopischen und spektroelektrochemischen Messungen. Ein herzliches Dankeschön an Christiane Gloger, die Hüterin der guten Laune, für ihre wertvolle Unterstützung und ihre Hilfe bei Massenspektren, Elementaranalysen und der Betreuung studentischer Praktika. Ebenso danke ich Frau Karin Stolte für die Durchführung unzähliger NMR-Messungen – vielen Dank für die Geduld und Präzision! Ein herzliches Dankeschön gilt auch Frau Andrea Harbarth für ihre wertvolle Unterstützung in allen Belangen des Labors, sowie Frau Britta Fremerey für ihre unverzichtbare Arbeit hinter den Kulissen und ihre Unterstützung bei bürokratischen Angelegenheiten.

Ein weiterer besonderer Dank gilt Dr. Roland Schoch, für seine kristallographischen Messungen, die Auswertung der Daten und die stets konstruktiven Diskussionen, sei es zu Laborarbeiten oder organisatorischen Fragen. Mein Dank geht auch an Dr. Lorena Fritsch für ihre umfassenden Berechnungen und ihre wertvollen Diskussionen im Rahmen dieser Arbeit, ebenfalls danke ich Dr. David Becker für seine engagierte Unterstützung bei der Herstellung der OLED-Materialien und der Datenauswertung. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Jakob Steube für seine wertvolle Unterstützung und die konstruktive Kritik, die in wesentlichem Maße zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen hat. Steffen Scherp danke ich für seine praktischen Arbeiten im Labor im Rahmen einiger SHK-Stellen, der damit einen wichtigen Beitrag zur Realisierung dieses Projekts geleistet hat.

Vielen Dank an alle Korrektoren dieser Arbeit für ihre wertvolle Unterstützung und die erhellenden Anregungen: Dr. Tanja Hirschhausen, Dr. Linda Kothe, Dr. Sebastian Peschtrich, Pia Rehsies, Lennart Schmitz, Anke Schoch, Dr. Roland Schoch und Dr. Jakob Steube.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meine Kolleg:innen und Wegbegleiter:innen: Giovanni Garcia Saboia de Albuquerque, Frédéric Bernhard, Zofia Borowska, Nicole Dickmann, Dr. Philipp Dierks, Nils Düsterhues, Dr. Felix Fischer, Dr. Lorena Fritsch, Maximilian Henning, Dr. Tanja Hirschhausen, Dr. Marina Huber-Gedert, Athul Krishna, Jannik Löseke, Franziska Lux, Dr. Patrick Müller, Dr. Michał Nowakowski, Pia Rehsies, Lennart Schmitz, Dr. Steffen Schlicher, Anke Schoch, Dr. Roland Schoch, Dr. Jakob Steube, Simón Torres Gonzales, Güldeniz Tonbul und Dr. Yannik Vukadinovic. Ihr habt diese Zeit nicht nur bereichert, sondern unvergesslich gemacht. Ohne euch wären die Arbeit und die Pausen zwischendurch nur

halb so schön gewesen. Besonders danke ich meinen Laborkolleg: innen: Giovanni Garcia Saboia de Albuquerque, Frédéric Bernhard, Nils Düsterhues, Anke Schoch, Franziska Lux, Lennart Schmitz, Pia Rehsis und Dr. Tanja Hirschhausen, mit denen ich das Privileg hatte, das Labor zu teilen.

Außerdem möchte ich meinen Freunden danken, die mich während meines Studiums und meiner Promotion begleitet haben. Eure Unterstützung und die gemeinsamen Erlebnisse – sei es bei den „Spaltdienstagen“, Bachelorabenden, Mal-, Koch- oder Spieleabenden – haben mir viel Kraft und Freude geschenkt.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Freund:innen außerhalb der Uni, die immer für mich da waren und mir in schwierigen Momenten Mut gemacht haben.

Den größten Dank jedoch möchte ich meiner Familie aussprechen. Euer Rückhalt, euer Zuspruch und eure Unterstützung haben es mir ermöglicht, auch die herausfordernden Phasen dieser Promotion zu meistern. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Vielen Dank an alle, die mich auf diesem Weg begleitet haben!

“Once you have met someone, you never really forget them”

Hayao Miyazaki

Abstract

The depletion of fossil fuels and the requirement to reduce CO₂ emissions has led to a significant increase in interest in renewable energy sources. Solar energy is considered a promising source as it is inexhaustible and environmentally friendly. Photocatalytic systems are able to use the energy from sunlight to drive chemical reactions. In detail, photosensitizers, often metal complexes, are excited by irradiation and will then transfer electrons to catalysts. A key example is the photoreduction of water to produce protons. However, metal complexes are not only relevant for catalysis, but also in optoelectronics, for example in OLEDs, where they are used as materials for the hole transporting layer (HTL). While organic materials have dominated, the need for improved stability shifting research toward the development of new metal-based systems, particularly more sustainable alternatives involving 3d metals. Co^{+III} complexes show promising potential in terms of their redox properties in OLEDs. Despite the promising photophysical properties of Co^{+III} photosensitizers compared to Fe^{+II}, they have been researched little so far, which makes them particularly interesting for future photoredox applications.

In this work, **BIP^{NMe2}** (**BIP^{NMe2}** = 3,3'-(4-(dimethylamino)pyridine-2,6-diyl)bis(1-methylimidazole-3-ium)) ligands were used to generate a rigid coordination environment in [Co(**BIP^{NMe2}**)₂](PF₆)₃. Here, imidazole groups acted as σ -donors, while pyrazole was replaced by pyridine. Additionally, 1-phenyl-1*H*-pyrazole (ppz) was explored as an alternative bidentate ligand in Co^{+III} complexes. The combination of σ -donating phenyl group and π -accepting pyrazole moiety led to a good variation of the electronic effects on the metal. A series of [Co^{+III}(Rppz)₃] complexes with different substituents (R = *p*-Ph, *p*-CF₃, *p*-F, *p*-OMe, *p*-OEt, *p*-tBu, *m*-tBu, *m*-OMe, *m*-F, (CF₃)₂) in *para*-, *ortho*- or *meta*-position were synthesized, whereby only the thermodynamically more stable *facial* or *meridional* isomers were isolated

Spectroscopic data showed Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) transitions, but due to a low-lying Metal-Centered (MC) state, the MLCT state was rapidly deactivated, confirmed by density-functional theory data (DFT). OLED tests with selected complexes [Co^{+III}(Rppz)₃] (R = *p*-OEt, *p*-CF₃, *p*-Ph) revealed an increased luminance for R = Ph, presumably due to π -expansion or electron-donating effects.

The resulting structures were characterized using single-crystal X-ray diffraction, cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry, UV/Vis and fluorescence spectroscopy and TD-DFT calculations. OLED performance was assessed via voltage-current measurements, brightness-voltage curves, and emission analysis. This study contributes to the understanding of Co^{+III} complexes as alternative photosensitizers and their potential for sustainable OLED applications, offering a viable pathway toward replacing rare and costly metals in optoelectronics.

Kurzzusammenfassung

Die Knappheit fossiler Brennstoffe und die Notwendigkeit zur Reduktion von CO₂-Emissionen haben das Interesse an erneuerbaren Energien deutlich gesteigert. Solarenergie gilt dabei als vielversprechende Quelle, da sie unerschöpflich und umweltfreundlich ist. In photokatalytischen Systemen dient sie zur Anregung von Photosensibilisatoren, meist Metallkomplexe, die Elektronen auf Katalysatoren übertragen. Ein zentrales Beispiel ist die Photoreduktion von Wasser zur Protonenproduktion. Metallkomplexe sind jedoch nicht nur für die Katalyse relevant, sondern auch in der Optoelektronik, etwa in OLEDs, wo sie als Materialien der Lochtransport-Schicht (engl.: hole transporting layer, HTL) eingesetzt werden. Während organische Materialien dominieren, verlagert der Bedarf an verbesserter Stabilität die Forschung in Richtung der Entwicklung neuer metallbasierter Systeme, insbesondere nachhaltigerer Alternativen unter Einbeziehung von 3d-Metallen. Co^{+III}-Komplexe zeigen dabei ein vielversprechendes Potenzial hinsichtlich ihrer Redoxeigenschaften in OLEDs. Trotz der vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften von Co^{+III}-Photosensibilisatoren im Vergleich zu Fe^{+II} wurden diese bislang wenig erforscht - was sie für zukünftige Photoredoxanwendungen besonders interessant macht.

In dieser Arbeit wurden tridentate **BIP^{NMe2}** (**BIP^{NMe2}** = 3,3'-(4-(dimethylamino)pyridin-2,6-diyl)bis(1-methylimidazol-3-ium)) Liganden verwendet, um in **[Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₃** eine rigide Koordinationsumgebung zu erzeugen. Hierbei wirkten Imidazolgruppen als σ-Donoren, während Pyrazol durch Pyridin ersetzt wurde. Ergänzend wurde 1-Phenyl-1*H*-pyrazol (ppz) als bidentater Ligand in Co^{+III}-Komplexen eingesetzt. Die Kombination aus σ-donierender Phenylgruppe und π-akzeptierender Pyrazoleinheit führte zu einer guten Variation der elektronischen Effekte auf das Metall. Außerdem wurde eine Serie von **[Co^{+III}(Rppz)₃]**-Komplexen mit unterschiedlichen Substituenten (**R** = *p*-Ph, *p*-CF₃, *p*-F, *p*-OMe, *p*-OEt, *p*-tBu, *m*-tBu, *m*-OMe, *m*-F, (CF₃)₂) in *para*-, *ortho*- oder *meta*-Position synthetisiert, wobei ausschließlich die thermodynamisch stabileren *facialen*- oder *meridionalen*-Isomere isoliert wurden.

Spektroskopische Untersuchungen zeigten charakteristische MLCT-Übergänge, die jedoch rasch durch niedrig liegende MC-Zustände deaktiviert wurden, wie TD-DFT-Berechnungen bestätigten. OLED-Tests mit ausgewählten Komplexen **[Co^{+III}(Rppz)₃]** (**R** = *p*-OEt, *p*-CF₃, *p*-Ph) ergaben für **R** = *p*-Ph eine erhöhte Leuchtdichte, vermutlich durch π-Expansion oder elektronische Wechselwirkungen.

Die strukturelle und elektronische Charakterisierung erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie, Spektroelektrochemie, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie, sowie TD-DFT-Berechnungen. Die OLED-Performance wurde durch Spannungs-Strom-Messungen, Helligkeit-Spannungs-Kurven und Emissionsanalysen bewertet. Diese Studie liefert neue Erkenntnisse zu Co^{+III}-Komplexen als nachhaltige Photosensibilisatoren und deren Potenzial als Ersatz für seltene Metalle in der Optoelektronik.

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission	I
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagungen	XI
Abstract	XVII
Kurzzusammenfassung	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XXVII
1 Einleitung	- 1 -
1.1 Motivation	- 1 -
1.2 Wasserstoffproduktion	- 6 -
1.3 Homogene Photokatalytische Wasserspaltung	- 10 -
1.4 Photophysikalische Eigenschaften von d ⁶ -Metallen als PS	- 12 -
1.5 Methoden zur Verlängerung der Lebenszeit	- 13 -
1.5.1 Erhöhung der Oktaedersymmetrie	- 14 -
1.5.2 σ-Donor-Liganden	- 15 -
1.5.3 Cyclometallierende Liganden	- 16 -
1.6 Photosensibilisatoren - Heutiger Stand	- 17 -
1.7 Co-Katalysatoren	- 20 -
1.8 Organische Leuchtdioden (OLED)	- 22 -
2 Motivation	- 25 -
3 Synthese eines tridentaten Komplexes	- 27 -
3.1 Synthese eines C [^] N [^] C-Liganden	- 27 -
3.2 Komplexsynthese von [Co(BIP ^{NMe2}) ₂](PF ₆) ₃	- 28 -
4 Charakterisierung des tridentaten Systems	- 29 -
5 Synthese bidentater Systeme	- 32 -
5.1 Syntheseplan von N-Arylpyrazolen	- 32 -
5.2 Komplexsynthese	- 37 -
5.2.1 Syntheseplan	- 37 -
5.2.2 Synthese des [Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃]-Komplexes	- 40 -
5.2.3 Synthese des [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂]-Komplexes	- 44 -
6 Charakterisierung der bidentaten Komplexe	- 51 -

6.1 Einkristallstrukturanalyse & Isomerieberechnungen.....	- 51 -
6.2 Elektrochemie.....	- 58 -
6.2.1 Cyclovoltammetrie	- 58 -
6.2.2 Spektroelektrochemie	- 63 -
6.3 UV/Vis.....	- 68 -
6.4 NMR-Untersuchungen	- 75 -
6.4.1 Methoden und Vorgehensweise	- 75 -
7 Anwendungen	- 84 -
7.1 Photokatalytische Untersuchungen	- 84 -
7.2 OLED	- 88 -
7.2.1 Herstellungsprozess	- 88 -
7.2.2 Charakterisierung	- 90 -
8 Ausblick	- 96 -
8.1 Zusammenfassung	- 96 -
9 Experimenteller Teil	- 99 -
9.1 Allgemeine Information	- 99 -
9.2 Analyse- und Spektroskopische Methoden.....	- 99 -
9.2.1 Säulenchromatographie	- 99 -
9.2.2 Magnetische Kernresonanzspektroskopie.....	- 99 -
9.2.3 Massenspektrometrie	- 100 -
9.2.4 Cyclovoltammetrie	- 100 -
9.2.5 Spektroelektrochemie	- 100 -
9.2.6 UV/Vis-Spektroskopie.....	- 100 -
9.2.7 Lumineszenzspektroskopie.....	- 100 -
9.2.8 Einkristall-Röntgenanalyse.....	- 101 -
9.2.9 OLED-Vorbereitung	- 101 -
9.3 Theoretische Rechnungen.....	- 101 -
9.4 Synthese	- 102 -
9.4.1 Liganden Synthese.....	- 102 -
9.4.2 Komplex Synthese.....	- 112 -
10 Literatur.....	- 121 -
Abbildungsverzeichnis	- 127 -

Schemaverzeichnis	- 137 -
Tabellenverzeichnis	- 138 -
Veröffentlichungen und Synchrotonbesuche	- 140 -
Anhang.....	- 142 -

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildungen
AEM	Anionenaustauschermembranen (Anionen-Exchange-Membran)
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
AWE	Alkalische Wasserelektrolyse (Alkaline Water Electrolysis)
BBIm	Pyridin-2,6-diyl und 1-methyl-benzimidazol-2-yliden
BIM	(Pyridin-2,6-diyl)bis(1-methyl-imidazol-2yliden)
BIP	Bisimidazolpyridin
bpy	Bipyridin
btz	3,3'-Dimethyl-1,1'-bis(p-tolyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-yliden)
Bzgl.	Bezüglich
ca.	Circa
CCS	CO ₂ -Abscheidung und-Speicherung (Carbon Capture and Storage)
Co	Kobalt
COSY	Korrelationsspektroskopie (Correlation spectroscopy)
D	Deuterium
dccp	2,6-Bis(2-carboxylpyridinyl)pyridin
DCM	Dichlormethan
ddpd	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin
DEPT	Verzerrungsfreie Verstärkung durch Polarisations-transfer (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
dgpy	2,6-Diguanidylpyridin
dgpz	2,6-Diguanidylpyrazin
DMF	Dimethylformamid
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DPPEO	1,2-bis(diphenylphosphino)ethanmonoxid
DPPEO ₂	1,2-bis(diphenylphosphino)ethandioxid
DPVBi	4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-diphenyl
EBB	Elektronenblockierende Barriere (Electron Blocking Barrier)
EDG	Elektronen schiebende Gruppe (Electron-Donating-Group)
e _g	Zweifach entartete Orbitale

EL	Elektrolumineszenz
EMoCS	Elektrochemisches molekulares Katalysator-Screening (Electrochemical Molecular Catalyst Screening)
Engl.	Englisch
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	et alia
ETL	Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer)
EtMgBr	Ethylmagnesiumbromid
EWG	Elektronen ziehende Gruppen (Electron-Withdrawing-Group)
<i>fac</i>	Facial
fs	Femtosekunden
g	Gramm
Gl.	Gleichung
GZ	Grundzustand
HBB	Lochblockbarriere (Hole-Blocking Barrier)
HIL	Loch Injektionsschicht (Hole Injection Layer)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Höchstbesetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HTL	Lochtransportschicht (Hole Transport Layer)
IEA	Internationale Energieagentur (International Energy Agency)
ILCT	Intraligand Charge Transfer
INEPT	Durch Polarisations-transfer verstärkte unempfindliche Kerne (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)
InGaN	Indiumgalliumnitrid
IPCC	Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IRENA	Internationale Agentur für erneuerbare Energien (International Renewable Energy Agency)
IrPPy	Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)
Irrev.	Irreversibel
ⁱ PrMgBr	Isopropylmagnesiumbromid
K	Kelvin
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KPF ₆	Kaliumhexafluorophosphat
KTE	Kinetischer Trans Effekt (Kinetic Trans Effect)

LC	Ligandenzentriert (Ligand Centered)
L ^{CNC}	3,6-Di-tertbutyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9-carbazolid
LED	Leuchtdiode (Light-Emitting Diode)
LMCT	Ligand zu Metall Charge Transfer (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer)
LUMO	Niedrigstbesetztes Molekülorbital (Lowest Occupied Molecular Orbital)
μs	Mikrosekunden
M	Molar
M/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MC	Metallzentriert (Metal-Centered)
MECP	Minimum-Energie-Kreuzungspunkt (Minimum-Energy Crossing Point)
MeOH	Methanol
<i>mer</i>	Meridional
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
MLCT	Metall zu Ligand Charge Transfer (Metal-to-Ligand-Charge-Transfer)
mol/L	Mol pro Liter
MPLC	Medium-performance liquid chromatography (Mittelleistungs-Flüssigkeitschromatographie)
N [^] N [^] C	6-phenyl-2,2'-bipyridin
N [^] N [^] N	Terpyridin
n-dotiert	Negativ-dotiert
NHC	N-Heterocyclische Carbene
nm	Nanometer
NMR	Magnetische Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Nuklearer Overhauser-Effekt (Nuclear Overhauser Effect)
NOESY	Nukleare Overhauser-Verstärkung und Austausch-Spektroskopie (Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy)
OLED	Organische Leuchtdiode (Organic Light-Emitting Diode)
OR	Opferreagenz
p-dotiert	Positiv-dotiert
Pdmmi	2,6-Bis(1-methylimidazolyliden)pyridin
PEM	Polymerelektrolytmembran
PhB(MeIm) ₃	Tris(3-methylimidazolin-2-yliden)(phenyl)borat
ppm	Parts Per Million
ppz	Phenylpyrazol

PS	Photosensibilisator
PS ⁻	Elektrisch reduzierter Photosensibilisator
PS [*]	Angeregter Photosensibilisator
Py	Pyridin
Rev.	Reversibel
RT	Raumtemperatur
SAS	Artenassoziierte Spektren (Species Associated Spectra)
SDG7	Ziel für nachhaltige Entwicklung 7 (Sustainable Development Goal 7)
S.	Seite
SOEC	Festoxid-Elektrolysezelle (solid oxide electrolyzer cell)
STE	Struktureller Trans Effekt (Structural Trans Effect)
t _{2g}	Dreifach entartete Orbitale
TD-DFT	Zeitabhängige-Dichtefunktionaltheorie (Time-Dependent-Density-Functional Theory)
TEOA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TON	Katalytische Produktivität (Turnover Number)
TPD	Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin
tpy	Terpyridin
UNFCCC	Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (United Nations Framework Convention on Climate Change)
UV/Vis	Ultraviolett-sichtbar (Ultraviolet-Visible)
V	Volt
vgl.	Vergleich
WGR	Wassergas-Shift-Reaktion
WRK	Wasserreduktionskatalysator

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der Kilimanjaro in Ostafrika, bekannt für seine markante Erscheinung und seinen Status als höchster Berg des Kontinents, illustriert eindrücklich die Auswirkungen des Klimawandels auf Gletscherregionen. Mit der größten Gletscherfläche der Region hat der Berg im Verlauf des vergangenen Jahrhunderts einen dramatischen Rückgang seiner Gletscherfläche erfahren, wie in **Abbildung 1** dargestellt.^[1] Während die Fläche im Jahr 1912 noch 11.4 km² betrug, reduzierte sie sich bis 2021 auf lediglich 0.98 km². Einige Gletscher sind inzwischen vollständig verschwunden, und aus den Veränderungen lässt sich eine durchschnittliche Rückgangsrate von $-7.81 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ pro Jahr ableiten.^[2,3]

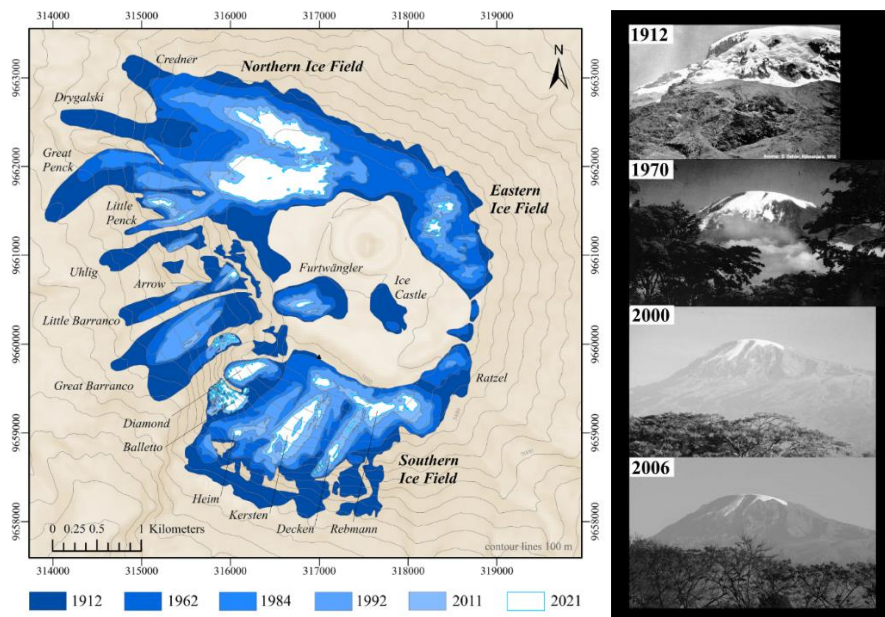


Abbildung 1: Gletscher Rückgang des Kilimanjaro zwischen 1912 und 2021 (links). Bildaufnahmen von 1912 bis 2006 (rechts).^[2,3]

Der Rückgang der Gletscherfläche am Kilimanjaro ist nicht nur ein lokales Phänomen, sondern steht stellvertretend für eine globale Entwicklung, die auch den Anstieg des Meeresspiegels maßgeblich beeinflusst (**Abbildung 2** (engl.: „global sea level“)). Dieser Anstieg wird weltweit durch die Schmelze von Gletschern und Eisschichten sowie durch die thermische Expansion des Wassers verursacht, siehe **Abbildung 2** (engl.: „added water (mostly meltwater)“ + „thermal expansion“).^[4,5]

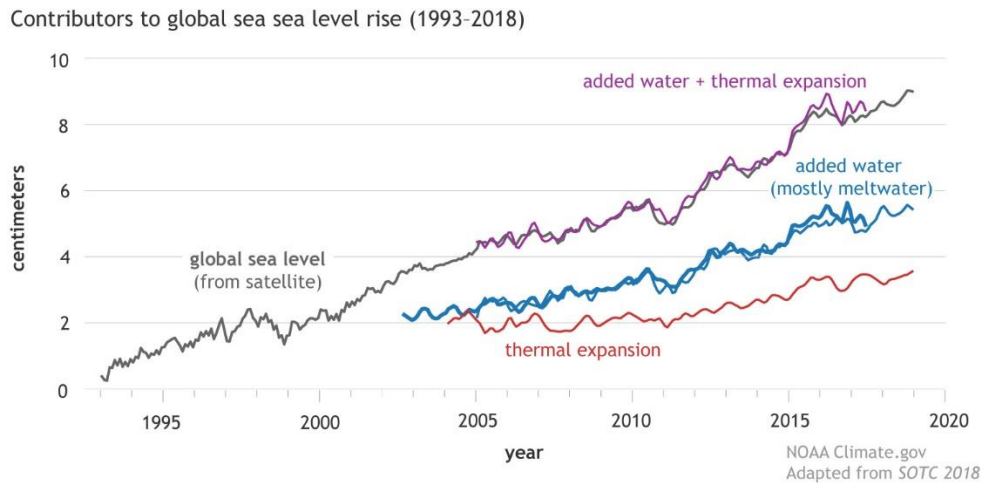


Abbildung 2: Steigender Meeresspiegel (grau) (engl.: „global sea level“) zusammengesetzt aus der thermischen Expansion (rot) und schmelzenden Gletschern (blau) (engl.: „added water (mostly meltwater)“ + „thermal expansion“).^[5]

Seit Beginn der systematischen Aufzeichnungen im Jahr 1993 zeigt sich ein klarer Trend, der durch den Beitrag von Schmelzwasser aus Regionen wie dem Kilimanjaro, der Antarktis und Grönland verstärkt wird.^[5,6]

Die kontinuierliche Erhöhung des Meeresspiegels birgt gravierende Risiken. Küstennahe Gebiete sind zunehmend von Überschwemmungen bedroht, was nicht nur die Infrastruktur, sondern auch die Industrie und den Arbeitssektor erheblich beeinträchtigen kann. Zudem führt der steigende Wasserspiegel zu einer Intensivierung von Naturkatastrophen wie Tornados und Überschwemmungen, was die Belastung von Mensch und Natur weiter verschärft.^[4,5]

Diese Entwicklungen verdeutlichen die weitreichenden Konsequenzen des Klimawandels. Der Zwischenstaatliche Ausschuss für Klimaänderungen (engl.: Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) hebt hervor, dass die Auswirkungen bereits heute deutlich spürbar sind. Dazu zählen zusammengefasst für den Naturschutz: Zunahme der globalen Durchschnittstemperatur, das Schmelzen der Polarkappen, der Anstieg des Meeresspiegels, die Ausbreitung von Wüsten sowie die Häufung von Extremwetterereignissen, auch in Europa.^[7]

Die Ursachen dieser Entwicklungen liegen in der globalen Erwärmung, die seit der vorindustriellen Zeit (1750–1850) durch menschliche Aktivitäten erheblich beschleunigt wurden.^[8] In Relation zu dieser Periode hat sich die durchschnittliche Erdtemperatur bereits um 1.17 °C erhöht, mit einem konstanten Temperaturanstieg von 0.20 °C pro Jahrzehnt seit 1982.^[9,10] Dieser Anstieg wird durch den Treibhauseffekt verstärkt – einen natürlichen Prozess, bei dem Sonnenenergie in der Atmosphäre absorbiert und teilweise zur Erdoberfläche zurückreflektiert wird. Ohne diesen Effekt würde die durchschnittliche Erdtemperatur bei -19 °C liegen.^[10]

Durch die steigende Konzentration von Treibhausgasen, ausgelöst durch Urbanisierung und das Wachstum der globalen Wirtschaft, wird dieser Effekt jedoch intensiviert. Laut des Pariser Abkommens von 2015, das im Rahmen der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (engl.: „United Nations Framework Convention on Climate Change“, UNFCCC) geschlossen wurde, soll die globale Erwärmung auf maximal

1.5 °C bzw. 2 °C begrenzt werden. Trotzdem verschärfen die wachsende Weltbevölkerung, die derzeit 8.1 Milliarden Menschen umfasst, und der steigende Energiebedarf die Situation weiter.^[10]

Die Daten zum Temperaturverlauf von 1880 bis 2024 in **Abbildung 3** unterstreichen diesen Trend mit einem nahezu linearen Anstieg, der sich insbesondere im Zeitraum von 1965 bis 2024 deutlich zeigt.^[11] Da der Großteil der globalen Energieversorgung weiterhin auf fossilen Brennstoffen basiert, steigt die Konzentration von Treibhausgasen weiter an. Der Treibhauseffekt, der ursprünglich für eine stabile Erdtemperatur sorgte, wird dadurch erheblich verstärkt, was zu einer noch schnelleren Erderwärmung führt.^[10]

Diese Entwicklungen verdeutlichen die dringende Notwendigkeit globaler Maßnahmen, um den Klimawandel einzudämmen und seine negativen Folgen für Umwelt, Wirtschaft und Gesellschaft zu begrenzen.

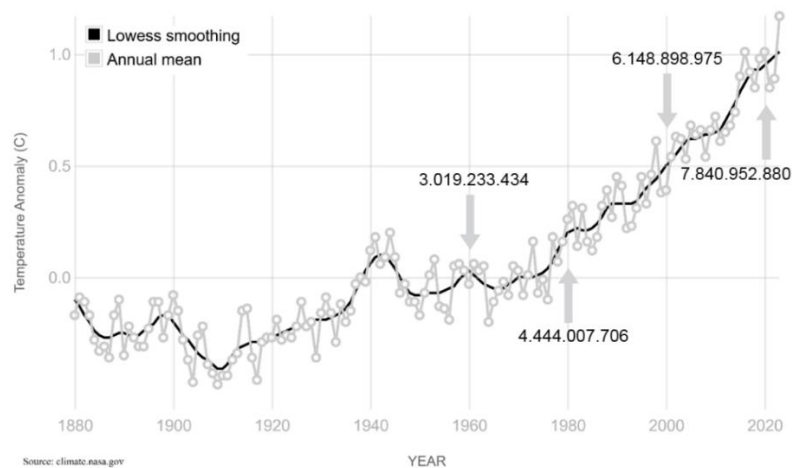
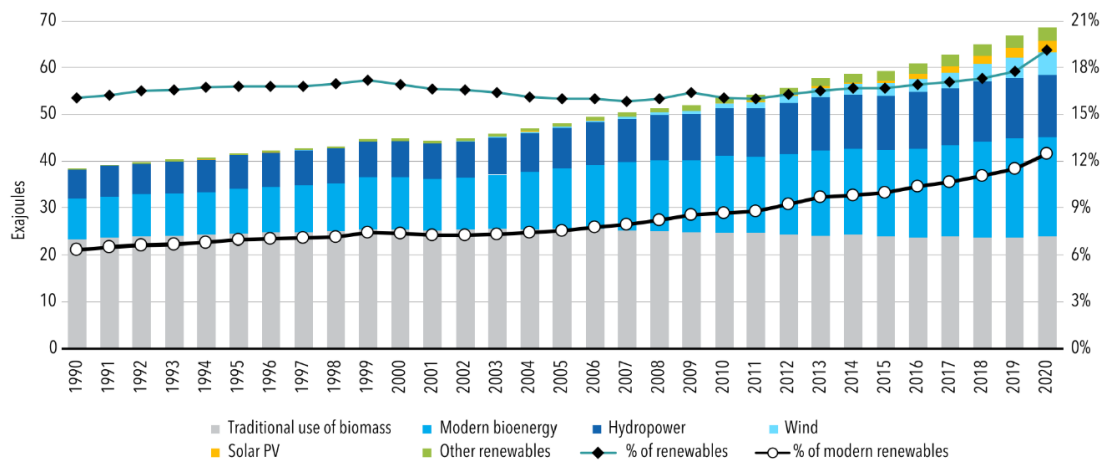


Abbildung 3: Die nachfolgende Abbildung zeigt die Temperaturänderung auf der Erde zwischen den Jahren 1880 und 2020. Dabei werden die jeweiligen Jahresmittelwerte in grau dargestellt, während die zugehörigen Fits in schwarz zu sehen sind. Die entsprechenden Bevölkerungszahlen sind jeweils mit einem Pfeil am Graphen gekennzeichnet (1960, 1980, 2000 und 2020).^[4,6,9] Die grafische Darstellung weicht in einigen Elementen von der Originalvorlage ab.

Vor diesem Hintergrund wird weltweit mit Nachdruck nach Alternativen gesucht, um den steigenden Energiebedarf mit geringeren Emissionsausstoß zu decken.

Hierfür wurde im Jahr 2015 das SDG 7 („Sustainable Development Goal 7“) als Teil des Pariser Abkommens verabschiedet, dessen Fortschritt im Energy Progress Report 2023 analysiert wurde.^[10] Der Bericht, der von Organisationen wie der Internationalen Energieagentur (engl.: „International Energy Agency, IEA“) und der Internationalen Organisation für erneuerbare Energien (engl.: „International Renewable Energy Agency“, IRENA) erstellt wurde, bewertet die globalen Entwicklungen hin zu nachhaltiger und bezahlbarer Energie. In den vorliegenden Reporten wurde eine Minimalanforderung an erneuerbaren Energien formuliert, mittels derer eine signifikante Reduktion der Treibhausgase gewährleistet werden soll. Derzeit beträgt der Anteil dieser Energiequellen: 19.1 % (vgl. **Abbildung 4**), wobei der Anstieg um etwa 1 % pro Jahr zu gering ist, um die Temperaturbeschränkung des Pariser Abkommens einzuhalten.^[10]

Dementsprechend wäre bis 2030 ein Anstieg an erneuerbarer Energien auf etwa 33-38 % erforderlich.^[10,12] Allerdings basiert die Energieversorgung (**Abbildung 4**) gegenwärtig überwiegend auf traditioneller Biomasse, wie der Verbrennung von Holz (7 %), während moderne Bioenergie, etwa aus pflanzlichen Reststoffen aus Land- und Forstwirtschaft, lediglich 6 % ausmacht. Wasserkraft trägt etwa 4 % bei, Windenergie rund 2 %, und Solarenergie sowie andere erneuerbare Quellen jeweils weniger als 1 %.^[10]



Source: IEA (2022c), UNSD (2022).

Abbildung 4: Anteil Erneuerbare Energien(=traditionelle Biomasse (grün), Bioenergie (blau), Wasserkraft (dunkelblau), Wind (hellblau), Solar Photovoltaik (orange) und andere erneuerbare Energien) von 1990-2020.^[10]

Der geringe Anteil erneuerbarer Energien an der globalen Energieversorgung unterstreicht die Dringlichkeit eines entschlossenen Wandels hin zu nachhaltigen und klimafreundlichen Energiequellen. Eine vielversprechende Alternative stellt die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger dar. Aufgrund seiner Atoxizität bietet Wasserstoff eine umweltfreundliche Option (**Tabelle 1**), da seine Verbrennung ausschließlich Wasser erzeugt. Mit einem Brennwert von 143 MJ/kg übertrifft Wasserstoff konventionelle Kraftstoffe wie Benzin (46.4 MJ/kg) und Diesel (45.4 MJ/kg) signifikant.^[13–15] Im Rahmen des Transports kann eine Überführung in den flüssigen Aggregatzustand mittels Kühlung erfolgen, wodurch ein Volumen eingenommen wird, das 700-mal kleiner ist als im Gaszustand. Allerdings ist der Energieaufwand für die Überführung von gasförmigem Wasserstoff in den flüssigen Aggregatzustand relativ hoch, da die Dichte von gasförmigem Wasserstoff mit 0.089 kg/l vergleichsweise gering ist. Dennoch ist die Volumenenergiedichte im Vergleich zu den konventionellen Kraftstoffen (34.2-34.6 MJ/l) deutlich geringer (5.6 MJ/l) und erschwert den Umgang, da der Einsatz bei tiefen Temperaturen oder hohen Drücken erfolgt^[13,14,16]

Außerdem wird die Eignung von Wasserstoff als Kraftstoff anhand von physikalisch-chemischen Parametern wie dem Flammpunkt und der Oktanzahl bewertet. Der Flammpunkt definiert die niedrigste Temperatur, bei der ein brennbares Gas in Kontakt mit einer Zündquelle eine Flamme bildet. Bei Wasserstoff liegt dieser bei -231 °C , was eine hohe Entzündlichkeit unterstreicht. Gleichzeitig weist Wasserstoff mit einer Oktanzahl von über 130 eine herausragende Klopfestigkeit auf, die das Risiko von Selbstentzündungen minimiert und seine Effizienz als Energieträger in Verbrennungsmotoren verbessert. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass explosionsfähige Gemische mit O_2 gebildet werden.^[13,15,17]

Tabelle 1: Vergleich von Wasserstoff H₂, Diesel und Benzin in Bezug auf die Toxizität, Dichte, Flammpunkt, Brennwert-Energie und der Oktanzahl.

	Wasserstoff H₂	Kohlenwasserstoffe (Diesel)	Kohlenwasserstoffe (Benzin)
Toxizität	Nein	Ja	Ja
Dichte	Gas: 0.089 g/l; Flüssig: 0.97 g/ cm ³	0.82-0.85 kg/ l	0.72-0.77 kg/ l
Flammpunkt [°C]	-231	62	-45
Brennwert- Energie [MJ/l]	Flüssig: 10.1 komprimiert bei 700 bar: 5.6 atm: 0.0107	34.6	34.2
Oktanzahl	>130	30	87

1.2 Wasserstoffproduktion

Die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger eröffnet, wie bereits dargelegt, vielversprechende Perspektiven für eine nachhaltige und zukunftsorientierte Energieversorgung. Im wissenschaftlichen Diskurs werden dessen Produktionsmethoden spezifische Farbcodierungen zugeordnet, um deren jeweiligen Beitrag zu Treibhausgasemissionen präzise zu charakterisieren. Der Herstellungsprozess von Wasserstoff lässt sich in vier zentrale Phasen gliedern (**Abbildung 5**).^[18]

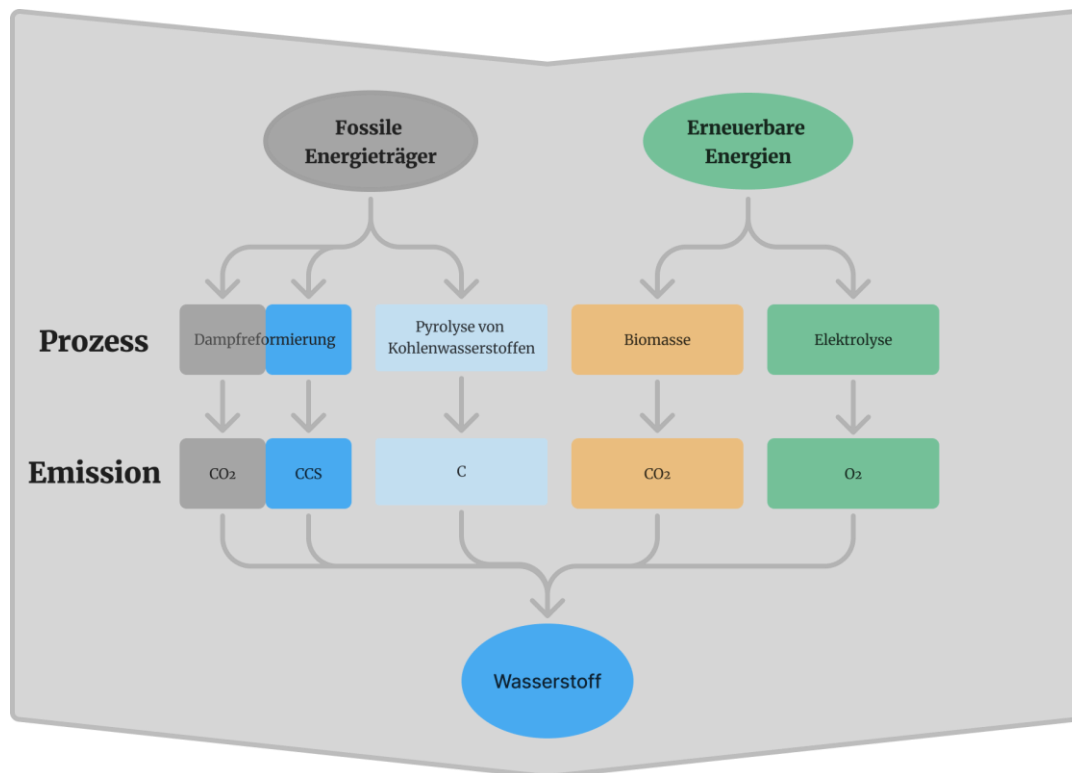


Abbildung 5: Wasserstoff Produktion eingeteilt in die Dampfreformierung (grau), Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid (CO₂) (engl.: Carbon Capture and Storage, CCS) (blau), Biomasse (orange) und Elektrolyse (grün).^[18]

Zu den meistangewandten Verfahren der Wasserstoffherstellung zählt die Gewinnung aus Erdgas über eine Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen. Dabei wird aus Methan oder Gasmischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe CO und H₂ gebildet. Der Prozess selbst ist mit einer Enthalpie von 206.2 kJ/mol stark endotherm. In der Folge resultiert eine Reaktionstemperatur von 700 - 1000 °C sowie ein Druck von 3 - 25 bar, unter denen die Reaktion mit einem Co-Ni-Katalysator begünstigt wird (**Gl. 1**).^[19,20]



Im Rahmen der Wassergas-Shift-Reaktion (WGR) erfolgt eine weitere Umsetzung des entstehenden Kohlenstoffmonoxids (**Gl. 2**), wodurch eine Erhöhung der Wasserstoff-Ausbeute erzielt wird.^[19,20]



Eine deutliche Reduktion der Kohlenstoffdioxid-Emissionen kann durch die Lagerung in geologischen Reservoirs erzielt werden, wobei die Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid (engl.: Carbon Capture and Storage, CCS) zum Einsatz kommt.

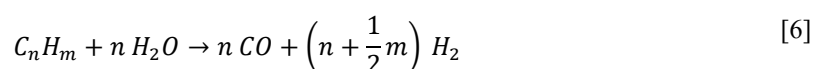
Die Dampfreformierung wird in der Kategorie „*Grau*“ klassifiziert, da bei diesem Prozess eine signifikante Menge an CO₂ emittiert wird. Die Anwendung der CCS-Technologie führt jedoch zu einer Einstufung in die Kategorie „*Blau*“.^[19]

Eine weitere Möglichkeit ist die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, wobei diese thermisch zu Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt werden (**Gl. 3**). Im Falle der Verwendung langkettiger Moleküle C_nH_m ist eine zweistufige Pyrolyse erforderlich, wobei Temperaturen von über 350 °C notwendig sind. Im ersten Schritt erfolgt eine Hydrogasifizierung zu Methan (**Gl. 4**), gefolgt von einem Cracken von Methan (**Gl. 5**).^[19]



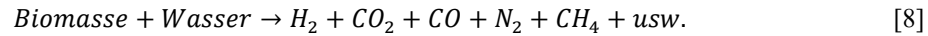
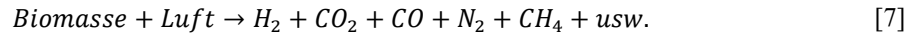
Die Bezeichnung für das Herstellungsverfahren ist „türkiser Wasserstoff“. In Abhängigkeit von der Art des primären Energieträgers zur Energiegewinnung sowie der Kohlenstoffspeicherung kann der Prozess zudem als klimaneutral bezeichnet werden.^[19]

Die Energiegenerierung aus Biomasse (*orange*) erfolgt mittels Pyrolyse oder Gasifizierung. Im Rahmen der Pyrolyse erfolgt die Verarbeitung bei einer Temperatur zwischen 650-800 K unter Ausschluss von Sauerstoff (**Gl. 6**).



Eine Ausnahme gilt für Prozesskomponenten, bei denen die zugeführte Energie die Verbrennung fördert. Die Pyrolyse weist eine deutlich höhere Effizienz auf als die Gewinnung aus der Gasifizierung, da ein größerer Umsatz an Wasserstoff erreicht wird.^[19] Im Rahmen der Reaktion werden Methan und weitere Kohlenwasserstoffe generiert, welche wiederum in einer WGR oder in einer Dampfreformierung umgesetzt werden können, wie in Gleichung (**Gl.2**) und (**Gl.1**) dargestellt ist.^[19] Die zu erzielenden Ausbeuten sind jedoch von den eingesetzten Rohmaterialien, der Art des Katalysators, der Temperatur sowie der Verweilzeit abhängig.

Im Prozess der Vergasung wird Biomasse in ein Synthesegas umgewandelt, das gemäß Definition eine Mischung aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) darstellt. Dabei werden Sauerstoff aus der Luft (**Gl. 7**) oder Wasserdampf (**Gl. 8**) unter Reaktionstemperaturen von 500 - 1400 °C eingesetzt. Nach der Umwandlung kann der weitere Prozess analog zur Pyrolyse erfolgen, wobei eine Dampfreformierung (**Gl. 2**) oder eine WGR (**Gl. 1**) möglich ist.^[19]



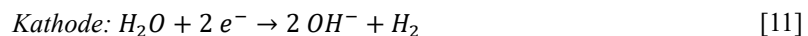
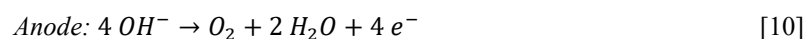
Die Herstellung aus Biomasse ist nicht vollständig klimaneutral, da bei der Umsetzung Treibhausgase entstehen. Infolgedessen kann der Prozess nicht als vollständig grün definiert werden, sondern lediglich als *orange*.^[18]

Der Herstellungsprozess (GL. 9) basiert auf der Elektrolyse von Wasser, bei der Strom aus erneuerbaren Energiequellen genutzt wird. Diese endotherme Reaktion erfordert eine kontinuierliche Zufuhr elektrischer Energie, die idealerweise aus Windkraft, Photovoltaik oder Wasserkraft stammt. Wird die hierfür benötigte Elektrizität ausschließlich aus solchen nachhaltigen Quellen bezogen, wird von „grünem Wasserstoff“ gesprochen. Vor diesem Hintergrund ist die Errichtung einer Wasserstoffproduktionsanlage am Standort Lichtenau vorgesehen, die vollständig auf Windenergie als primäre Stromquelle setzt.^[21] Dies würde bedeuten, dass die Produktion von Wasserstoff in diesem Fall vollständig auf klimafreundlichen und erneuerbaren Energien beruht.^[20,22]

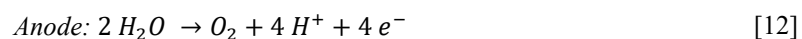


Die Gesamtreaktion (GL.9) der Elektrolyse von Wasser lässt sich in zwei Teilreaktionen an der Anode (GL.10, GL.12) und an der Kathode (GL.11, GL.13) unterteilen – abhängig vom jeweiligen Elektrolysesystem: Die alkalische-Elektrolysezelle (engl.: Alkaline Water Electrolysis, AWE), die Polymerelektrolytmembran-Elektrolysezelle (engl.: Polymer electrolyte membrane electrolysis, PEM), die Festoxid-Elektrolyse (engl.: solid oxid electrolyzer cell, SOEC) sowie die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (engl.: Anionen-Exchange-Membran, AEM).

Alkalische oder Festoxid-Elektrolyse (engl.: Alkaline Water Electrolysis, AWE & solid oxid electrolyzer cell, SOEC):



Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (engl.: Polymer electrolyte membrane electrolysis, PEM-Zelle):



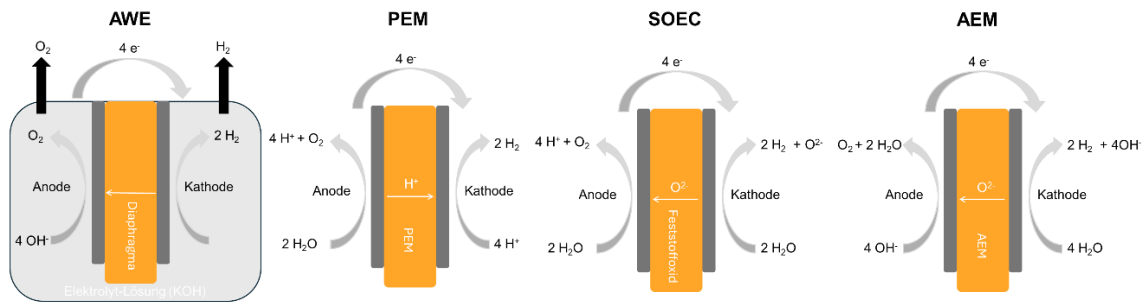


Abbildung 6: Elektrolysezellen im Vergleich von links nach rechts: Alkalische-Elektrolyse (engl.: Alkaline Water Electrolysis, AWE), die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM), die Festoxid-Elektrolyse (engl.: solid oxide electrolyzer cell, SOEC) sowie die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (engl.: Anionen-Exchange-Membran, AEM).^[23]

Die alkalische Elektrolyse (AWE) findet am häufigsten Anwendung bei der Produktion von Wasserstoff in höheren Maßstäben (vgl. **Abbildung 6**, AWE). Im Rahmen der Elektrolyse dienen Nickel- und Cobaltoxid als Elektrodenmaterialien, während eine 30-40 %-ige Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) als zirkulierender Elektrolyt fungiert. Zwischen den Elektroden ist ein poröses Diaphragma aus Keramik positioniert, das eine selektive Ionendiffusion ermöglicht. An der Kathode findet die Reduktion unter Bildung von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen bei einer Betriebstemperatur von 65-100 °C statt (**Gl. 10**), während an der Anode durch Oxidation Sauerstoff freigesetzt wird. Die Diffusion der Hydroxid-Ionen durch die keramische Membran stellt dabei einen entscheidenden Prozessschritt dar (**Gl. 11**). Die Effizienz dieser elektrochemischen Reaktion erreicht Werte zwischen 60-80 %, wobei die Wasserstoffgenerierung ohne den Einsatz zusätzlicher Katalysatoren auskommt. Dennoch stellt die elektrochemische Korrosion der Elektroden ein gravierendes Hindernis dar, welches durch die alkalische Natur des Elektrolyten nur schwer zu mitigieren ist.^[23,24]

Im Falle einer Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM-Zelle) erfolgt die Bildung von Wasserstoff bereits bei niedrigen Temperaturen (70-90 °C) (vgl. **Abbildung 6**, PEM). Als Anode finden Iridiumoxid oder Platin Verwendung. An der Anode erfolgt die Bildung von Wasserstoff-Ionen (**Gl. 12**). Die Protonen migrieren durch die namensgebende Polymerelektrolytmembran und bilden an der Kathode Wasserstoff (**Gl. 13**). Die Anode kann bereits bei atmosphärischen Bedingungen genutzt werden, während die Kathode unter erhöhten Drücken arbeitet.^[23,24]

Die Festoxid-Elektrolyse (SOEC) arbeitet bei höheren Temperaturen (900-1000 °C) und höheren Drücken im Vergleich zur AWE oder PEM-Elektrolyse (vgl. **Abbildung 6**, SOEC). Eine Steigerung der Effizienz kann durch Erhöhung der Temperaturen erzielt werden, allerdings geht dies mit einer verstärkten Degradation des Elektrolyten sowie einer Verkürzung der Lebensdauer der SOEC-Zelle einher.^[23,24]

Die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (AEM) verbindet die Eigenschaften der AWE- und der PEM-Elektrolyse (vgl. **Abbildung 6**, AEM). Wasserstoff und Hydroxy-Ionen werden an der Kathode gebildet (**Gl. 10**). Nachfolgend werden die Hydroxy-Ionen durch die Membran transportiert, wo sie an der Anode mit Sauerstoff zu Wasser reagieren (**Gl. 11**). Für die AEM können auch unedle Metalle verwendet werden, allerdings ist die Wasserstoff Ausbeute gegenwärtig noch gering, was auf die geringe Aktivität des Metalls zurückzuführen ist. Daher besteht weiterhin Forschungsbedarf hinsichtlich des Membranmaterials, der Zellkosten sowie der Effizienz.^[23,24]

1.3 Homogene Photokatalytische Wasserspaltung

Während bisher beschriebene Verfahren auf der Bereitstellung elektrischer Energie basieren, bietet die photokatalytische Wasserspaltung – inspiriert von der natürlichen Photosynthese – eine vielversprechende Alternative. Dieser als künstliche Photosynthese bekannte Prozess nutzt direkt die Energie des Sonnenlichts, um Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufzuspalten.^[25] Aufgrund der Komplexität des Gesamtprozesses werden in der Forschung die Teilprozesse im Allgemeinen getrennt betrachtet. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Protonenreduktion, **Gl. 13**.

Das allgemeine System (**Abbildung 7**) besteht aus einem organischen Molekül oder einem Photosensibilisator (PS). Ein Photosensibilisator kann ein Übergangsmetallkomplex sein, dessen Eigenschaften durch die Art des Metalls und die Koordination von bestimmten Ligandensystemen gezielt angepasst werden kann. Der PS ist in der Lage, Photonen zu absorbieren und nach Photoanregung Elektronen an den Wasserreduktionskatalysator (WRK) zu übertragen. Als weiterer Bestandteil des Systems katalysiert der WRK die Bildung von Wasserstoff. Zusätzlich ist ein Opferreagenz (OR) enthalten, die den Photosensibilisator durch Elektronenübertragung regeneriert, da Wasseroxidation und Protonenreduktion getrennt voneinander betrachtet werden.

Diese Protonenreduktion kann entweder nach einem oxidativen oder einem reduktiven Mechanismus ablaufen, wie in **Abbildung 7** schematisch dargestellt.^[26,27]

In beiden Prozessen erfolgt zunächst die Absorption eines Photons, wodurch der PS aus seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand PS^* angehoben wird. Für den weiteren Verlauf des Prozesses stehen zwei Optionen zur Verfügung: Beim oxidativen Quenching wird das angeregte Elektron vom angeregten Photosensibilisator (PS^*) auf den WRK oder einen Elektronentransfermediator wie Methylviologen übertragen. Der WRK reduziert anschließend die Protonen zu Wasserstoff, wodurch der Prozess abgeschlossen wird. Im Anschluss erfolgt die Reduktion des PS durch das Opferreagenz (OR).^[26]

Beim reduktiven Quenching wird der angeregte Photosensibilisator (PS^*) durch das OR reduziert und in seine reduzierte Form (PS^-) überführt. Anschließend überträgt der Reduktionskatalysator die gewonnenen Elektronen, um Protonen zu molekularem Wasserstoff zu reduzieren. Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers und die Stabilität der intermediären Zustände sind von zentraler Bedeutung für die Effizienz und Zuverlässigkeit photokatalytischer Systeme. Eine hohe Elektronentransferrate gewährleistet eine schnelle Weiterleitung der angeregten Elektronen, wodurch Energieverluste minimiert und die Prozessdynamik optimiert werden. Gleichzeitig ist die Stabilität der beteiligten Zustände essenziell, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden und eine kontinuierliche Funktionsfähigkeit der Katalysatoren zu gewährleisten. Diese beiden Parameter beeinflussen nicht nur die Energieeffizienz, sondern auch die Langlebigkeit und Wirtschaftlichkeit zukünftiger Systeme, was sie zu zentralen Kriterien für die Entwicklung fortschrittlicher Systeme macht.^[26,28]

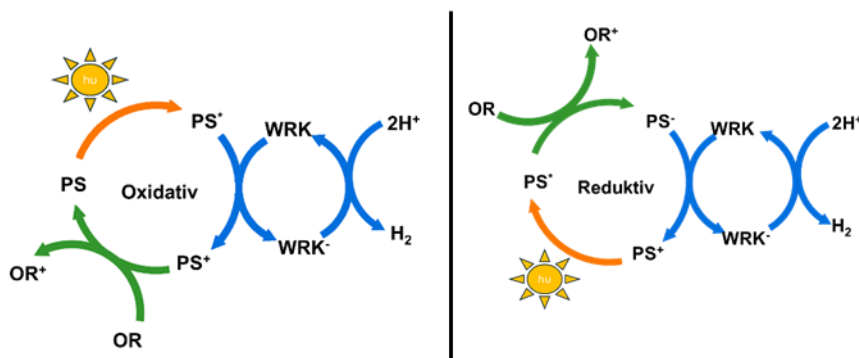


Abbildung 7: Oxidativer (links) und reduktiver (rechts) Quenchingprozess bei einer photokatalytischen Wasserspaltung.

Im Prozess der photokatalytischen Protonenreduktion wird unterschieden zwischen zwei Hauptansätzen: Einkomponentensysteme und Mehrkomponentensysteme, die jeweils spezifische Vor- und Nachteile aufweisen. Einkomponentensysteme, auch als Dyaden bezeichnet, bestehen aus einem Photosensibilisator (PS) und einem Wasserreduktionskatalysator (WRK), die durch einen verbrückenden Liganden direkt verbunden sind (**Abbildung 8**, links). Dieser Ligand ermöglicht einen schnellen Elektronentransfer vom angeregten Zustand des PS zum WRK.^[29] Obwohl dies die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen kann, birgt die direkte Verbindung auch Nachteile: Eine erhöhte Elektronentransferrate fördert die Rückübertragung von Elektronen, was die Effizienz des Prozesses beeinträchtigen kann. Untersuchungen, wie die von MULFORD *et al.*^[30], zeigen, dass Einkomponentensysteme ebenfalls keine Aktivität aufweisen können. Dies wird auf einen ineffizienten Elektronentransfer oder eine zu schnelle Rückübertragung zurückgeführt.^[26,31]

Im Gegensatz dazu liegen bei Mehrkomponentensystemen (**Abbildung 8**, rechts) PS und WRK getrennt in Lösung vor, wodurch der Elektronentransfer über Diffusionsprozesse oder durch Vermittlung spezifischer Redox-Reagenzien wie Viologen erfolgt, wobei diese Systeme mehrere Vorteile bieten.^[32] Zum einen wird durch die räumliche Trennung der Komponenten die Rückübertragung von Elektronen reduziert. Zum anderen ermöglicht die Flexibilität bei der Auswahl und Kombination von PS und WRK eine gezielte Optimierung der Systemparameter. Dennoch sind auch Mehrkomponentensysteme mit Herausforderungen verbunden. Die Effizienz des Elektronentransfers hängt stark von der Diffusionsrate und der Häufigkeit der Kollisionen zwischen den Komponenten ab. Zusätzlich kann die Rekombination der Elektronendonoren den Prozess hemmen, was die Gesamteffizienz negativ beeinflussen kann.^[26,29,31]

Die Wahl zwischen einem Ein- und Mehrkomponentensystem hängt letztlich von der spezifischen Anwendung und den mechanistischen Anforderungen ab. Um ein umfassenderes Verständnis der Mechanismen und der Aktivität beider Systeme zu erlangen, sind weiterführende Untersuchungen erforderlich. Dabei sollte insbesondere die Stabilität der intermediären Spezies, die Effizienz des Elektronentransfers und die Vermeidung von Rückreaktionen genauer analysiert werden.

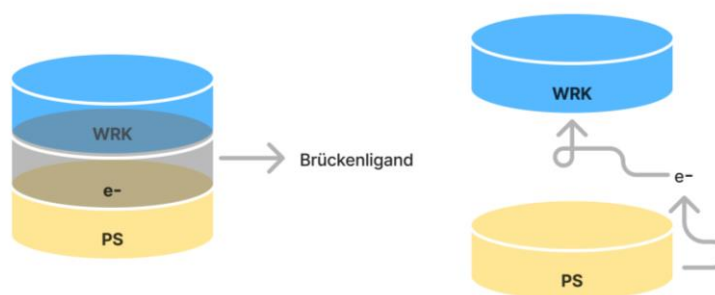


Abbildung 8: Darstellung eines Einkomponenten- (links) und eines Mehrkomponentensystems (rechts), aufgebaut aus PS, WRK und Brückenligand.

1.4 Photophysikalische Eigenschaften von d⁶-Metallen als PS

Die Auswahl geeigneter PS spielt eine zentrale Rolle in Photokatalyseprozessen, die Sonnenenergie nutzen. Ein entscheidender Mechanismus ist dabei der Elektronentransfer vom Metall-zu-Ligand Charge-Transfer-Zustand (engl.: Metal-to-Ligand-Charge-Transfer, MLCT) zum Katalysator. Für eine effektive Katalyse ist es unerlässlich, dass der MLCT-Zustand eine ausreichend lange Lebensdauer aufweist, um die Übertragung von Elektronen erfolgreich zu ermöglichen.^[33,34] Bislang werden für solche Prozesse häufig schwere Übergangsmetalle wie Ruthenium, Iridium, Platin oder Osmium eingesetzt^[35,36,37], die sich durch hohe Effizienz auszeichnen.^[33] Da diese Metalle jedoch nur in begrenzten Mengen auf der Erde vorkommen, wird zunehmend nach Alternativen gesucht, die auf häufiger verfügbaren Metallen basieren, wie Kobalt oder Eisen.^[33,34,38]

Abbildung 9 illustriert die photophysikalischen Prozesse nach Photoanregung der Übergangsmetalle Ruthenium, Eisen und Kobalt anhand eines idealisierten Komplexes mit der allgemeinen Struktur $[M(\text{bpy})_3]^{n+}$, basierend auf Literaturangaben.^[39] Dazu wird für alle betrachteten Komplexe eine oktaedrische Geometrie angenommen, um eine vergleichende Analyse zu ermöglichen. Andere Symmetrien verändern dieses Schaubild. Der Fokus liegt hierbei auf der Elektronenkonfiguration der Zentralmetalle, insbesondere auf der Aufteilung und Besetzung der d-Orbitale.^[39] Die fünf d-Orbitale sind in drei energieärmere t_{2g} und zwei energiereichere e_g -Orbitale aufgespalten. In diesem Szenario sind die sechs Valenzelektronen der drei Metallzentren vollständig in den t_{2g} -Orbitalen lokalisiert, was zu einem t_{2g}^6 -Low-Spin-Zustand führt, der zugleich das höchste besetzte Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital, HOMO) darstellt. Die e_g -Orbitale bleiben aufgrund der signifikanten Ligandenfeldaufspaltung unbesetzt. Diese Elektronenkonfiguration ist von zentraler Bedeutung für die photophysikalische Charakterisierung des Komplexes.^[40]

Im Falle der Metalle: Ruthenium, Eisen und Kobalt (**Abbildung 9**), bewirkt die Anregung eine energetische Unterordnung der π^* -Orbitale gegenüber den e_g -Orbitalen, sodass die π^* -Orbitale den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalzustand (engl.: lowest occupied molecular orbital, LUMO) darstellen. Im Rahmen der Anregung gemäß dem Franck-Condon-Prinzip erfolgt eine Übertragung eines Elektrons vom ^1GS in den $^1\text{MLCT}$ -Zustand. Der Übergang in den $^3\text{MLCT}$ erfolgt innerhalb weniger Femtosekunden durch Interkombination (engl.: Intersystem Crossing, ISC).^[41] Im Falle von Ruthenium ist dieser Zustand von besonderer Langlebigkeit mit 1100 ns, wodurch ein Elektronentransfer wahrscheinlicher wird. Bei Eisen und

Kobalt hingegen (**Abbildung 9,b und c**) bedingt durch die geringere Ligandenfeldaufspaltung, werden die MC-Zustände energetisch stabilisiert. Ein $t_{2g} - e_g$ -Übergang ist jedoch aufgrund des Spin-Verbots auszuschließen, wodurch dennoch eine Besetzung des $^1\text{MLCT}$ Zustand erfolgt. Im Anschluss an die Besetzung des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes, durch einen ISC, erfolgt eine Deaktivierung in den ^3MC -Zustand, gefolgt von einer langsameren Besetzung des ^5MC -Zustandes, da dieser Übergang sowohl Spin- als auch Laporte-verboden ist. Ein Vergleich der Ligandenfeldaufspaltung von Kobalt und Eisen zeigt, dass diese für Kobalt $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ etwas größer ist als für Eisen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Dies hat eine energetische Anhebung der MC-Zustände zur Folge, was impliziert, dass die Deaktivierung bei Kobalt in einem langsameren Tempo erfolgt, was potenziell vorteilhaft für die Lebensdauer des MLCT-Zustandes ist.^[42,43]

Bei Eisen- und Kobaltkomplexen besteht das übergeordnete Ziel darin, die Deaktivierung des MLCT-Zustands zu verhindern. Dies kann entweder durch eine gezielte Stabilisierung des MLCT-Zustands oder durch eine energetische Destabilisierung des konkurrierenden MC-Zustands erreicht werden.

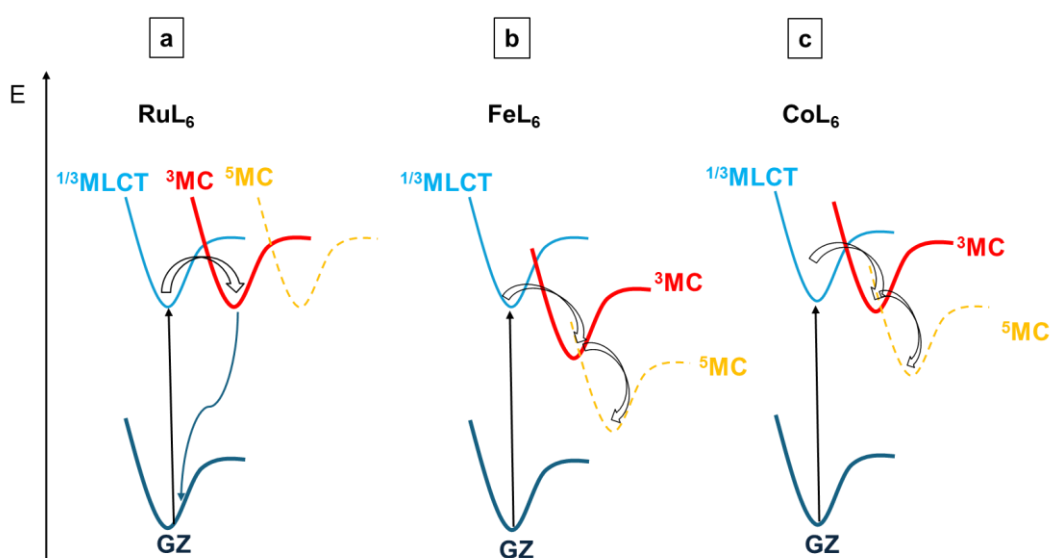


Abbildung 9: Für die Komplexe RuL_6 , FeL_6 und CoL_6 wurden schematische Energiediagramme der Grundzustände (GZ) sowie der MLCT- und MC-Zustände erstellt, wobei als Ligand L Bipyridin gewählt wird.

1.5 Methoden zur Verlängerung der Lebenszeit

3d-Übergangsmetalle wie Eisen und Kobalt rücken als Alternative zu schwer verfügbaren Metallen in den Fokus der Forschung, wie es auch im **Kapitel 1.4** beschrieben ist. Eine Herausforderung ist die schnelle Deaktivierung der MLCT-Zustände in energetisch günstigere MC-Zustände, was ihre Lebenszeit verkürzt und die Effizienz in der Photokatalyse mindert. Kobalt bietet dank größerer Ligandenfeldaufspaltung ein höheres Potenzial als Eisen. Durch gezielte Ligandmodifikation lassen sich die photophysikalischen Eigenschaften optimieren, wodurch Kobalt vielversprechend für nachhaltige Photosensibilisatoren in der Wasserspaltung ist.

Die zentralen Faktoren, die zur Verlängerung der Lebenszeit eines Photosensibilisators beitragen können, beinhalten eine steigende σ -Donor-Fähigkeit der Liganden, was eine energetische Anhebung des e_g -Orbitals bewirkt und mit einer Destabilisierung des metallzentrierten Zustands (MC-Zustand) einhergeht. Die Stärke

dieser Destabilisierung variiert in Abhängigkeit von der σ -Donor-Fähigkeit des jeweiligen Liganden. Insbesondere *N*-heterocyclische Carbene (NHC) und cyclometallisierende Liganden haben einen signifikanten Einfluss auf den MC-Zustand. Im Gegensatz dazu können π -Akzeptor-Liganden den MLCT-Zustand energetisch absenken und dadurch stabilisieren. Diese gegensätzlichen Effekte verdeutlichen die Bedeutung der gezielten Auswahl und Optimierung von Ligandensystemen für die Entwicklung effizienter Photosensibilisatoren.

Die Forschung zu Ligandensystemen in Verbindung mit Kobalt ist bislang begrenzt. Daher werden im Folgenden exemplarisch Konzepte und Mechanismen anhand von Eisen-Photosensibilisatoren erläutert, die als Modell für die Entwicklung kobaltbasierten Systeme dienen können.

1.5.1 Erhöhung der Oktaedersymmetrie

Im Allgemeinen führt eine Erhöhung der Oktaedersymmetrie mit X-M-X-Winkeln nahe 180° zu einer verbesserten Überlappung der Metall- und Ligandenorbitale. Dieser Effekt konnte in mehreren Arbeiten gezeigt werden:

Eine Arbeit von JAMULA, BROWN *et al.*^[44] zeigt einen Komplex $[\text{Fe}(\text{dccc})_2]^{2+}$ (**dccc** = 2,6-bis(2-carboxypyridinyl)pyridin, **Abbildung 10**), dessen tridentater Ligand drei über Carbonyl-Gruppen verbrückte Pyridin-Ringe aufweist und eine stark reduzierte ^5MC -Lebenszeit von 280 ps im Vergleich zu 4 ns in $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ermöglicht.^[45] Sowohl der N-Fe-N-Bisswinkel von 178.3° ^[44] und die elektronenziehenden Carbonylgruppen spielen eine entscheidende Rolle. Letztere stabilisieren die π^* -Orbitale des **dccc**-Liganden, welche durch eine optimierte Wechselwirkung mit den t_{2g} -Orbitalen des Fe-Zentrums zu einer effektiven Stabilisierung der t_{2g} -Orbitale führt.^[44,46]

Im Gegensatz dazu kombinierten FÖRSTER, DORN *et al.*^[47] einen elektronenreichen Liganden, **ddpd** (**ddpd** = N,N'-dimethyl-N,N'-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin) mit dem elektronenziehenden **dccp**-Ligand. Daraus ergab sich ein heteroleptischer Push-Pull-Komplex $[\text{Fe}(\text{dccc})(\text{ddpd})]^{2+}$, welcher eine N-Fe-N-Winkel besitzt, der mit 178.4° ebenfalls in der Nähe des 180° -Winkels liegt. Die beobachtete Relaxationskaskade folgt: $^1/3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$, wobei der ^5MC -Zustand aufgrund der großen Ligandenfeldaufspaltung energetisch oberhalb des ^3MC -Zustands liegt. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt innerhalb von 280 bzw. 548 ps, wie durch transiente Absorptionsspektroskopie nachgewiesen wurde, bei der kein ^5MC -Zustand beobachtet wurde.^[39,47]

In **Abbildung 10** ist zudem die Verbindung $[\text{Fe}(\text{pdmml})_2]^{2+}$ (**pdmml** = 2,6-Bis(1-methylimidazol-yliden)pyridin) dargestellt, welcher DARAI *et al.*^[48] zuzuordnen ist. Dort ist eine zentrale Pyridin-Einheit über zwei Methylbrücken mit NHC-Einheiten verbunden. Die Methylbrücken verleihen dem System eine erhöhte Flexibilität, was zu einer Verstärkung der Fe-N-Bindung führt und dadurch die Aktivierung des ^3MC -Zustands begünstigt. Zudem wird die Energiebarriere für den Übergang vom $^3\text{MLCT}$ -Zustand zum ^3MC -Zustand reduziert. Die Deaktivierung kann entweder parallel oder kombiniert aus den Zuständen $^3\text{MLCT}$ (0.8-1.5 ps) und ^3MC in den ^1GS -Zustand (7-17 ps) erfolgen. Allerdings ist der komplette Deaktivierungsprozess noch nicht komplett aufgeklärt.^[46,48]

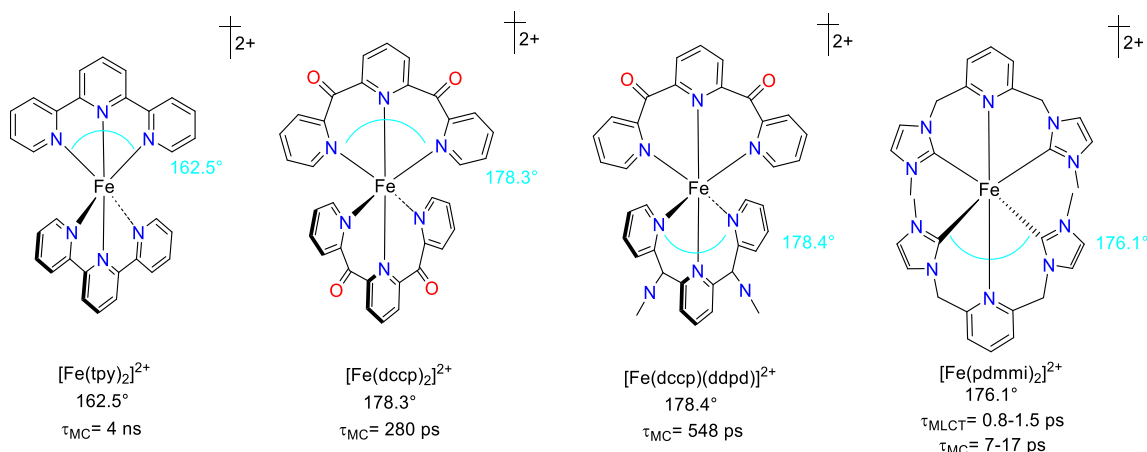


Abbildung 10: Molekülstruktur und die jeweiligen Lebenszeiten für die oktaederoptimierten Komplexe: $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (**tpy** = Terpyridin) mit einer Lebenszeit von 4 ns, $[\text{Fe}(\text{dccp})_2]^{2+}$ (**dccp** = 2,6-bis(2-carboxylpyridinyl)pyridin) mit einer Lebenszeit von 280 ps, $[\text{Fe}(\text{dccp})(\text{ddpd})]^{2+}$ (**dccp** = 2,6-bis(2-carboxylpyridinyl)pyridin; **ddpd** = N,N'-dimethyl-N,N'-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin) mit einer Lebenszeit von 548 ps und $[\text{Fe}(\text{pdmmi})_2]^{2+}$ (**pdmmi** = 2,6-Bis(1-methylimidazolyliden)pyridin) mit einer Lebenszeit des MLCT-Zustands mit 0.8-1.5 ps und dem MC-Zustand mit 7-17 ps.

1.5.2 σ -Donor-Liganden

Alternativ zu den π -Akzeptor-Liganden kann eine gezielte Destabilisierung der e_g -Orbitale durchgeführt werden, um eine Deaktivierung des MLCT-Zustands zu verhindern. Dadurch wird eine Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustands zu ermöglicht, vorrangig finden hier NHC-Liganden Anwendung.

Unter diesem Aspekt entwickelten LIU, PERSSON *et al.*^[39] eine neue Strategie unter Verwendung tridentater Liganden, die jeweils zwei heterocyclische Carbene einbinden. Im Zuge dieser Studie wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{BIm})_2]^{2+}$ (**BIm** = (pyridin-2,6-diyl)bis(1-methyl-imidazol-2-yliden)) mit R=Me synthetisiert, welcher in **Abbildung 11** dargestellt ist. Die Lebensdauer ihres $^3\text{MLCT}$ -Zustands wurde mit 100 fs bestimmt, welche mit DFT-Rechnungen bestätigt wurde.^[39,49] Im Vergleich dazu zeigt der Komplex mit R=^tBu eine Lebenszeit von 160 fs, die sowohl aus einem $^3\text{MLCT}$ und ^3MC stammt.^[50] Im Gegensatz dazu ist bei dem $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplex (**tpy** = Terpyridin) die $^3\text{MLCT}$ -Energie höher, was auf die geringere π -Akzeptorfähigkeit zurückzuführen ist. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird die π -Konjugation und damit die Delokalisierung des Systems verstärkt. Dies geschieht durch die Erweiterung des π -Systems der Imidazol-Einheit, wie es im Komplex $[\text{Fe}(\text{BBIm})_2]^{2+}$ (**BBIm** = (pyridin-2,6-diyl)bis(1-methyl-benzimidazol-2-yliden)) umgesetzt wurde (**Abbildung 14**). Dies resultiert in einer $^3\text{MLCT}$ -Lebensdauer von 16 ps. Eine weitere Möglichkeit zur Verlängerung der Lebensdauer besteht in der Verwendung einer COOH-Gruppe am Rückgrat des Pyridins, wodurch die π -Akzeptorfähigkeit gesteigert wird. Dadurch lässt sich eine Lebenszeit von 19 ps erreichen.^[46,49,51]

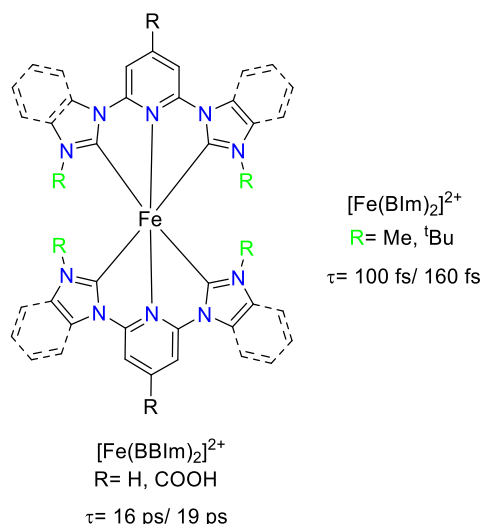


Abbildung 11: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{BIm})_2]^{2+}$ (**BIM** = (pyridin-2,6-diyl)bis(1-methyl-imidazol-2-yliden))) ($\text{R} = \text{Me}$) mit einer Lebenszeit von 100 fs, $[\text{Fe}(\text{BIm})_2]^{2+}$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$) mit einer Lebenszeit von 160 fs, $[\text{Fe}(\text{BBIm})_2]^{2+}$ (**BBIM** = pyridin-2,6-diyl und 1-methyl-benzimidazol-2-yliden) ($\text{R} = \text{H}$) mit einer Lebenszeit von 16 ps und $[\text{Fe}(\text{BBIm})_2]^{2+}$ ($\text{R} = \text{COOH}$) mit einer Lebenszeit von 19 ps.

1.5.3 Cyclometallierende Liganden

Die von DIXON und JAKUBIKOVA^[52] durchgeführten DFT-Rechnungen an bis-tridentat-kordinierten Eisenkomplexen haben verschiedene photophysikalische Veränderungen vorhergesagt, wenn einzelne Pyridin-Einheiten in tpy-basierten Liganden (tpy = $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$, 2,2':6',2''-Terpyridin) durch Phenyl-Einheiten (Cyclometallierende Einheiten, $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C} = 6\text{-Phenyl-2,2'-bipyridin}$) ersetzt werden.^[52,53] Aufgrund des starken σ -Donor-Charakters des koordinierenden Carbanions findet eine Destabilisierung der MC-Zustände statt. Zusätzlich haben Phenyl-Einheiten auch einen π -Donorcharakter. Die DFT-Rechnungen sagen vorher, dass der Einsatz von cyclometallierenden Liganden die Relaxation des $^1/3\text{MLCT}$ -Zustandes in den $^3\text{MC}/^5\text{MC}$ verlangsamen. Dies erfolgt durch Destabilisierung der t_{2g} -Orbitale mit der gegebenen σ -Donorfähigkeit.^[52]

STEUBE, BAUER *et al.*^[54] konnten das unter synthetischen Aspekten unter Einsatz einer cyclometallierten Einheit in einem tpy-System $[\text{Fe}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ bestätigen. Die gemessene Lebenszeit des MLCT-Zustand beträgt 0.8 ps, welche deutlich erhöht ist im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ mit einer Lebenszeit von 145 fs.^[54] Außerdem konnte gezeigt werden, dass durch Einführung einer weiteren Phenyl-Einheit wie in $[\text{Fe}(\text{phenN}, \text{N}^{\wedge}\text{C})_2]$ die Lebenszeit in Abhängigkeit des Lösungsmittel weiter auf bis zu 1 ns erhöht werden kann.^[55]

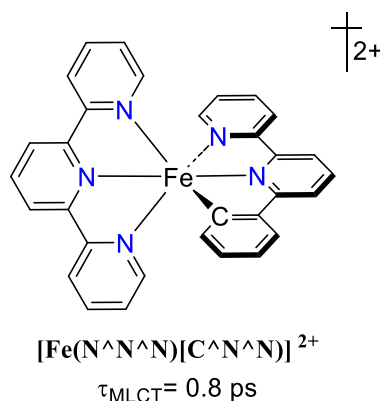


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = terpyridin; $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ = 6-phenyl-2,2'-bipyridin) mit einer Lebenszeit von 0.8 ps.

1.6 Photosensibilisatoren - Heutiger Stand

Co^{III} findet als PS bislang nur wenig Anwendung, weshalb weniger Vergleiche zu den bisher etablierten Systemen mit Ru und Fe gezogen werden können. Aufgrund dessen wird nachfolgend näher auf die Chemie von Co^{III} eingegangen, um die bisherigen Erkenntnisse zusammen zu tragen, die zum Forschungsziel dieser Arbeit führten.^[56–58]

PAL *et al.*^[56] stellten die zwei ersten photoaktiven emittierenden Co^{III} -Komplexe $[\text{Co}(\text{dgpy})_2]^{3+}$ (dgpy = 2,6-diguanidylpyridin) und $[\text{Co}(\text{dgpz})_2]^{3+}$ (dgpz = 2,6-diguanidylpyrazin) her (**Abbildung 13**, links), die nach Photoanregung einen Intraligand Charge-Transfer ($^1\text{ILCT}$) und einen $^1/3\text{LMCT}$ -Zustand aufweisen. Die vollständige Aufklärung der Deaktivierungskaskade in den Grundzustand, gerade für $[\text{Co}(\text{dgpz})_2]^{3+}$, steht noch aus. Dort wurde ein biexponentieller Zerfall der Emission beobachtet. Daraus folgt, dass die Emission nicht ausschließlich aus dem $^3\text{LMCT}$ -Zustand stammt, sondern möglicherweise ein weiterer, angeregter Zustand, an der Emission beteiligt ist (**Abbildung 13**, rechts). Der energetisch niedrige LMCT-Zustand wird durch die Kombination eines starken σ -Donor-Liganden mit großen Bisswinkeln in Verbindung mit einem elektronenarmen Metall induziert. Aufgrund des Ligandendesigns weisen die Verbindungen sehr hohe Redoxpotentiale auf ($E_{\text{ox}}^* = -1.26$ und -1.15 V sowie $E_{\text{red}}^* = 2.26$ und 2.75 V), insbesondere das Reduktionspotenzial des angeregten Singulett-Zustands übertrifft jenes von Edelmetallen wie Iridium deutlich. Diese Eigenschaften ermöglichten ihren erfolgreichen Einsatz als kosteneffiziente Katalysatoren in der Photoredoxkatalyse.^[56]

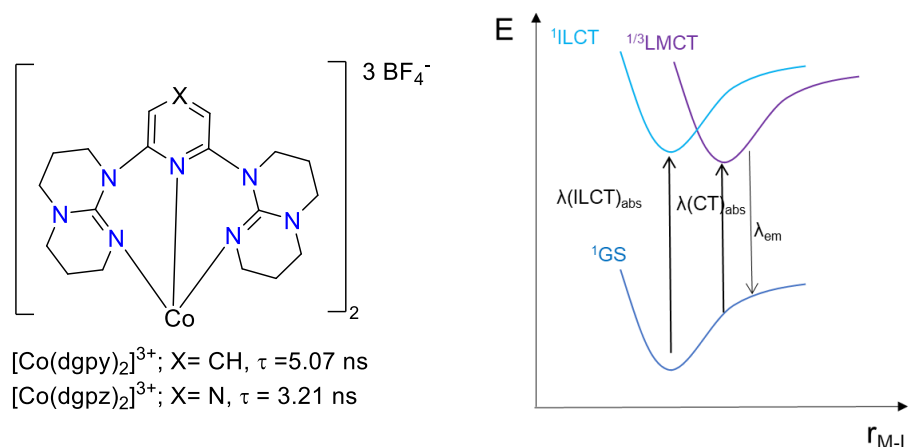


Abbildung 13: Molekülstruktur und Lebensdauer von $[\text{Co}(\text{dgpy})_2]^{3+}$ (dgpy = 2,6-diguanidylpyridin) mit einer Lebensdauer von 5.07 ns und $[\text{Co}(\text{dgpz})_2]^{3+}$ (dgpz = 2,6-diguanidylpyrazin) mit einer Lebensdauer von 3.21 ns. (links) Energieprofil des angeregten Zustands, entsprechende Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Metall und Ligand (rechts).

KAUFHOLD *et al.*^[57] (**Abbildung 14** (links)) setzten ebenfalls einen sehr starken σ -Donor unter Verwendung eines Skorpionat-Liganden ein, der ein negativ geladenes Bor-Atom im Rückgrat des Triscarben-Liganden aufweist $[\text{Co}(\text{PhB}(\text{MeIm})_3)_2]\text{PF}_6$ ($\text{PhB}(\text{MeIm})_3$ = tris(3-methylimidazolin-2-yliden)(phenyl)borat). Die ermittelten C-Co-C-Winkel weisen eine Tendenz zu 90° auf mit einem durchschnittlichen Winkel von 87.6° . Somit wird auch mit diesem Liganden eine annähernd perfekte Oktaedergeometrie erreicht.

In diesem Komplex wird nicht die Lebensdauer eines CT-Zustands verlängert, sondern der MC-Zustand gezielt destabilisiert (**Abbildung 14** (rechts)). Die rigide Anordnung der Liganden um das Metallzentrum sowie die ausgeprägte Ligandenfeldaufspaltung begünstigen eine Emission aus einem ^3MC -Zustand, der durch eine strukturelle Neuordnung infolge verlängerter Metall-Ligand-Bindungen ermöglicht wird. Die vergleichsweise langen Lebensdauern von $0.82 \mu\text{s}$ in MeCN und $1.25 \mu\text{s}$ in MeOH lassen sich durch die Spin- und Laporte-verbotene Natur des Übergangs erklären.^[57]

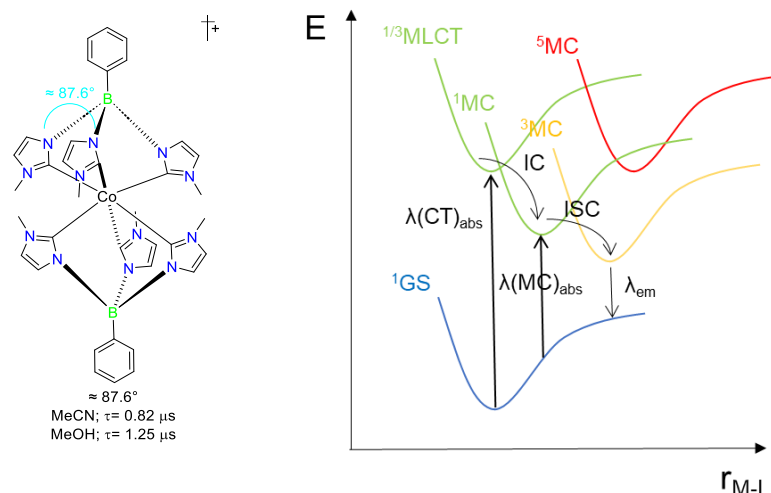


Abbildung 14: Molekülstruktur und Lebensdauer von $[\text{Co}(\text{PhB}(\text{MeIm})_3)_2]\text{PF}_6$ ($\text{PhB}(\text{MeIm})_3$ = tris(3-methylimidazolin-2-yliden)(phenyl)borat) mit einer Lebenszeit von $0,82 \mu\text{s}$ in MeCN und $1,25 \mu\text{s}$ in MeOH (links). Energieprofil des angeregten Zustands, entsprechende Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Metall und Ligand (rechts).

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{L}^{\text{CNC}})_2](\text{PF}_6)$ (L^{CNC} = 3,6-di-tertbutyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9-carbazolid) wurde von SINHA *et al.*^[58] eingesetzt, um mithilfe einer starren Ligandenstruktur eine annähernd ideale oktaedrische Geometrie mit einem CNC-Winkel von $176,6^\circ$ zu erzeugen. Der in **Abbildung 15** (links) dargestellte Ligand sorgt durch die Kombination von σ -Donoren (NHCs) mit einem starken π -Donor (Amid) für eine Herabsetzung des Oxidationspotentials des Metalls und eine gleichzeitige Stabilisierung des MLCT-Zustands. Dadurch wird die Energie des MC-Zustands destabilisiert. Der resultierende Komplex weist, wie in **Abbildung 15** (rechts) zu sehen sind, einen photoaktiven MLCT-Zustand mit einer Lebensdauer von $1,3 \text{ ns}$ auf, der aus einem energetisch höher liegenden ILCT-Zustand hervorgeht. Auch wenn eine Photolumineszenz bei Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden konnte, der photoaktive auf seine Wirksamkeit untersucht. Dazu wurde $[\text{Co}(\text{L}^{\text{CNC}})_2](\text{PF}_6)$ bei 430 nm in Anwesenheit von Methyviologenhexafluorophosphat ($\text{MV}(\text{PF}_6)_2$) angeregt. Hier konnte die Elektronenübertragung anhand der Reduktion von MV^{2+} zum Radikal (MV^+) mittels UV/Vis-Transienter Absorption verfolgt und bestätigt werden.^[58,59]

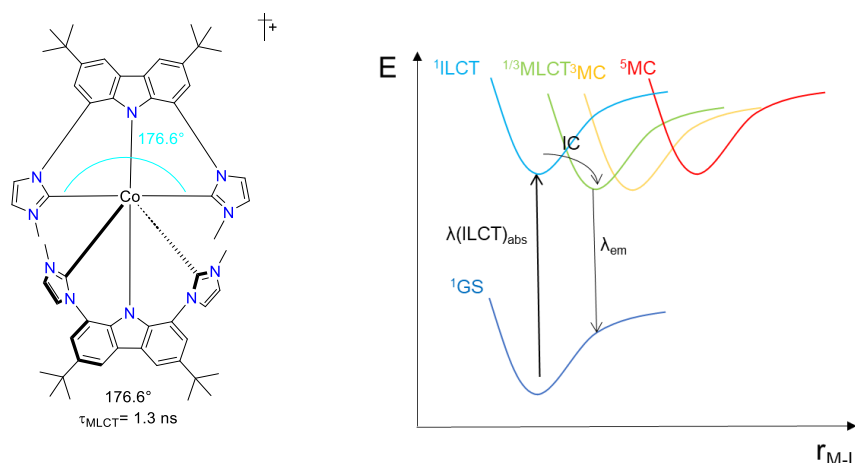


Abbildung 15: Molekülstruktur und Lebenszeit von $[\text{Co}(\text{L}^{\text{CNC}})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{L}^{\text{CNC}} = 3,6\text{-di-tertbutyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9-carbazolid}$) mit einer Lebensdauer von 1.3 ns (links). Energieprofil des angeregten Zustands, entsprechende Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Metall und Ligand (rechts).

1.7 Co-Katalysatoren

In Systemen zur photokatalytischen Wasserspaltung spielt neben dem PS der WRK eine zentrale Rolle, insbesondere für die effiziente Wasserstoffherzeugung. Während in der Vergangenheit Edelmetalle wie Platin^[60] weit verbreitet waren, gelten diese aufgrund ihrer hohen Kosten und begrenzten Verfügbarkeit als weniger nachhaltig. Unedle Metalle wie Eisen und Kobalt^[61] rücken daher zunehmend in den Fokus der Forschung, da sie kosteneffizient, reichlich verfügbar und skalierbar sind.

Kobalt wird als vielversprechender Katalysator untersucht, da es potenziell Eigenschaften wie eine hohe Turnover-Frequenz, ein niedriges Überspannungspotential und Stabilität unter aeroben Bedingungen aufweisen könnte.^[62] Dennoch sind diese Eigenschaften nicht abschließend belegt und erfordern weitere Forschung und Optimierung. Um die Entwicklung effizient voranzutreiben, werden fortschrittliche Screening-Methoden wie das elektrochemische molekulare Katalysator-Screening (engl.: Electrochemical molecular catalyst screening, EMoCS) eingesetzt. Dieses Kapitel beleuchtet die potenzielle Rolle von Kobalt als Katalysator und stellt ein Beispiel vor, um dessen mögliche Funktion und Anwendung in der nachhaltigen Wasserstoffproduktion zu verdeutlichen.^[62]

Ein Beispiel für Katalysatoren auf Basis von 3d-Metallen sind die Cobaloxim-Verbindungen (vgl. **Abbildung 16**). Cobaloxime sind Koordinationsverbindungen, bei denen das Kobalt-Zentralatom von zwei bis vier Oximen ($\text{R}_2\text{C} = \text{NOH}$) umgeben ist. Diese Oxime fungieren als bidentate Liganden, die sowohl als σ -Donoren als auch als π -Akzeptoren wirken können.

Das Ligandensystem der Cobaloxime trägt wesentlich zur Stabilisierung verschiedener Oxidationsstufen des Kobalt-Zentrums bei, was für die effiziente Durchführung katalytischer Prozesse von zentraler Bedeutung ist. Die durch die Ligandengerüste induzierte Stabilität ermöglicht die Förderung und Kontrolle von Redoxreaktionen bzw. Katalyseprozesse.

Die Effizienz dieser Verbindungen kann durch eine Erhöhung der Elektronendichte in Richtung des substituierten Co-H-Bindung oder der Basizität des Co-H-Zentrums gesteigert werden. Dies führt jedoch auch zu einem negativeren Reduktionspotenzial, was wiederum eine Erhöhung des Überspannungspotentials

nach sich zieht.^[62] Die Struktur der Cobaloxim-Verbindungen zeichnet sich durch zwei axiale Liganden aus. Während der Reduktion des Kobalt-Zentrums zu niedrigeren Oxidationsstufen erfolgt die Abspaltung eines der axialen Liganden ($L^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$ etc.), wodurch eine freie Koordinationsstelle für katalytische Prozesse geschaffen wird. Der verbleibende axiale Ligand ($L = \text{Pyridin (py)}$ etc.) liegt *trans* zum entstehenden Hydrid-Intermediat ($L = \text{H}$) vor. Die *trans*-Anordnung hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktivität des Systems. Die Bindung stickstoffhaltiger Liganden kann die Donoreigenschaften deutlich verstärken, wobei insbesondere Pyridin aufgrund seiner ausgeprägten Donorwirkung eine zentrale Rolle spielt. Darüber hinaus kann die katalytische Aktivität gezielt durch die Modifikation funktioneller Gruppen am Liganden optimiert werden. So ergaben Screening-Studien beispielsweise, dass Methylsubstituenten in der 3,5-Position des Pyridins die katalytische Effizienz signifikant steigern. Im Gegensatz dazu reduzieren Aminogruppen trotz ihrer Donorwirkung die Aktivität, da sie bei neutralem pH-Wert (pH 7) protoniert werden, währenddessen erweisen sich elektronenziehende Substituenten als vorteilhaft, insbesondere $-\text{CN}$ und $-\text{Cl}$, da sie eine effiziente Katalyse bei niedrigeren Überspannungspotentialen und geringen Stromstärken ermöglichen, was ihre Relevanz für die Optimierung der katalytischen Effizienz unterstreicht.^[62]

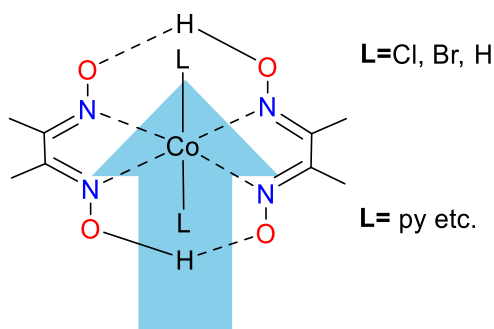


Abbildung 16: Allgemeine Struktur von Cobaloxim. Am Kobalt-Ion mit zwei Dimethylglyoxim-Einheiten und zwei axialen Liganden ($L = \text{py}$ etc. und $L = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$ etc.). Der blaue Pfeil zeigt, wie die Elektronendichte in das System hineingedrückt wird.

Die Bildung von Wasserstoff kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, wobei die beiden zentralen Mechanismen der homolytische und der heterolytische Reaktionsweg ist (**Abbildung 17**). Eine Schlüsselspezies in diesen Prozessen ist das Intermediat $\text{Co}^{+\text{III}}\text{H}$, das beide Reaktionswege ermöglicht.^[63] Um diesen Zustand zu erreichen, muss der eingesetzte Katalysator, der sich typischerweise im Oxidationszustand $+\text{III}$ oder $+\text{II}$ befindet, zunächst zu $\text{Co}^{+\text{I}}$ reduziert werden. Diese reduzierte Spezies kann anschließend durch Protonierung in $\text{Co}^{+\text{III}}\text{H}$ überführt werden.^[62,63]

Im homolytischen Reaktionsweg reagiert $\text{Co}^{+\text{III}}\text{H}$ in einer bimolekularen Reaktion mit einem weiteren $\text{Co}^{+\text{III}}\text{H}$ -Molekül, wobei Wasserstoff (H_2) freigesetzt wird und beide Katalysatoren in den Zustand $\text{Co}^{+\text{II}}$ übergehen. Alternativ kann im heterolytischen Reaktionsweg $\text{Co}^{+\text{III}}\text{H}$ durch eine weitere Protonierung direkt Wasserstoff (H_2) abgeben, wobei der Katalysator wieder in den Oxidationszustand $\text{Co}^{+\text{III}}$ überführt wird. Beide Reaktionswege veranschaulichen die zentrale Rolle von $\text{Co}^{+\text{III}}\text{H}$ als aktiver Spezies bei der Wasserstoffbildung.^[62–64]

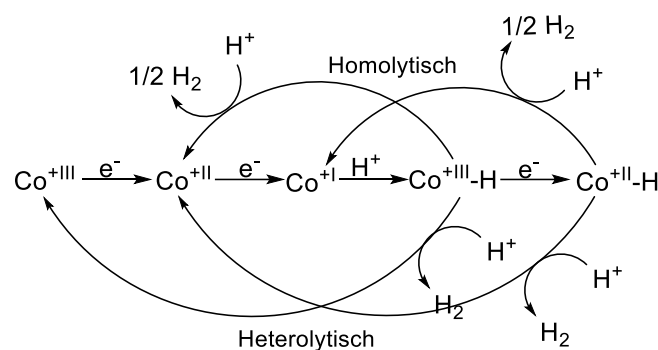


Abbildung 17: Die Bildung von Wasserstoff kann auf heterolytischen oder homolytischen Darstellungswegen erfolgen, wobei ein Katalysator, beispielsweise Co, zum Einsatz kommt.^[63]

1.8 Organische Leuchtdioden (OLED)

Metallkomplexe spielen nicht nur in der Katalyse eine zentrale Rolle, sondern auch in der Entwicklung moderner organischer Leuchtdioden (engl.: Organic Light Emitting Diodes, OLEDs). Insbesondere aufgrund ihrer charakteristischen Oxidationszustände stellen sie vielversprechende Materialien für den Lochtransport dar.^[65] Dieser Forschungsbereich ist Teil der Kategorie elektrolumineszierender Materialien (engl.: Electroluminescent, EL), deren technologische Nutzung mit der Entwicklung von Leuchtdioden (engl.: Light-Emitting Diodes, LEDs) auf Basis anorganischer Halbleiter begann.^[66]

Der grundlegende Aufbau einer Leuchtdiode beruht auf Halbleiter-Materialien, deren elektrische Eigenschaften durch gezielte Dotierung mit Fremdatomen modifiziert werden, sodass diese entweder positiv-leitend (p-leitend) oder negativ-leitend (n-leitend) sind (**Abbildung 18**, links). Die charakteristischen Valenz und Leitungsbandlücken des verwendeten Materials bestimmen die Farbe des emittierten Lichts.^[66] Hier besteht ein zentraler physikalischer Zusammenhang darin, dass eine Verringerung der Bandlücke zu einer Abnahme der emittierten Energie und einer Verlängerung der Wellenlänge führt. Diese Eigenschaft erklärt den Einsatz von Indiumgalliumnitrid (InGaN) in blauen LEDs, da dieses Material aufgrund seiner großen Bandlücke Licht im Bereich von 400-490 nm emittiert.^[66,67]

Aufbauend auf den LEDs stellt die Entwicklung von OLED-Materialien einen wegweisenden Meilenstein dar. Organische Materialien zeichnen sich durch ihre bemerkenswerte Fluoreszenz und hohe Quantenausbeute im sichtbaren Spektralbereich aus. Bereits frühe OLED-Systeme nutzten diese Eigenschaften und eröffneten neue Perspektiven für die effiziente Erzeugung von Licht in unterschiedlichen Zusammensetzungen.^[66-68] Eine OLED besteht aus mehreren aufeinander abgestimmten Schichten (**Abbildung 18**, rechts), die gemeinsam Licht erzeugen. Jede dieser Schichten erfüllt eine spezifische Funktion, um den Prozess der Lichtemission effizient zu gestalten. Zunächst gibt es die sogenannte Loch-Injektions-Schicht (engl.: Hole Injection Layer, HIL), deren Aufgabe es ist, positiv geladene Teilchen, sogenannte „Löcher“, von der Anode in die OLED einzuschleusen. Löcher sind Elektronenmangelstellen, die eine zentrale Rolle im Emissionsprozess spielen. Nach ihrer Injektion gelangen die Löcher in die angrenzende Loch-Transport-Schicht (engl.: Hole Transport Layer, HTL) (**Abbildung 18**, rechts). Diese Schicht sorgt dafür, dass die Löcher ungehindert weiter in die Emissionsschicht transportiert werden, wo die eigentliche Lichtentstehung stattfindet.^[68] In der Emissionsschicht (engl.: Emission Layer, EML) treffen die Löcher schließlich auf Elektronen, die von der gegenüberliegenden Seite der OLED, der Kathode,

eingespeist werden. Dieser Elektronenfluss erfolgt über die Elektron-Transport-Schicht (engl.: Electron Transport Layer, ETL), die den Elektronen den Weg zur EML ebnet. Sobald Löcher und Elektronen in der Emissionsschicht aufeinandertreffen, kombinieren sie und bilden sogenannte Exzitonen - kurzlebige Energiezustände, bei denen ein Elektron an ein Loch gebunden ist. Wenn diese Exzitonen in ihren Grundzustand zurückfallen, wird die dabei freiwerdende Energie in Form von Licht abgegeben.^[68]

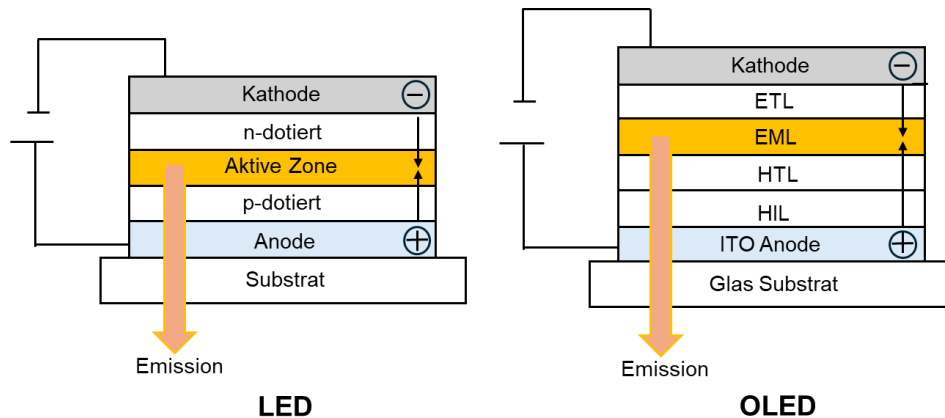


Abbildung 18: Querschnitt durch ein mehrschichtiges LED-Material mit einer negativ-dotierten (n-dotiert) Schicht, einer aktiven Zone und einer positiv-dotierten (p-dotiert) Schicht zwischen Kathode und Anode (links).^[66] Ausschnitt eines Multischicht OLED-Materials mit einer Elektron-Transport-Schicht (engl.: Electron Transport Layer, ETL), Emissions-Schicht (engl.: Emission Layer, EML), Loch-Transport-Schicht (engl.: Hole Transport Layer, HTL) und einer Loch-Injektions-Schicht (engl.: Hole Injection Layer, HIL) zwischen einer Kathode und einer ITO Anode (rechts).^[68]

Um diesen Prozess möglichst effizient zu gestalten, werden zusätzliche Zwischenschichten integriert, die den Ladungstransport gezielt steuern. So verhindert die Loch-Blockier-Schicht (engl.: Hole Blocking Barrier, HBL), dass Löcher die Emissionsschicht verlassen, während die Elektronentransportschicht (ETL) den gezielten Transport von Elektronen in die gewünschte Schicht sicherstellt. Ergänzend dazu sorgt die Elektron-Blockier-Schicht (engl.: Electron Blocking Barrier, HBB) dafür, dass Elektronen nicht in die HTL gelangen. Durch eine gezielte Auswahl und Abstimmung der Schichtmaterialien sowie deren energetischer Zustände lässt sich die Mobilität von Elektronen und Löchern weiter optimieren. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Rekombination genau in der Emissionsschicht stattfindet, was für eine hohe Effizienz der Emission entscheidend ist. (**Abbildung 19**).^[69]

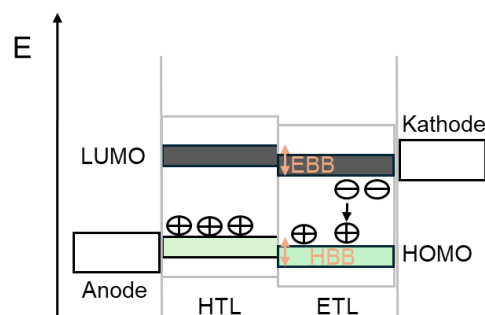


Abbildung 19: Energieschema einer OLED mit einer HTL und ETL.^[70]

Abbildung 20 zeigt typische organische Halbleitermaterialien, die in OLEDs zum Einsatz kommen. Diese lassen sich in drei Hauptkategorien unterteilen: niedermolekulare Verbindungen, Polymere und Metallkomplexe. Zudem werden sie anhand ihrer spezifischen Funktion innerhalb der verschiedenen Schichten klassifiziert, etwa in der Loch- oder Elektronentransportschicht.

Ein bekanntes Material ist Alq₃ (Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)), das durch seine hervorragende Elektronenleitfähigkeit und seine Eignung als grüner Emmitter hervorsteht (**Abbildung 20, 1**). Ein weiteres Beispiel ist TPD (*N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin), das häufig als Lochtransportschicht eingesetzt wird (**Abbildung 20, 2**). Für die Erzeugung von blauem Licht, als Emmitter wird oft DPVBi (4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl) verwendet (**Abbildung 20, 3**), während IrPPy (Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)) ein phosphoreszierender grüner Emmitter ist (**Abbildung 20, 4**).^[69,71]

Die Materialien Alq₃, TPD, DPVBi, IrPPy sind bekannte Vertreter in der OLED-Technologie. Einige dieser Beispiele können nach Rekombination von Elektronen und Löchern sichtbares Licht aussenden, wie Alq₃, DPVBi, IrPPy. Insbesondere Metallkomplexe wie IrPPy sind aufgrund ihrer Fähigkeit zur Phosphoreszenz von großer Bedeutung. Sie ermöglichen nicht nur die Emission von Licht aus angeregten Singulett-Zuständen (25 %), sondern auch aus Triplett-Zuständen (75 %). Dies führt zu einer höheren Quantenausbeute und macht diese Materialien äußerst effizient.^[69,71]

Die außergewöhnliche Fähigkeit dieser Materialien, elektrische Ladungen wie Elektronen und Löcher effizient zu transportieren, beruht auf ihrem erweiterten π -System, das die ionischen und radikalen Zustände stabilisiert. Zudem begünstigt die flache Molekülstruktur eine starke Überlappung der Molekülorbitale, wodurch der Ladungstransport weiter verbessert wird. Diese Eigenschaften sind insbesondere bei niedermolekularen Verbindungen ausgeprägt.^[69,71]

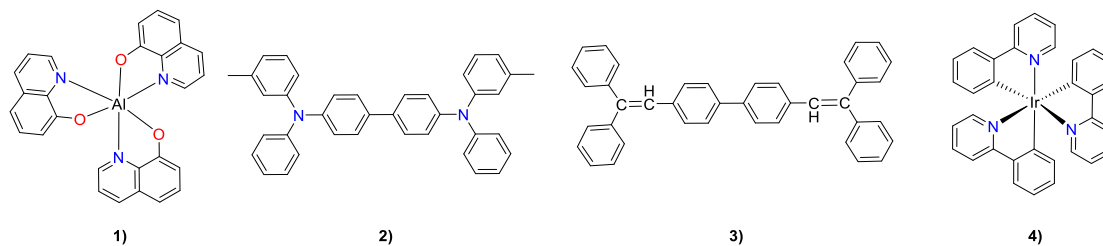


Abbildung 20: 1) Alq₃ (= Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)) 2) TPD (= *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin) 3) DPVBi (= 4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl) 4) IrPPy (= Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)).^[71]

2 Motivation

Angesichts des ansteigenden Verbrauchs fossiler Energieträger und den damit verbundenen ökonomischen, gesundheitlichen sowie ökologischen Belastungen gewinnt der Einsatz erneuerbarer Energiequellen in zunehmendem Maße an Relevanz. Insbesondere molekularer Wasserstoff (H_2), der durch lichtinduzierte Photoredoxkatalyse erzeugt wird, rückt dabei verstärkt in den Fokus der Forschung. In diesem Kontext stellt die Konzeption geeigneter Photosensibilisatoren (PS) ein vorrangiges Ziel dar, wobei bislang primär auf Edelmetalle wie Ruthenium, Osmium oder Iridium zurückgegriffen wird. Um eine kostengünstigere und umweltfreundlichere Alternative zu finden, richtet die Forschung ihren Schwerpunkt zunehmend auf Übergangsmetalle der ersten Reihe, welche höhere Vorkommen in der Erdkruste aufweisen.

Obwohl zu Beginn dieser Forschungsarbeit nur eine begrenzte Literaturbasis vorhanden war, legen die aktuellen Erkenntnisse nahe, dass die bekannten Co-Systeme eine relativ kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes aufweisen und dieser durch energetisch tiefer liegende MC-Zustände deaktiviert wird. Demnach verfolgt diese Arbeit das übergeordnete Ziel, kobaltbasierte Photosensibilisatoren zu entwickeln und zu untersuchen – mit Blick auf zukünftige katalytische sowie optoelektronische Anwendungen. Aufbauend auf der umfangreichen Literatur zu Eisenkomplexen, gewinnt Kobalt in der Photophysik an Interesse aufgrund seiner ausgeprägteren Ligandenfeldaufspaltung, welche eine präzisere Steuerung der elektronischen Eigenschaften erlaubt. Zudem deuten aktuelle Studien darauf hin, dass bestimmte Kobaltkomplexe in der Marcus-invertierten Region agieren, was ihr Potenzial für effiziente Ladungstransferprozesse und katalytische Anwendungen weiter unterstreicht.^[72,73]

Diese Beobachtungen verdeutlichen, wie wichtig es ist, die zugrunde liegenden Prozesse im Detail zu verstehen. Daher ist die Synthese von Komplexreihen essenziell im Bereich der Kobalt-Chemie, um ein besseres Verständnis seiner Photosensibilisatoren zu erlangen. Dabei konzentriert sich die Untersuchung auf zwei wesentliche Aspekte: Zum einen wird der Einfluss starker σ -Donoren - etwa in Form von NHC- sowie cyclometallisierenden Einheiten - analysiert, zum anderen wird untersucht, inwiefern π -Akzeptoren wie Pyrazol und Pyridin das System beeinflussen. Ergänzend dazu wird der Substituenteneffekt innerhalb des Ligandengerüsts analysiert, um eine präzise elektronische Feinabstimmung zu ermöglichen. Ferner wird die Koordinationsumgebung variiert, um gezielt die molekulare Geometrie der Kobaltkomplexe zu beeinflussen. Während tridentate Liganden die Rigidität erhöhen, bieten bidentate Liganden eine größere strukturelle Flexibilität, die die gezielte Steuerung der Koordinationssphäre erleichtert. Durch diesen methodischen Ansatz wird untersucht, wie sich die Ligamentopologie auf die Stabilität, Geometrie und photochemischen Eigenschaften der Kobaltkomplexe auswirkt.^[46] ^[74]

Abbildung 21 fasst die Ziele dieser Arbeit zusammen. Im Zentrum der Untersuchungen stehen die bidentaten Liganden, wobei insbesondere die Effekte von Substituenten mit +M-, -M-, -I- und +I- Einfluss beleuchtet werden.

Die erhaltenen Systeme werden im Bereich der Synthese (**Kapitel 5**) detailliert betrachtet, um die Grundlagen für eine vertiefte Analyse zu schaffen. Darauf folgt die Untersuchung der Kristallstrukturen und Bindungswinkel (**Kapitel 6.1**), die essenziell sind, um strukturelle Zusammenhänge zu verstehen. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf den Redoxeigenschaften und der Stabilität der Oxidationsstufen, welche mittels Cyclo- und Spektroelektrochemie (**Kapitel 6.2.1 & 6.2.2**) bestimmt werden. Diese sind entscheidende Faktoren, wenn verschiedene Oxidationsstufen für katalytische Anwendungen in Betracht gezogen werden sollen. Ergänzend dazu werden UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt, um die angeregten Zustände der Systeme zu charakterisieren (**Kapitel 6.3**). Alle experimentellen Daten werden durch DFT-Berechnungen unterstützt und weiter interpretiert, um ein umfassendes Bild der zugrunde liegenden Prozesse zu erhalten. Zudem liefern speziell bidentate Systeme charakteristische NMR-Daten, die für weiterführende Untersuchungen von hoher Relevanz sind, weshalb diese Systeme ebenfalls eingehend analysiert werden (**Kapitel 6.4**). Über die katalytischen Prozesse hinaus (**Kapitel 7.1**) wird auch das Potenzial der Systeme im Bereich der Optoelektronik - etwa für den Einsatz in OLED-Systemen - evaluiert (**Kapitel 7.2**).

Zusammenfassend verfolgt diese Arbeit das Ziel, ein umfassendes Verständnis der strukturellen, elektronischen und photochemischen Eigenschaften kobaltbasierter Photosensibilisatoren zu erlangen. Hierzu werden die Ligandeneffekte, die Koordinationsumgebung sowie die Isomerie untersucht, um ein tiefergehendes Wissen über die Komplexe zu gewinnen. Langfristig eröffnet dies neue Möglichkeiten für den Ersatz von Edelmetallen in der photokatalytischen Wasserspaltung und Optoelektronik und stellt damit einen wichtigen Schritt in Richtung nachhaltiger und kosteneffizienter Verbindungen dar.

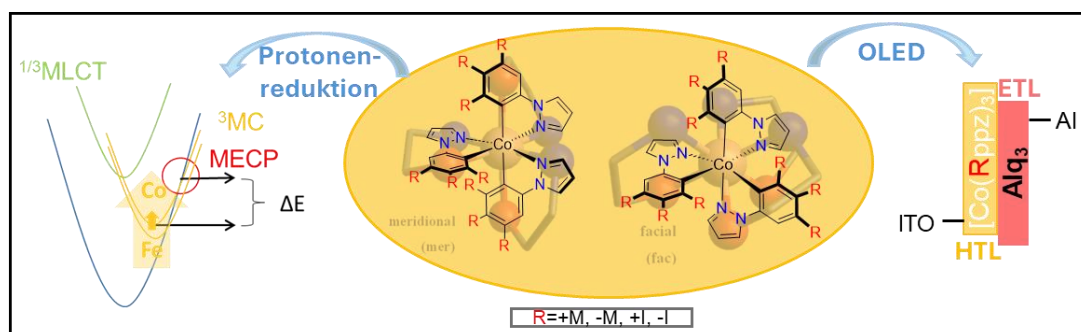


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ziel-Kobaltkomplexe und ihrer vorgesehenen Anwendungsbereiche.

3 Synthese eines tridentaten Komplexes

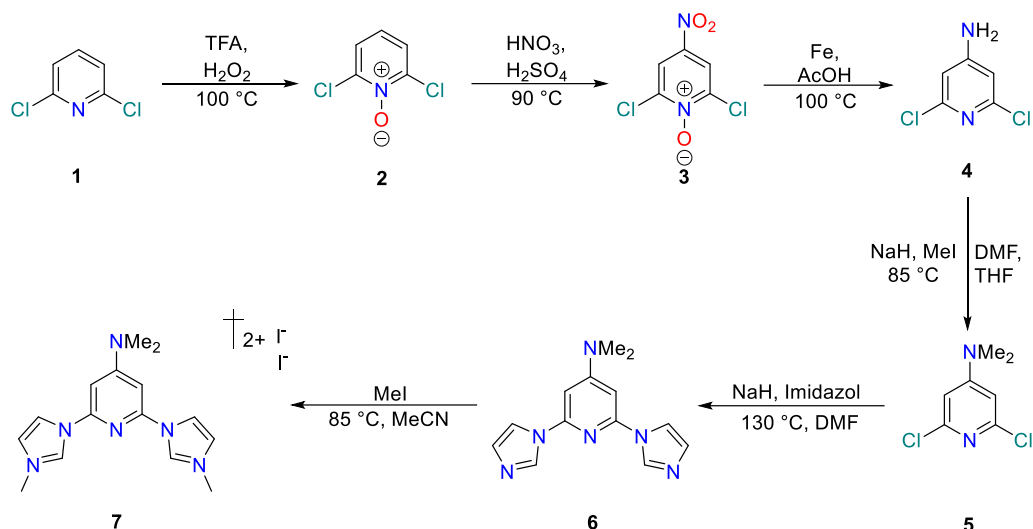
In diesem Kapitel wird ein Komplex auf Basis eines tridentaten Ligandensystems untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Wechselwirkung von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC) und Pyridinen mit Kobalt liegt. Aufbauend auf bisherigen Studien wurde eine Aminfunktion in das Pyridinrückgrat integriert^[35], um die π -Akzeptorfähigkeit des Pyridins gezielt zu verringern und stattdessen die σ -Donorfähigkeit zu verstärken. Während vergleichbare Eisenkomplexe in früheren Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss zeigten, wird für den isoelektronischen Co^{III} -Komplex ein abweichendes Verhalten erwartet. Die Charakterisierung des Systems erfolgt mittels spektroskopischer Analysen sowie TD-DFT-Berechnungen, die gemeinsam eine detaillierte Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften ermöglichen.

3.1 Synthese eines C^NC-Liganden

Die Synthese des Liganden **7** ($\text{BIP}^{\text{NMe}_2} = 3,3'-(4-(\text{dimethylamino})\text{pyridin-2,6-diyl})\text{bis}(1\text{-methylimidazol-3-ium})$) (siehe **Schema 1**) wurde gemäß einer etablierten Syntheseroute durchgeführt, wie sie von HAY *et al.*^[75] und VUKADINOVIC, BAUER *et al.*^[76], beschrieben wurde. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,6-Dichlorpyridin (**1**) wurde dieses im ersten Reaktionsschritt durch Oxidation mit Trifluoressigsäure (TFA) und einer 35 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung in das entsprechende N-Oxid (**2**) überführt. Die Oxidation des Stickstoffatoms ermöglichte im Anschluss eine selektive Nitrierung an der C₄-Position des Pyridinrings durch die Verwendung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure.

Das Zwischenprodukt **3** wurde anschließend durch Reduktion mit Eisenpulver in Eisessig (AcOH) zur Aminverbindung **4** umgesetzt. Für die weitere Verarbeitung wurde das Amin zunächst deprotoniert und anschließend methyliert, um das Derivat **5** zu erhalten. In einem darauffolgenden Reaktionsschritt wurde **5** mit deprotoniertem Imidazol zu dem Zwischenprodukt **6** umgesetzt. Abschließend erfolgt die Methylierung der Imidazole durch Zugabe von Methyljodid (MeI), wodurch das gewünschte Produkt **7** erhalten wurde.

.

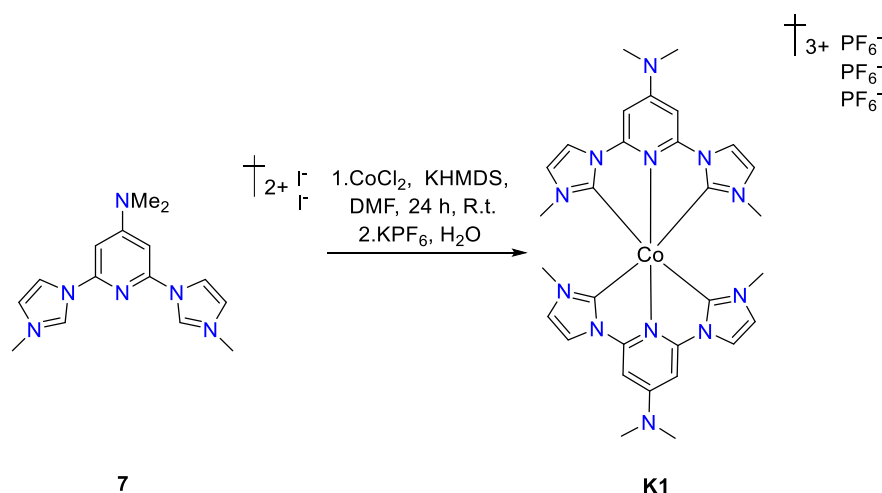


Schema 1: Synthese des Liganden **7** ($\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$ = 3,3'-(4-(dimethylamino)pyridin-2,6-diyl)bis(1-methylimidazol-3-ium)) über einen 5-schrittigen Mechanismus.

3.2 Komplexsynthese von $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$

Die Synthese des Komplexes **K1** ($[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$) in **Schema 2** erfolgte in Anlehnung zu VUKADINOVIC, BAUER *et al.*^[76,77] Die Koordination des Liganden $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$ (**7**) an das Metallzentrum wurde durch folgende Schritte realisiert: Zunächst wurde der Ligand mit Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) deprotoniert, um eine anschließende Koordination an ein Co^{II} -Zentrum (CoCl_2) zu ermöglichen. Die Reaktion fand bei Raumtemperatur in trockenem Dimethylformamid (DMF) unter anaeroben Bedingungen (Argon-Atmosphäre) statt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Methanol (MeOH) gequench und unter atmosphärischen Bedingungen aufgearbeitet, wodurch die oxidierte Co^{III} -Spezies entstand.

Abschließend wurde der Reaktionslösung eine gesättigte Lösung von Kaliumhexafluorophosphat (KPF_6) zugesetzt, um durch Salzmetathese/Ionenaustausch das Iodid-Anion gegen PF_6^- -Ionen auszutauschen. Zur Aufreinigung des Komplexes wurde eine Kristallisation durchgeführt, wobei Acetonitril (MeCN) als Lösungsmittel und Diethylether als Antisolvens verwendet wurde. Abgesehen von ihrer Nutzung zur Aufreinigung konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden, die eine ausreichende Qualität für die Kristallstrukturanalyse aufwiesen. Der Komplex wurde als gelber Feststoff erhalten, die Ausbeute betrug 25.5 %.



Schema 2: Komplexsynthese von $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ **K1** über den Liganden **7** ($\text{BIP}^{\text{NMe}_2} = 3,3'-(4-(\text{dimethylamino})\text{pyridin-2,6-diyl})\text{bis}(1\text{-methylimidazol-3-ium})$).

4 Charakterisierung des tridentaten Systems

Zur umfassenden Charakterisierung des tridentaten Komplexes **K1** wurden sowohl spektroskopische als auch elektrochemische Methoden eingesetzt. Dabei wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung der optischen Eigenschaften sowie Cyclovoltammetrie (CV) zur Analyse des elektrochemischen Verhaltens herangezogen. Ergänzend wurden die experimentellen Daten durch TD-DFT-Berechnungen weiter vertieft und interpretiert.

Für die bessere Vergleichbarkeit der Absorptionsspektren von $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$ (**7**) und $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ (**K1**) wurden diese mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[76] in **Abbildung 22** (**Tabelle 2**) gegenübergestellt.

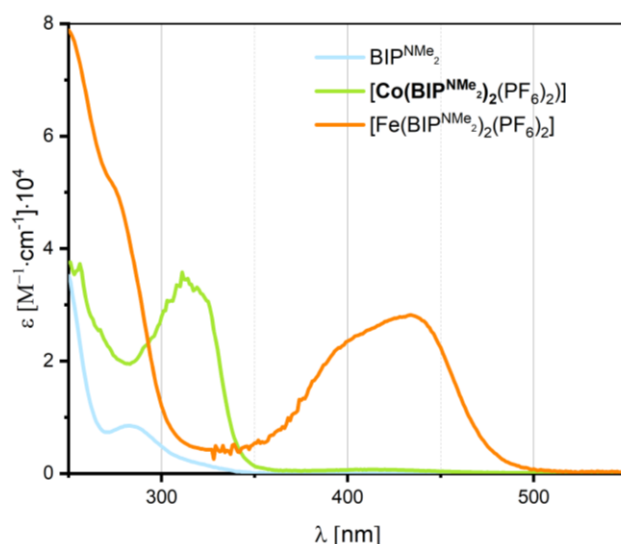


Abbildung 22: UV/Vis-Spektrum von $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$, $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ und $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ mit einer Konzentration von 10^{-5} M in Acetonitril, wobei die Daten von $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ aus der Literatur entnommen wurden zum besseren Vergleich der Spektren.^[78]

Das Spektrum des Co-Komplexes **K1** weist charakteristische Absorptionsbanden bei 314 nm und 413 nm auf, während der Ligand **BIP^{NMe2}** (**7**) im kurzwelligen Bereich bei 282 nm absorbiert. In Gegenüberstellung zum theoretisch berechneten Spektrum (**Abbildung 23**) wird ersichtlich, dass Absorptionsbanden unterhalb von 350 nm Intraligand Charge-Transfer Übergängen (ILCT) entsprechen. Insbesondere wird bei etwa 314 nm ein ILCT-Übergang vom Pyridinring zu den NHC-Sequenzen angenommen, während bei 300 nm Übergänge aus den NHC-Sequenzen in die Pyridin-Einheit identifiziert wurden. Die Absorptionsbande oberhalb 350 nm wird gemäß den Berechnungen (**Abbildung 23**) einem Ligand-zu-Metall-Charge-Übergang (LMCT) zugeordnet, mit einer berechneten Intensität von $0.073 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tabelle 2: Absorptionsdaten, der Verbindungen **BIP^{NMe2}**, **[Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₃** und **[Fe(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂** bei einer Konzentration von 10^{-5} M in MeCN.

Verbindung	$\lambda_{\text{abs., max}} [\text{nm}]; (\epsilon \cdot 10^4 [\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}])$
BIP^{NMe2}	282 (0.85)
[Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₃	314 (3.46) 413 (0.073)
[Fe(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂	273 (5.18) 434 (2.82)

Diese Zuordnungen lassen darauf schließen, dass die Relaxationskaskade nach dem ILCT-Übergang zur Besetzung des LMCT-Übergangs führt, analog zu dem in der Literatur bekannten Komplex **[Co(dgppz)₂]³⁺** (**dgppz** = 2,6-diguanidylpyrazin).^[56] Jedoch lässt sich im direkten Vergleich mit dem **[Fe(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂**-Komplex ein MLCT-Übergang beobachten (**Abbildung 23**, rechts). Bei diesem Komplex sind die ILCT-Übergänge blauverschoben und treten bei etwa 250 nm auf. Zudem zeigt der MLCT-Übergang bei 440 nm eine deutlich höhere Extinktion mit einem molaren Absorptionskoeffizienten von $2.82 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, was ihn signifikant von dem Kobalt-Komplex unterscheidet (**Abbildung 22**).

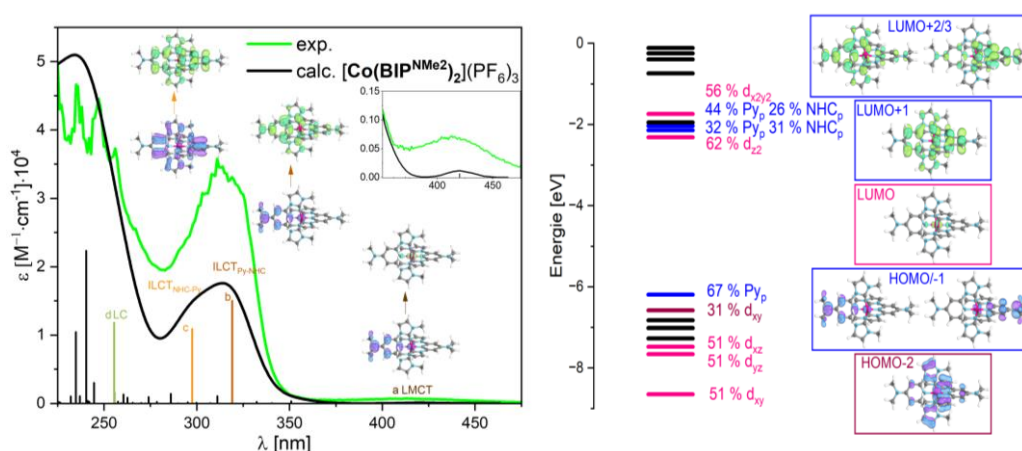


Abbildung 23: Experimentell bestimmtes UV/Vis-Spektrum gegenübergestellt zu theoretisch berechneten UV/Vis-Daten (TPSSH-Funktional^[79], def2-TZPP-Basisatz^[80] und SMD Lösungsmittelmodell^[81] (MeCN) (links). Berechnetes Molekülorbitalschema von **[Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₃** (rechts).

In **Abbildung 23** (rechts) ist das Molekülorbitalschema der Co^{+III} -Verbindung dargestellt. Ein LMCT-Übergang bedeutet eine Elektronenübertragung von der Pyridin-Einheit des Liganden (HOMO-2) in das d_{z^2} -Orbital des Kobalts (LUMO).

Die Verbindung wurde ebenfalls auf ihre Lumineszenzeigenschaften untersucht (siehe **Abbildung 24** (links)). Dazu wurde eine Lösung des Komplexes in Acetonitril (MeCN) mit einer Konzentration von 10^{-5} M vermessen. Bei einer Anregungswellenlänge von 285 nm zeigte die Verbindung eine Emissionsbande bei 339 nm, während der Ligand selbst eine Emission bei 424 nm aufwies. Es wird vermutet, dass der Ursprung in partiell dissoziiertem Liganden und einer schwachen $^1\text{ILCT}$ -Emission liegt.

Diese Interpretation wird durch Tieftemperaturmessungen gestützt (siehe **Abbildung 24**, rechts). Bei diesen Messungen wurde nur eine Emissionsbande bei 424 nm beobachtet, was darauf hinweist, dass partiell dissoziierter Ligand vorliegt, dessen Emission bei niedrigen Temperaturen dominiert. Zudem ist etwa bei 339 nm eine Schulter zu erkennen, die auf die zuvor bei Raumtemperatur ermittelte Emission hindeutet.

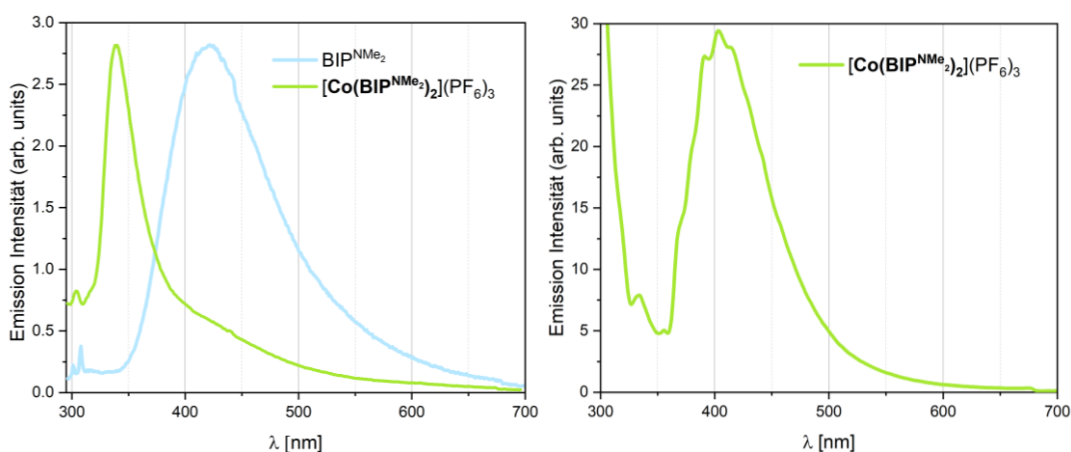


Abbildung 24: Emissionsspektren für Raumtemperatur-Messungen von $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$ und $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ (links) mit einer Konzentration von 10^{-5} M in MeCN bei einer Anregungswellenlänge von 285 nm. Tieftemperatur-Messung mit $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ (rechts) mit einer Konzentration von 10^{-5} M in Butyronitril bei einer Anregungswellenlänge von 285 nm.

Der Komplex wurde auch hinsichtlich seiner elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Komplex irreversibel elektrochemisch oxidiert wurde (siehe **Anhang, Abbildung 113**). Dennoch wurde versucht, die Verbindung chemisch zu oxidieren, um Co^{+IV} -Spezies zu erzeugen. Dies führte jedoch zur Zersetzung der Verbindung.

5 Synthese bidentater Systeme

In diesem Kapitel werden bidentate Systeme auf Basis von *N*-Arylpyrazolen eingehend analysiert. Obwohl diese Systeme bereits in der Literatur beschrieben sind, ermöglicht ihre Darstellung in dieser Arbeit eine vertiefte Untersuchung der gewählten elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten. Diese spielen eine entscheidende Rolle bei der Bewertung ihres Einflusses auf die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums.

5.1 Syntheseplan von *N*-Arylpyrazolen

Es existieren diverse Methoden, um die *N*-Arylpyrazol-Verbindungen zu synthetisieren. Zu den genannten Methoden zählt auch die Cyclokondensation von *N*-Arylhydrazinen mit unterschiedlichen 1,3 - difunktionalisierten Komponenten. Allerdings neigen Arylhydrazine bei erhöhten Temperaturen zur exothermen Zersetzung, was zu einer potenziell explosiven Reaktion führen kann. Kupferkatalysierte Reaktionen wiederum können nur unter sorgfältiger Kontrolle der Reaktionsparameter effizient durchgeführt werden. Insbesondere Ullmannkondensationen mit Kupfer-Katalysatoren erfordern hierfür hohe Temperaturen. Zudem stellen Faktoren wie Toxizität, hohe Kosten und die Notwendigkeit stöchiometrischer Mengen eine zusätzliche Herausforderung dar, die ihre Anwendung einschränken kann. Alternative Reaktionswege wurden von CRISTAU *et al.*^[82,83] entwickelt, wobei die Reaktionstemperatur durch den Einsatz kostengünstiger Kupfer-Katalysatoren in Kombination mit Arylbromiden auf 50-82 °C gesenkt werden konnte. Zudem wurde festgestellt, dass Oxime, insbesondere Salicylaldoxim, aufgrund ihrer ausgeprägten Chelatisierungskapazität gegenüber Metallen - insbesondere Cu^{I} - eine stabilisierende Wirkung auf den Katalysator ausüben (siehe **Abbildung 25**). Das Potenzial dieser Reaktion konnte durch den Einsatz komplexierender Lösungsmittel wie Pyridin oder Acetonitril, die eine starke Wechselwirkung mit Kationen eingehen, weiter optimiert werden. Darüber hinaus verhindert diese Methode die Dismutation von Cu^{I} zu Cu^0 und Cu^{II} , wodurch die Stabilität des katalytischen Systems weiter erhöht wird. Die daraus resultierenden Reaktionsbedingungen sind als ausgesprochen mild zu bewerten, da bereits eine moderate Temperatur von 82 °C für eine effiziente Umsetzung ausreicht. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung konnte zudem festgestellt werden, dass das Kation der Base Cs_2CO_3 eine geringere Wechselwirkung mit dem korrespondierenden Anion aufweist als das Kation von K_2CO_3 , was potenziell Auswirkungen auf die Reaktivität und Effizienz des Systems haben kann.

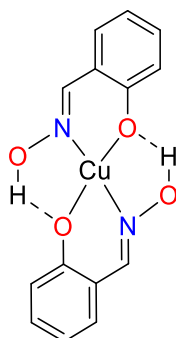
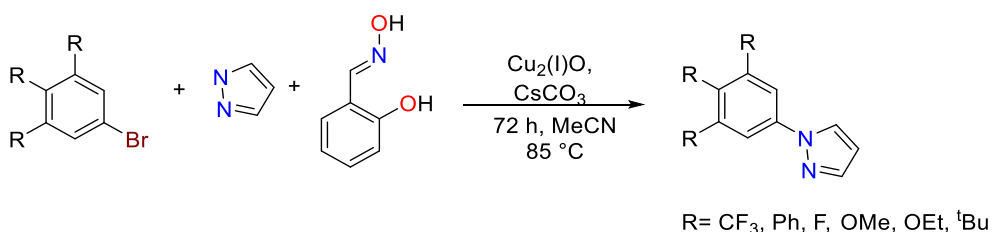


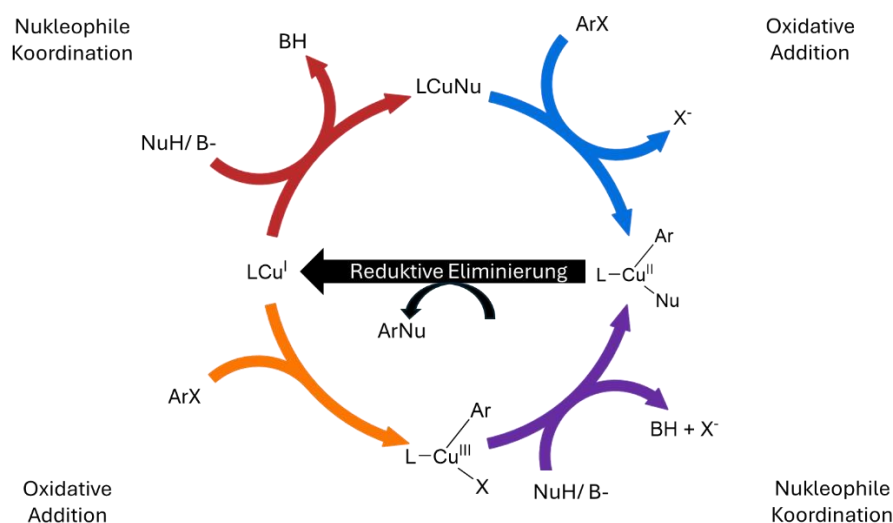
Abbildung 25: Koordination von Salicylaldoxim am Kupfer.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zuvor diskutierte Methode angewendet, um die Ullmannkondensation für die Synthese der bidentaten Ligandensysteme erfolgreich durchzuführen (**Schema 3**). Die *N*-Arylpyrazole (**Schema 3**) werden über die Synthese von Pyrazol (1.5 eq) zusammen mit verschiedenen substituiertem Phenylbromid (1 eq) in Acetonitril MeCN bei 85 °C unter Argon-Atmosphäre umgesetzt. Als Katalysator werden 10 mol% Kupfer(I)oxid (Cu₂O) in Gegenwart von Salicylaldoxim (0.4 eq) und der Base Cs₂CO₃ (4 eq) eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 72 h über Celite filtriert, mit DCM extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Ligand wird je nach Struktur mit variierender mobiler Phase chromatographisch aufgereinigt und ergab passable Ausbeuten von 40.2-88.6 %. Hier ist zu beachten, dass der unsubstituierte Ligand kommerziell erworben (1-Phenyl-1*H*-Pyrazol = ppz) wurde.



Schema 3: *N*-Arylierung von Pyrazol mit funktionalisiertem Brombenzol in einer Ullmannkondensation. Die Reste variieren in der *meta*, *ortho* und *para*-Position.

Die Ullmannkondensation (**Schema 4**) beinhaltet zwei mögliche Reaktionswege. Dazu gehört zum einen die nukleophile Koordination von Pyrazol (NuH) an Cu^{+I}. Dies erfolgt über eine Deprotonierung mit der Base Cs₂CO₃ (B⁻) an Pyrazol. Anschließend wird das Arylhalogenid unter Abstraktion des Halogenid-Anions oxidativ an das CuNu addiert. Daraufhin findet eine reduktive Eliminierung statt, bei der das Endprodukt Arylpyrazol (ArNu) entsteht. Dabei wird eine Cu^{+I}-Spezies freigesetzt, die erneut in den Katalysezyklus eintritt. Der untere Teil des Katalysezyklus verläuft über die oxidative Addition des Arylhalogenids an das Kupferzentrum, im Anschluss geht das Cu^{+III}ArX-Addukt eine nukleophile Koordination mit Pyrazol (NuH) ein. Das ausgebildete Cu^{+II}ArNu bildet in einer reduktiven Eliminierung das gewünscht Produkt ArNu, unter Ausbildung der Katalysatorspezies Cu^{+I}.^[84,85]



Schema 4: $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ -Katalysezyklus postuliert für eine Ullmann-Kupplung.^[84]

In den **Abbildung 26** und **Abbildung 27** wird ein Überblick über die synthetisierten *para*-, *ortho*- und *meta*-substituierten Verbindungen gegeben. Hier ist zu beachten, dass die Liganden-Kennzeichnung in Bezug auf das Metall vorgenommen wurde für eine bessere Übersicht. Ziel dieser Modifikationen war es, die Elektronendichte am Liganden gezielt zu variieren, in Form von elektronendonierenden Gruppen (Electron-Donating Groups, EDG) und elektronenziehenden Gruppen (Electron-Withdrawing Groups, EWG), und der Erweiterung des π -Systems erweitern. So kann der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Unterscheidung der elektronischen Effekte der funktionellen Gruppen erfolgt anhand des Hammett-Parameters.^[86] Bei den *meta*-substituierten Liganden (**Abbildung 26**) zählt die tert-Butyl-Gruppe (tBuppz) zu der elektronenschiebenden Funktionalität, wobei ihr elektronischer Einfluss relativ gering ist.^[86] In *meta*-Substitution zum Metall zeigen auch Phenyl-Gruppen (bppz) lediglich einen geringen elektronischen Einfluss. Weitere Substituenten wie Methoxy- (OMeppz), Ethoxy- (OEtppz), Trifluormethyl- (CF_3 ppz) und Fluor-substituierte-Liganden (Fppz) wirken ebenfalls elektronenziehend, jedoch mit einem deutlich stärkeren Einfluss.^[86]

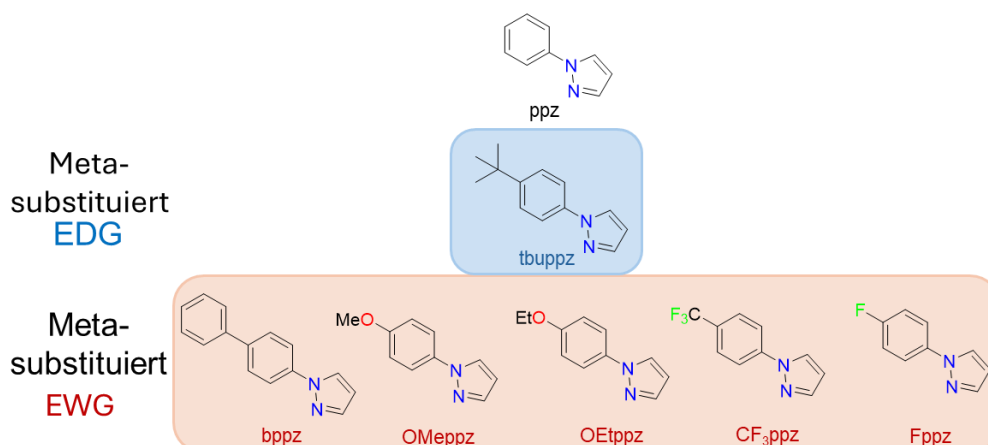


Abbildung 26: Überblick der *meta*-substituierten Liganden in Bezug auf das Metall. Hier wird differenziert zwischen elektronenschiebenden (EDG) und elektronenziehenden- (EWG) Substituenten.

Abbildung 27 zeigt die *para*-substituierten Verbindungen in Bezug auf das Metallzentrum. Die Auswahl der Substituenten erfolgte gezielt, da deren elektronischer Einfluss in *para*-Position deutlich von denen in *meta*-Position abweichen kann.^[86] So wirkt die Methoxy-Gruppe (OMepz) in *para*-Stellung elektronenschiebend- ähnlich wie die tert-butyl-Gruppe (tBuppz). Demgegenüber werden auch elektronenziehende Gruppen wie Fluor (Fppz) sowie deren Wirkung in *para*- und *meta*-Position, exemplarisch am Liganden (CF₃)₂ppz.

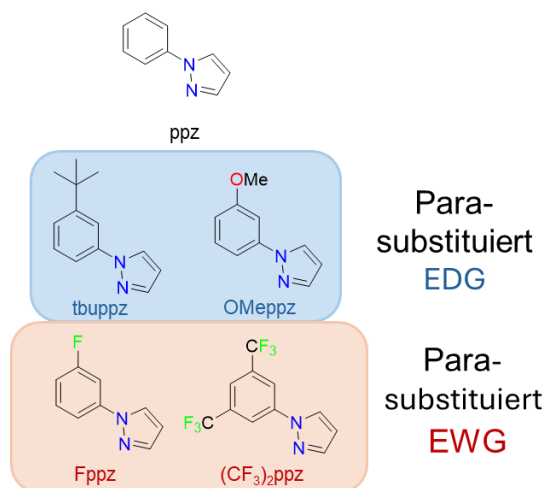


Abbildung 27: Überblick der *para*-substituierten Liganden in Bezug auf das Metall, unterteilt in elektronenschiebende (EDG) - und elektronenziehende- (EWG) - Gruppen.

Eine Zusammenfassung aller hergestellten Liganden mit jeweiliger Ausbeute sind in **Tabelle 3** wiederzufinden.

Tabelle 3: Übersicht der synthetisierten Liganden mit ihren Abkürzungen, den verwendeten Ausgangsstoffen und den erzielten Ausbeuten.

Ligand	Abkürzung	Startmaterial	Ausbeute [%]
1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol ^a	ppz	-	-
1-(4-Trifluormethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>m</i>-CF₃ppz	1-Bromo-3-(trifluoromethyl)benzen	70.5
1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>m</i>-bppz	1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1 <i>H</i> pyrazol	59.2
1-(4-Fluormethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>m</i>-Fppz	1-(4-Fuormethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	49.2
1-(4-Methoxyphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>m</i>-OMeppz	4-Bromanisol	69.2
1-(4-Ethoxyphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>m</i>-OEtppz	4-Bromophenetol	76.1
1-(4-Tert-butyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>m</i>-tbuppz	1-Bromo-4-tert-Butylbenzen	75.5
1-(3-Tert-butyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>p</i>-tbuppz	1-Bromo-3-tert-butylbenzen	50.6
1-(3-Methoxyphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>p</i>-OMeppz	3-Bromanisol	88.6
1-(3-Fluormethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	<i>p</i>-Fppz	1-(3-Fuormethylphenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	40.2
1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	(CF₃)₂ppz	1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	49.0

^a kommerziell erhältlich.

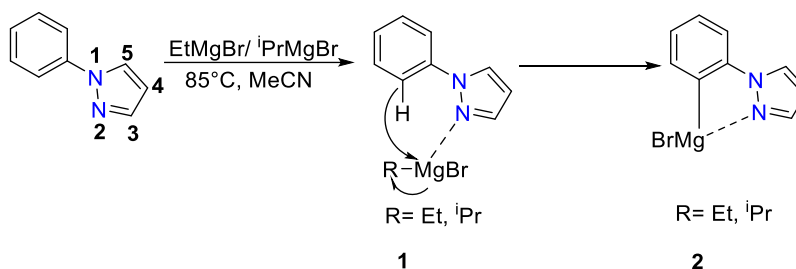
5.2 Komplexsynthese

Die Synthese der Komplexe basiert sowohl auf etablierten, in der Literatur bekannten Methoden als auch auf neuartigen Ansätzen zur gezielten Darstellung von Sonderfällen, die bislang nicht beschrieben wurden. Dementsprechend werden in diesem Kapitel neue Erkenntnisse gewonnen, die das Verständnis der Syntheseprozesse erweitern und zur Optimierung bestehender Methoden beitragen.

5.2.1 Syntheseplan

Die Untersuchungen von MARXER *et al.*^[87] haben gezeigt, dass die Orthometallierung von 1-Phenyl-1*H*-Pyrazol ausschließlich unter Verwendung von Magnesiumorganyle erfolgreich realisiert werden kann. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die gewünschte Deprotonierung bevorzugt am Phenylring erfolgt (siehe **Schema 5, 2**), während Nebenprodukte mit Substitutionen am Pyrazolring in der 3. und 5. Position lediglich in geringem Umfang auftreten. Diese ausgeprägte Selektivität ist primär auf die Bildung eines stabilen fünfgliedrigen Zwischenkomplexes zurückzuführen. Im Gegensatz dazu neigen lithiumorganische Verbindungen dazu, bevorzugt eine Deprotonierung am Pyrazolring zu induzieren, was die gezielte Steuerung der Reaktion erheblich beeinflusst.^[87,88]

Der in **Schema 5** dargestellte Mechanismus (**1**) basiert auf einer selektiven Deprotonierung in *ortho*-Position zum Pyrazol unter Verwendung eines Alkylmagnesium-Grignard-Reagenzes ($R = \text{Et}, ^i\text{Pr}$). Für die Synthese der Komplexverbindungen wurde bevorzugt Ethylmagnesiumbromid als Transmetallierungsreagenz eingesetzt (**Schema 5**). In speziellen Fällen, insbesondere bei Substituenten in *para*-Position zum Metall, wie im Fall der Methoxy-Gruppe, erwies sich jedoch eine stärkere Base wie Isopropylmagnesiumbromid als effektiver. Daraus lässt unter anderem ableiten, dass das *ortho* ständige Proton am Liganden (**Schema 5, 1**), insbesondere in Anwesenheit einer Methoxy-Gruppe, die Acidität des Liganden signifikant beeinflusst. Diese Reaktion wird in Abhängigkeit von der angestrebten Komplexsynthese mit dem Liganden 1-Phenyl-1*H*-Pyrazol in Tetrahydrofuran (THF) bei 85 °C durchgeführt. Infolgedessen bildet sich ein fünfgliedriges Magnesium-Intermediat (**Schema 5, 2**), das als Schlüsselverbindung für die Weiterreaktion dient.



Schema 5: Reaktionsmechanismus der Orthometallierung von 1-Phenyl-1*H*-pyrazol mit Alkylmagnesiumbromid ($R = \text{Et}, ^i\text{Pr}$).

Im nächsten Schritt wird Kobalt(II)-chlorid (CoCl_2) in THF bei 85 °C erhitzt, um ein $\text{CoCl}_2 \cdot \text{THF}$ -Addukt zu generieren. Diese Verbindung konnte durch Elementaranalyse als $\text{CoCl}_2 \cdot \text{THF}_1$ identifiziert werden. Derartige Addukte sind in der Literatur gut beschrieben und zeigen häufig eine verbesserte Reaktivität bzw.

verbesserte Löslichkeit, was auf eine optimierte Koordination der bidentaten Liganden zurückgeführt werden kann.^[89]

Das $\text{CoCl}_2 \cdot \text{THF}_1$ Addukt wird anschließend dem Magnesium-Zwischenprodukt **2** zugegeben, wodurch der bidentate Komplex gebildet wird. Während dieser Reaktion tritt ein charakteristischer Farbumschlag von braun zu tiefbraun oder schwarz auf. Nach zweistündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit DCM und wässrigem NH_4Cl extrahiert, um Magnesium-Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend erfolgt die Trocknung über Na_2SO_4 , gefolgt von der Entfernung des Lösungsmittels. Zur weiteren Abtrennung von Nebenprodukten bzw. Filtration von unlöslichen Bestandteilen wird der erhaltene Komplex mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit DCM gereinigt. Auffällig ist, dass die Komplexe auf der Säule einen intensiven orangen Farbbereich zeigen. Ein längerer Kontakt mit saurem Kieselgel kann zu einem Farbumschlag von Gelb oder Orange zu Lila führen. Ob dabei eine Zersetzung der Verbindung erfolgt, ist bislang nicht geklärt.

Die anschließende Kristallisation der Komplexe erfolgt durch langsame Dampf- oder Schichtdiffusion. Hierbei wird ein Antisolvent, wie Cyclohexan oder Pentan, in das Lösungsmittel DCM diffundiert. Die gebildeten Kristalle werden anschließend von der Lösung getrennt und getrocknet. Die Ausbeuten der Komplexe liegen in der Regel unter 16 %, wobei Ausnahmen für Komplexe mit einer *mer*-Konfiguration bestehen, die Ausbeuten von über 16 % aufweisen. Generell wird aber die Bildung der *fac*-Konfiguration thermodynamisch bevorzugt beobachtet, worauf auch in späteren Kapiteln eingegangen wird. Die niedrigen Ausbeuten werden vor allem durch Nebenprodukte hervorgerufen. Zudem wird in der Literatur eine mögliche Disproportionierungsreaktion während der Synthese, bei der Kobaltverbindungen in den Oxidationsstufen +I und +III aus der initialen Co^{II} -Spezies entstehen, als mögliche Ursache beschrieben.^[90] Wie im weiteren Verlauf erläutert wird, kann eine Disproportionierungsreaktion in zumindest einem Fall ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend zeigen alle untersuchten Verbindungen eine hohe Stabilität gegenüber Licht und Sauerstoff. Zudem wurden gezielt Komplexe synthetisiert, bei denen funktionelle Gruppen in *para*-, *meta*- oder *ortho*-Position relativ zum Metallzentrum angeordnet sind, um Unterschiede bei der Charakterisierung festzustellen. Dementsprechend wurden verschiedene EDG- und EWG-Einheiten in variierenden Positionen (**Abbildung 28**) eingeführt. Als ausgewählte EDG-Einheiten wurde die tert-Butyl- (tBu) und Methoxy-Gruppe (OMe) gewählt: *fac*-[Co(*m*-tbuppz)₃] (**7**) und *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] (**8**) und *fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃] (**9**). Des Weiteren war die Synthese selbst auf die Verwendung von Grignard-Verbindungen beschränkt, da stärkere Reagenzien wie *n*-BuLi die Funktionalisierung nicht selektiv durchführen, wie sich auch schon in der Literatur zeigte.^[87]

Zur Erweiterung des π -Systems wurde ein Phenylsubstituent in *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] (**3**) eingeführt, um dessen Wirkung auf die photochemischen Eigenschaften zu untersuchen.

Als elektronenziehende Einheiten wurden OMe und OEt in *meta*- Stellung zum Metall verwendet: *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] (**5**) und *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] (**6**). Genauso wie CF_3 und F, welche in *para*-, *ortho*- und *meta*- Position eingeführt wurden: *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (**2**), *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] (**4**), *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃] (**10**) und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**).

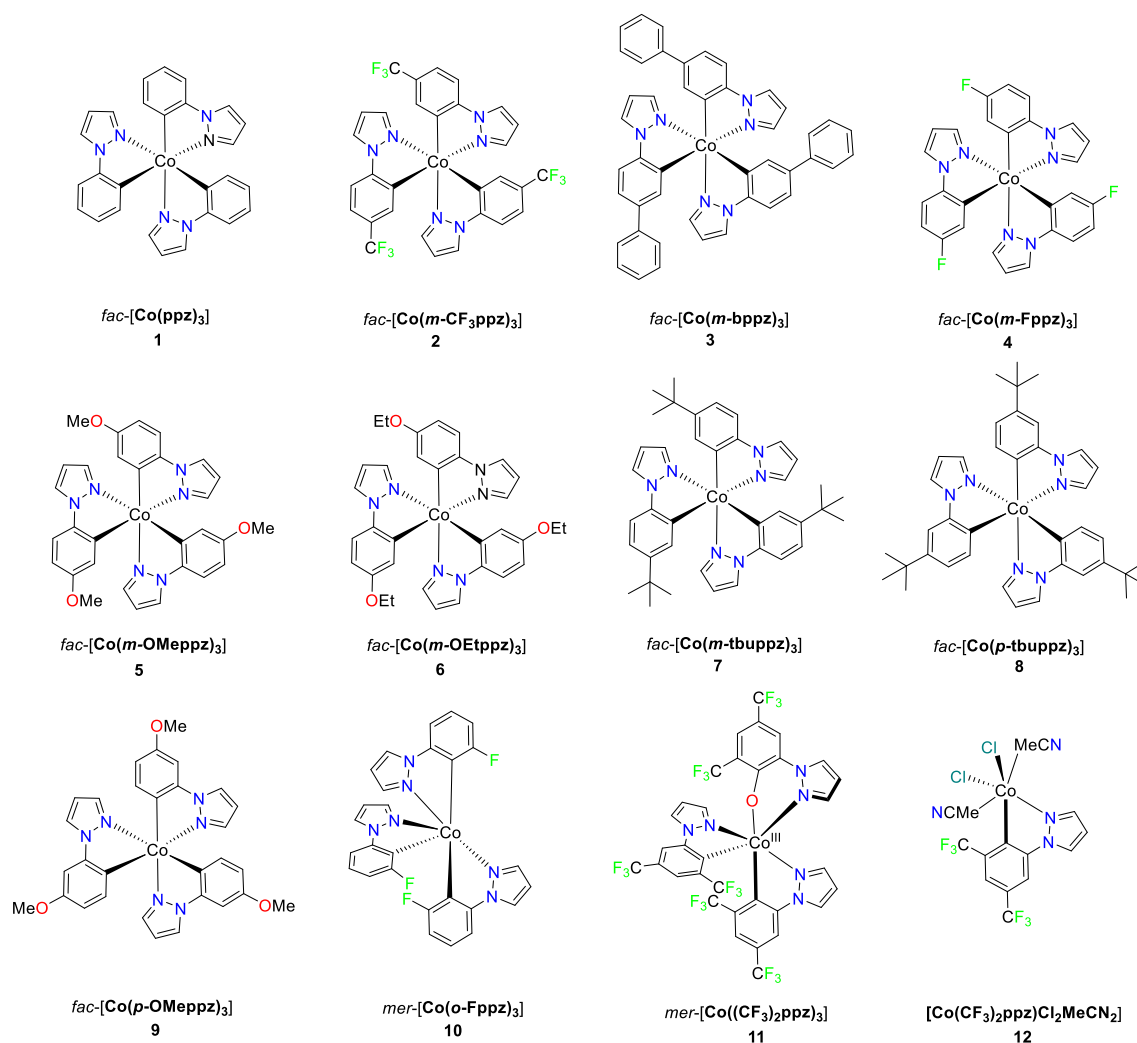


Abbildung 28: Übersicht der hergestellten Komplexe: *fac*-[Co(ppz)₃] (**1**), *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (**2**), *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] (**3**), *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] (**4**), *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] (**5**), *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] (**6**), *fac*-[Co(*m*-tbuppz)₃] (**7**), *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] (**8**), *fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃] (**9**), *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃] (**10**), *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**), [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (**12**).

Die Komplexe besitzen variierende Ausbeuten (**Tabelle 4**). Die Liganden mit stärkeren elektronenziehenden Substituenten ergeben höhere Ausbeuten - im Rückkehrschluss wird die Acidität des *ortho* stehenden Protons deutlich erhöht, wodurch sich eine erhöhte Reaktivität dieser Liganden ergibt und eine ebenso große Ausbeute. Für den Komplex *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃] wurde eine Ausbeute von 51.6 % erzielt, was gegen einen Reaktionsmechanismus spricht, der ausschließlich auf einer Disproportionierungsreaktion basiert. Bei solchen Prozessen ist eine Ausbeute von maximal 50 % möglich. Dementsprechend ist der genaue Mechanismus des erhaltenden Oxidationszustandes von Kobalt noch nicht genau aufgeklärt.

Komplex **9** wurde aufgrund seiner niedrigen Ausbeute ausschließlich NMR-spektroskopisch charakterisiert und im weiteren Verlauf im Rahmen der TD-DFT-Berechnungen berücksichtigt

Tabelle 4: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe, einschließlich der erzielten Ausbeuten.

Komplex	Abkürzung	Ausbeute [%]
Tris(1-(phenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(ppz) ₃]	10.5
Tris(1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> - CF₃ppz) ₃]	6.3
Tris(1-(4-biphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> - bppz) ₃]	14.9
Tris(1-(4-Fluorphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> - Fppz) ₃]	4.6
Tris(1-(4-Methoxyphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> - OMeppz) ₃]	4.6
Tris(1-(4-Ethoxyphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> - OEtpz) ₃]	5.0
Tris(1-(4-tertbutylphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> - tbupz) ₃]	8.3
Tris(1-(3-tertbutylphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>p</i> - tbupz) ₃]	1.4
Tris(1-(3-Methoxyphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>fac</i> -[Co(<i>p</i> - OMeppz) ₃]	0.5
Tris(1-(3-Fluorphenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>mer</i> -[Co(<i>o</i> - Fppz) ₃]	51.6
Tris(1-(3-(Trifluormethyl)5-(Trifluormethyl)phenyl)pyrazolato- <i>N,C</i> ²)kobalt(III)	<i>mer</i> -[Co((CF₃) ₂ ppz) ₃]	17.1

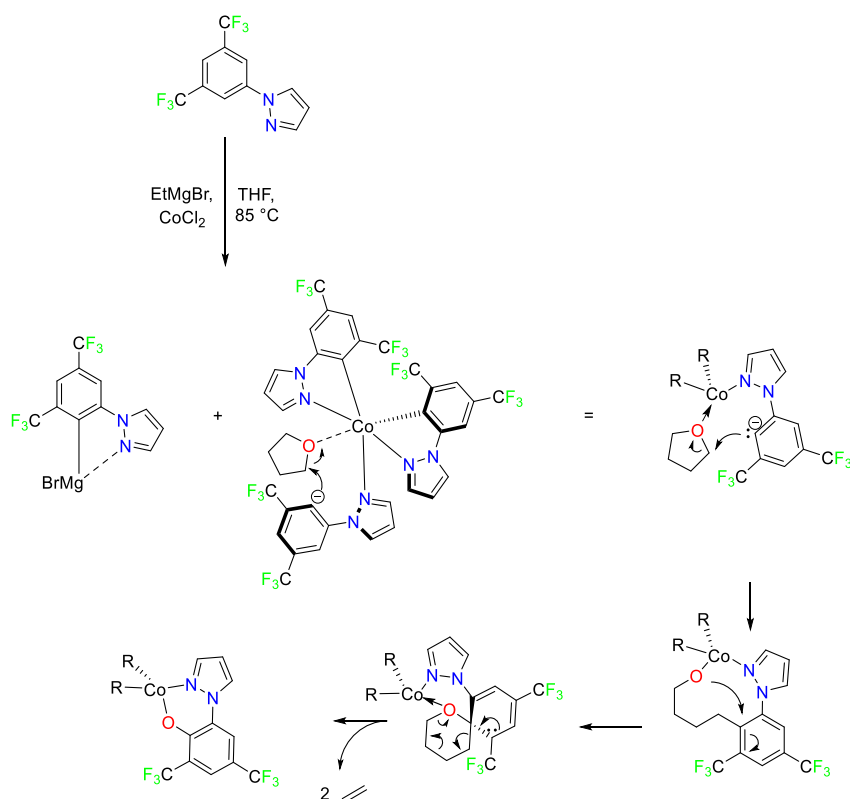
5.2.2 Synthese des [Co((CF₃)₂ppz)₃]-Komplexes

Die Synthese des Komplexes *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] erfolgte gemäß der etablierten Methode (**Kapitel 5.2.1, Schema 5**). Die in **Abbildung 28** dargestellte Struktur (**11**) zeigt jedoch eine unerwartete Sauerstoffinsertion in einem der Liganden zwischen der Phenyl-Einheit und dem Co-Metallzentrum, was auch im späteren **Kapitel 6.1** im Rahmen der Kristallstrukturanalyse näher erläutert wird. Dementsprechend konnte der Komplex selbst nicht ohne die Sauerstoff-Insertion erhalten werden. Derartige Verbindungen sind bisher kaum oder gar nicht bekannt.^[91] Dieses Phänomen gibt Anlass zur Untersuchung der Herkunft der Insertion, die im Folgenden näher betrachtet wird.

In **Abbildung 31** ist ein Überblick verschiedener potenzieller Mechanismen für die Sauerstoffinsertion dargestellt.

Als plausible Sauerstoffquelle kann THF (**1**) in Frage kommen, da es aufgrund seiner Koordinationsfähigkeit in der Synthese eine entscheidende Rolle spielt. Es ist bekannt, dass das THF in der Reaktion mit dem Kobalt-Ion koordiniert (**Schema 6**). Es erscheint jedoch auch denkbar, dass das THF selbst aktiv an der Sauerstoffinsertion beteiligt ist, was durch entsprechende Literaturbelege gestützt wird.^[92]

Im Rahmen des hypothetischen Reaktionsmechanismus bildet der Ligand $(\text{CF}_3)_2\text{ppz}$ zunächst ein Fünfring-Intermediat mit dem Grignard-Reagenz (siehe **Schema 6**). Dieses Zwischenprodukt reagiert anschließend mit Kobalt(II)-chlorid. Aufgrund sterischer Hinderung können jedoch nur zwei Liganden direkt am Metallzentrum koordinieren; die Koordination eines dritten Liganden erfordert daher einen alternativen Reaktionsweg. In Gegenwart von Ethylmagnesiumbromid (EtMgBr) erfolgt eine Deprotonierung des Liganden in *ortho*- bzw. *para*-Position des aromatischen Rings. Diese Deprotonierung ermöglicht eine nukleophile Substitution am α -Kohlenstoffatom des THF, wodurch eine kovalente Bindung zwischen dem Liganden und dem α -C-Atom des THF ausgebildet wird. Im Anschluss daran kommt es zu einem nukleophilen Angriff auf den aromatischen Ring, gefolgt von einer Umlagerung, die möglicherweise zur Eliminierung von Ethen führt (**Schema 6**). Zur Überprüfung möglicher Abgangsprodukte wurden GC-MS-Analysen der Gasphase durchgeführt. Dabei wurde gezielt die Bildung von Ethen untersucht, die jedoch nicht nachgewiesen werden konnte (**Anhang, Abbildung 200, Abbildung 201**), was THF als potenzielle Quelle ausschließt. Ein abschließender experimenteller Nachweis konnte allerdings nicht erbracht werden, da THF_{18} kommerziell nicht verfügbar ist.



Schema 6: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Synthese von $\text{mer-}[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]_3$ über THF.

Des Weiteren wurde eine Kontrollreaktion durchgeführt mit einer Struktur analogen Verbindung, wie Tetrahydrothiophen (THT) (**2**). Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Schwefels (2.4) im Vergleich zu Sauerstoff (3.5) ist das α -C-Atom im THT jedoch weniger elektrophil, was die nukleophile Substitution an dieser Position erschwert. Daher war es nicht möglich, mit dieser homologen Verbindung eine erfolgreiche Komplex-Synthese durchzuführen, da lediglich der Ligand im NMR wiederzufinden war. Das unterstreicht erneut, dass die Inserierung am Metallzentrum vermutlich nicht durch das Lösungsmittel erfolgte.

Eine weitere Ursache für die Insertion ist, dass die Reaktion selbst zwar unter saustofffreien Bedingungen durchgeführt wird, die anschließende Aufarbeitung jedoch in Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt. Bei Reaktion unter Sauerstoffausschluss (**3.**) zeigte sich, dass der Komplex **11** auch bei einer Aufarbeitung ausschließlich mit Dichlormethan (DCM) in der Glovebox erfolgreich synthetisiert werden konnte. Dies wurde durch die NMR-Spektren bestätigt, die das gleiche Set von Signalen aufwiesen wie der ursprüngliche Komplex, ohne Anzeichen einer chemischen Verschiebung.

Zur weiteren Kontrolle wurde die isotonenmarkierte Verbindung H_2O^{18} (**4.**) verwendet, um die Möglichkeit einer Sauerstoffinsertion durch Wasser auszuschließen. Die Reaktionskontrolle mittels positiver Elektronenspray-Ionisations (ESI)-Messung ergab, wie schon in den Messungen des Komplexes **11** zuvor, dass aufgrund der Ionisation ein Ligand abgespalten wurde (**Anhang, Abbildung 196**). Es wird vermutet, dass der Ligand, der mit der Sauerstoffinsertion assoziiert ist, zuerst abgespalten wird, da das Sauerstoffatom während der Messung vermutlich protoniert und anschließend abgespalten wird (siehe **Abbildung 29**). Infolgedessen wurde eine Elektronenspray-Messung mit negativer Spannung $[\text{M}-\text{H}]^-$ durchgeführt, um den abgespaltenen Liganden zu untersuchen, der entweder das ^{16}O - oder ^{18}O -Isotop aufweist. Die Ergebnisse aus **Abbildung 30** zeigen eindeutig, dass lediglich der Ligand mit dem ^{16}O -Isotop detektiert wurde. Damit konnte die Insertion von Sauerstoff aus Wasser als Ursache ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wurde der Komplex ohne vorherige Aufarbeitung (**5.**) mittels ESI-negativ-Messung analysiert, wobei identische Ergebnisse wie in **Abbildung 30** erhalten wurden. Bei Verwendung anderer Ether wie Diethylether (**6.**) kommt die Synthese des Komplexes **11** erneut zustande, was die Herkunft des Sauerstoffs aus dem Luftsauerstoff bestätigen könnte.

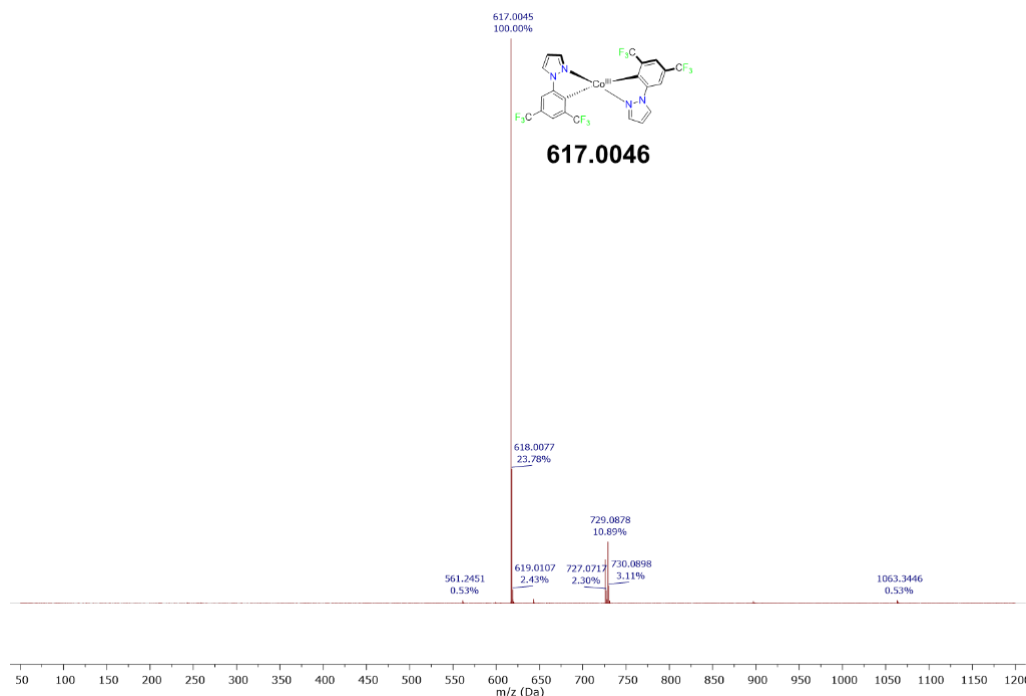


Abbildung 29: ESI-positiv-Messung einer Standard-Reaktionslösung, bei dem der Komplex $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]_2$ aufgenommen wird, unter protonierter Abspaltung des Liganden $(\text{CF}_3)_2\text{ppzOH}$.

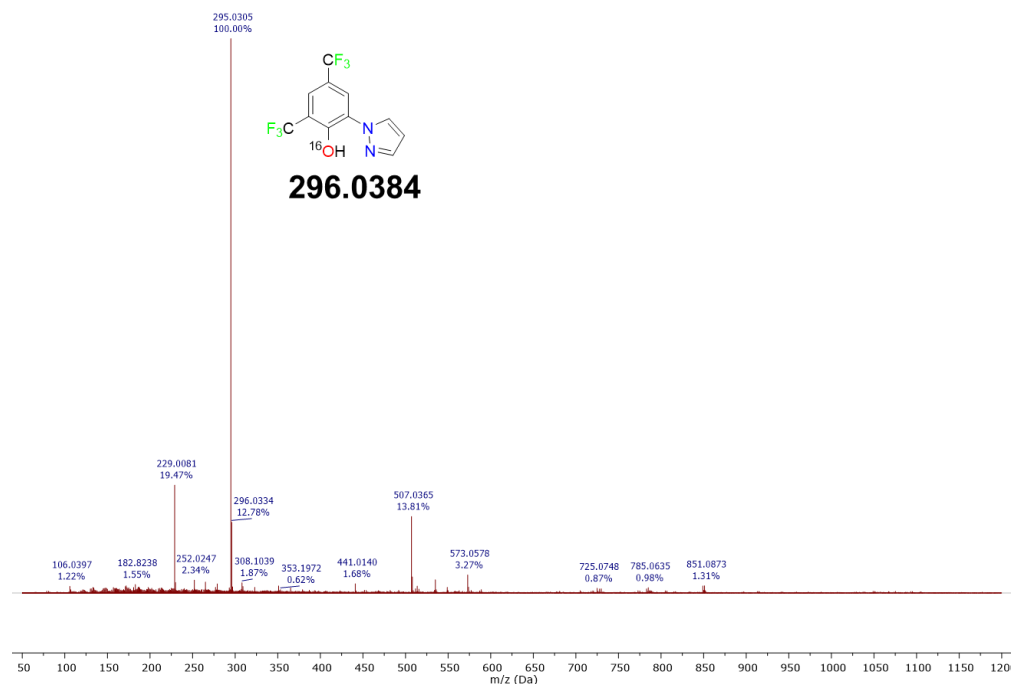


Abbildung 30: ESI-negativ-Messung der Reaktionslösung unter Vorbehalt den abgespaltenen Liganden $(\text{CF}_3)_2\text{ppzOH}$ zu ermitteln.

Weiterhin wurde die Aktivierung der Transmetallierungsreagenz (**7.**) für die Überprüfung des Luftsauerstoffs als Ursache untersucht. Dazu wurde der Ligand in Reaktion mit EtMgBr umgesetzt, gemäß den in **Kapitel 5.2** angegebenen Bedingungen. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch entgastetes Wasser zugefügt, um zu überprüfen, ob Sauerstoff die Ursache für die Peroxy-Bildung darstellt und dementsprechend für die in **Abbildung 30** dargestellte Verbindung verantwortlich ist. Dies wurde ebenfalls als positiv bestätigt. In der Literatur existieren bereits einige Quellen, die sich mit diesem Aspekt befassen.^[93]

Somit kann nicht komplett ausgeschlossen werden, dass Sauerstoff durch minimale Mengen an der Reaktion beteiligt ist. Zu diesem Zweck wurde an verschiedenen Punkten der Reaktion $^{18}\text{O}_2$ (**8.**) eingeleitet – einmal nach der Orthometallierung des Liganden (**Anhang, Abbildung 202**) und einmal, nachdem alle Versuchskomponenten zugegeben waren (**Anhang, Abbildung 203**). In beiden Fällen konnte im ESI-negativ jeweils der abstrahierte Alkoholat Ligand mit ^{18}O und ^{16}O festgestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss von Luftsauerstoff herauszufinden, bestand darin, 2,2'-Bipyridin während der Reaktion (**9.**) zuzusetzen. Diese Maßnahme sollte verhindern, dass die Bildung des Komplexes **11** erfolgt, da die gesamte Reaktion bis zu diesem Punkt unter Argon durchgeführt worden war. Die Bildung konnte erfolgreich bestätigt werden (**Anhang, Abbildung 204**).

Für weitere Erkenntnisse zu der Reaktion wurde die Synthese ohne Lichteinfluss (**10.**) durchgeführt, um eine photokatalytische Beeinflussung auszuschließen. Auch hierbei blieben die Ergebnisse unverändert. Ein weiteres Experiment, bei dem CoCl_3 anstelle von CoCl_2 verwendet wurde (**11.**), zeigte ebenfalls keine signifikanten Veränderungen in den Resultaten.

Auch wenn die genaue Ursache für die Insertion nicht eindeutig bestätigt werden konnte, legen die durchgeführten Synthesen nahe, dass Luftsauerstoff im Reaktionsverlauf entweder mit dem Grignard-Reagenz oder dem Komplex selbst reagiert. Damit stellen die Synthesen einen entscheidenden Schritt in dem zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus dar.

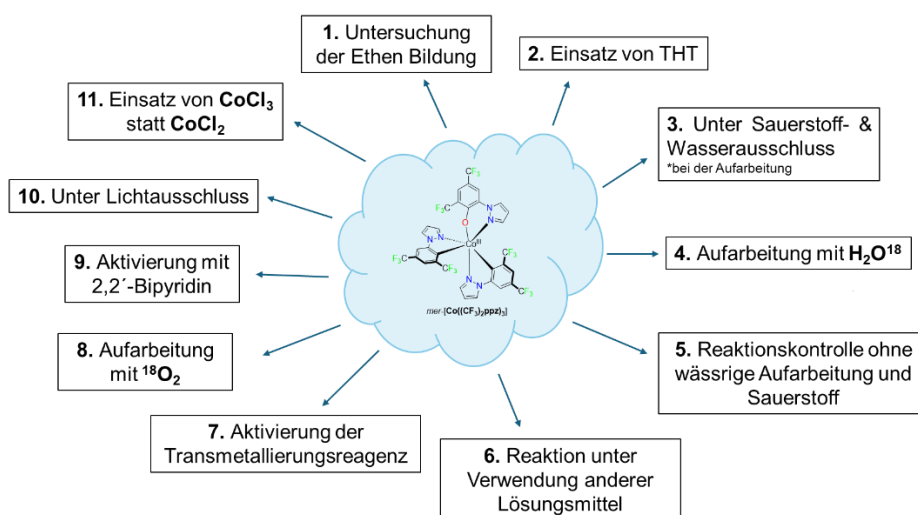
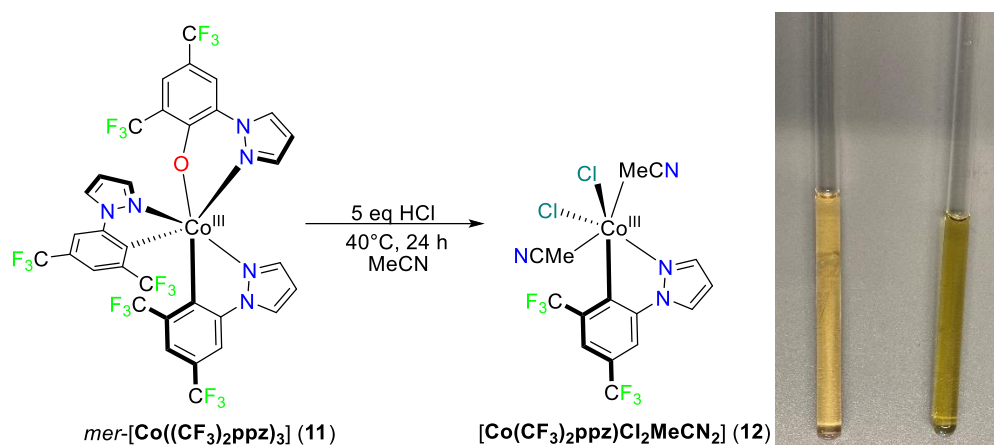


Abbildung 31: Reaktionswege, durch Pfeile dargestellt, um die Ursache für die Entstehung des $\text{mer-[Co((CF}_3)_2\text{ppz)}_3]$ -Komplexes zu ermitteln.

5.2.3 Synthese des $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ -Komplexes

Ein zentraler Ansatz zur Analyse der Reaktion besteht in der gezielten Protonierung des Sauerstoffs (**11**), um die Bildung des Phenolat-Liganden katalytisch zu steuern (**Schema 7**). Diese Strategie eröffnet neue Wege zur Modifikation des Ligandensystems.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Äquivalente an HCl-Lösung zu **11** in dem Lösungsmittel MeCN gegeben, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren und das gewünschte Produkt gezielt zu generieren. Die Syntheseroute dieser Reaktion ist in **Schema 7** (links) dargestellt. Es wird angenommen, dass der Sauerstoff des Phenolat-Liganden durch HCl protoniert wird, was zur Abspaltung des Liganden führt - ein Mechanismus, der vermutlich auch für den zweiten abgespaltenen Liganden relevant ist. Ein entscheidender Hinweis auf den Fortschritt der Reaktion ist der charakteristische Farbumschlag von Gelb zu Grün (**Schema 7**, rechts). Dieser Farbwechsel dient als klares Indiz für die Vollständigkeit der Reaktion, was zusätzlich durch NMR-Daten bestätigt wurde. Erste Hinweise auf den erfolgreichen Verlauf ergaben sich bereits aus einer NMR-Kontrolle über einen Zeitraum von 24 Stunden (siehe **Anhang, Abbildung 205**).



Schema 7: Synthese der Verbindung [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂], durch die Verwendung von HCl als Protonierungsreagenz (links). Farbumschlag der Reaktion im NMR-Maßstab- die Reaktion ist zunächst gelb und mit Vervollständigung der Reaktion erfolgt der Farbumschlag zu grün (rechts).

Zur Isolation des [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (12) aus der Lösung wurden Kristalle durch Schichtdiffusion erhalten. Allerdings zeigte eine nachfolgende NMR-Kontrolle, dass die Verbindung instabil ist bzw. zerfällt, sobald das Lösungsmittel entfernt wird. Dies deutet darauf hin, dass die MeCN-Moleküle aus der Reaktionslösung eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Verbindung spielen. Ihr Fehlen oder eine unzureichende Koordination könnte somit maßgeblich zum beobachteten Zerfall beitragen. Dementsprechend war eine vollständige spektroskopische Charakterisierung bislang nicht möglich. Neben dem Komplex [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (12) konnte auch ein farbloser Feststoff isoliert werden, der während der Reaktion ausfällt. Eine genaue Identifizierung der Verbindung war noch nicht möglich. Eine ESI-negativ-Messung (**Anhang, Abbildung 214**) zur Folge handelt es sich um den abgespaltenen Phenol-Liganden: CF₃ppzOH. Darüber hinaus weisen die Daten darauf hin, dass vermutlich auch andere Reaktionsprodukte gebildet werden, darunter zählt im ESI-negativ: Co(CF₃ppz)Cl₂ und Co(CF₃ppz)₂Cl₂ und im ESI-positiv: Co(CF₃ppz)(OCF₃ppz) und Co(CF₃ppz)Cl (siehe **Anhang, Abbildung 215**)

Um ein tieferes Verständnis für die Reaktionskinetik zu gewinnen, wurde die Geschwindigkeit der Reaktion mittels zeitabhängiger UV/Vis-Messungen untersucht von (11) zu (12). Dafür wurde die Reaktion unter verschiedenen Äquivalenten an HCl untersucht, unter anderem mit 25 eq, 50 eq und 100 eq.

Aufgrund der mäßigen Qualität der Messung mit 25 eq (**Abbildung 32**) wurde bei dem Spektrum zum Zeitpunkt t_0 das t_1 -Spektrum subtrahiert. Das jeweilige Differenzspektrum wurde durch eine Logistikkfunktion gefittet, mit der der erste Datenpunkt korrigiert wurde (**Abbildung 32, rechts**). Die Absorption (**Abbildung 32, links**) selbst zeigt geringe Veränderungen, allerdings ist im Differenzspektrum erkennbar, dass eine Intensitätsabnahme bei 330 nm und eine Intensitätszunahme bei 290 nm stattfindet. Es ist anzunehmen, dass eine konsekutive Reaktion auftritt, entsprechend dem zeitlichen Verlauf der Absorption, bei der bei 290 nm eine Reduktion der Intensität erfolgt und anschließend eine Steigerung. Ferner ist ab 3000 s ein weiterer Rückgang mit darauffolgendem Anstieg zu beobachten, allerdings nimmt

die Spektrenqualität ab. Dementsprechend ist nicht auszuschließen, dass es sich dort um Artefakte handelt, weswegen die initiale Analyse bis 3000 s durchgeführt.

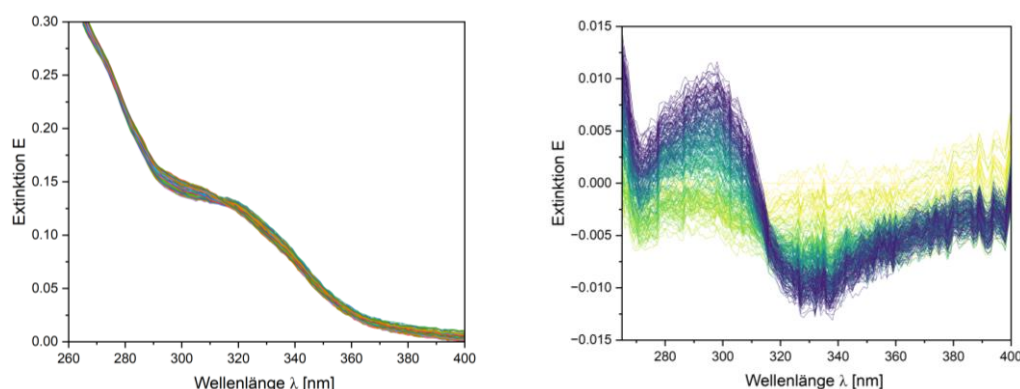


Abbildung 32: UV/Vis- Spektrum von *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (11) mit 25 eq HCl zu [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (12) (links). Das Differenzspektrum, das ein Intensitätsjump zwischen 300 und 330 s hat, wurde durch die Differenz der Baseline bei 700 nm ausgeglichen (rechts).

Die kinetische Analyse der Spektren (**Abbildung 33**) verdeutlicht, dass die zu sehenden Veränderungen, mit denen einer konsekutiven Reaktion 1. Ordnung übereinstimmen ($1 \xrightarrow{k_0} 2 \xrightarrow{k_1} 3$), die jeweiligen Reaktionsraten liegen bei $k_0=0.00047 \text{ s}^{-1}$ und $k_1=0.0010 \text{ s}^{-1}$. Im Hinblick auf die geringe Änderung der Absorption im Vergleich zu dem Spezies-assoziierten Spektrum (SAS) in **Abbildung 33** wird vermutet, dass die genannten Raten vermutlich nicht korrekt sind. Außerdem konnte durch Verwendung der kompletten Zeitskala und einem Fitting mit mehreren Reaktionen kein sinnvolles Ergebnis getroffen werden.

Schlussfolgernd sind Wiederholungsexperimente nötig für ein eindeutigeres Ergebnis, welche wiederum eine längere Messdauer, einen höhere Spektrenqualität (z.B. durch höhere Integrationszeiten) oder stärkere Absorptionen aufweisen.

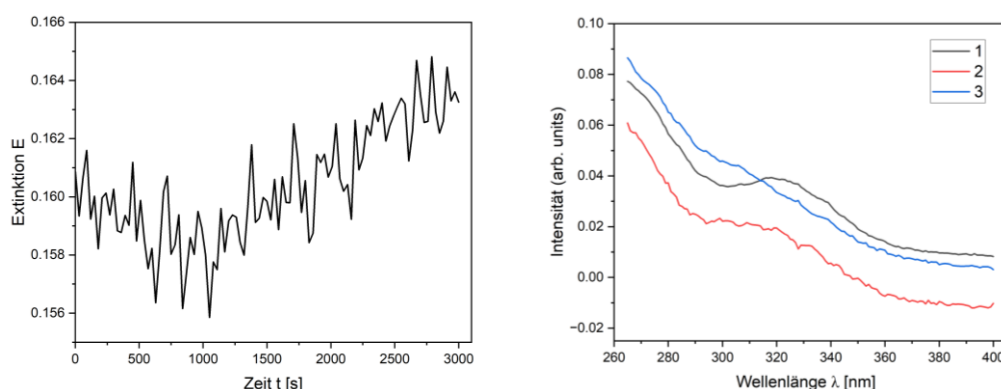


Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 290 nm bei 25 eq (links). Spezies-assoziiertes Spektrum (SAS) der kinetischen Untersuchung ($\lambda < 400 \text{ nm}$, $t < 3000 \text{ s}$) (rechts).

Für die Reaktion mit 50 eq (**Abbildung 34**, links) wurden aufgrund eines Intensitätsjumps alle Datenpunkte ab 480 s mit der Differenz zwischen 420 und 480 s bei 600 nm korrigiert. Die erhaltenen Spektren sind besser aufgelöst, als bei 25 eq, und durch die größere Absorption sind die Änderungen (**Abbildung 34**, rechts) besser zu identifizieren.

Bei 50 eq liegt auch eine konsekutive Reaktion vor, erkennbar durch die Intensitätszunahme bei 290 nm und einer Intensitätsabnahme bei 270 nm.

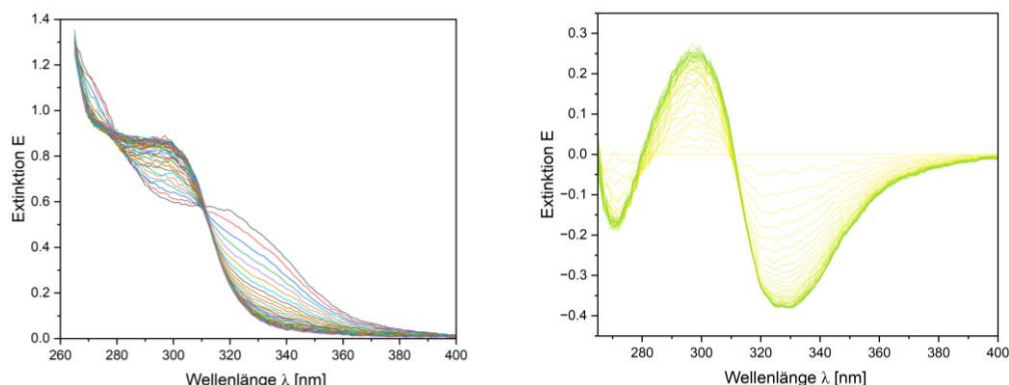


Abbildung 34: UV/Vis- Spektrum von *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) mit 50 eq HCl zu [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (**12**) (links). Das Differenzspektrum, welches Intensitätsjumps ab 480 s hat wurde mit der Differenz zwischen 420 und 480 s bei 600 nm ausgeglichen (rechts).

Die globale Analyse (**Abbildung 35**) zeigt, dass die Reaktion durch zwei konsekutive Reaktionen 1. Ordnung gut beschrieben werden. Die jeweiligen Reaktionsraten liegen beide bei 0.0045 s⁻¹, im Umkehrschluss unterscheiden sich die ersten vier signifikanten Stellen nicht. Aus **Abbildung 35** (rechts) ist zu entnehmen, dass sich die SAS der Spezies 2 und 3 deutlich von der Basisabsorption unterscheiden und ähnlich zueinander sind. Dennoch kann hier davon ausgegangen werden, dass die Reaktion mit den Parametern gut beschrieben werden.

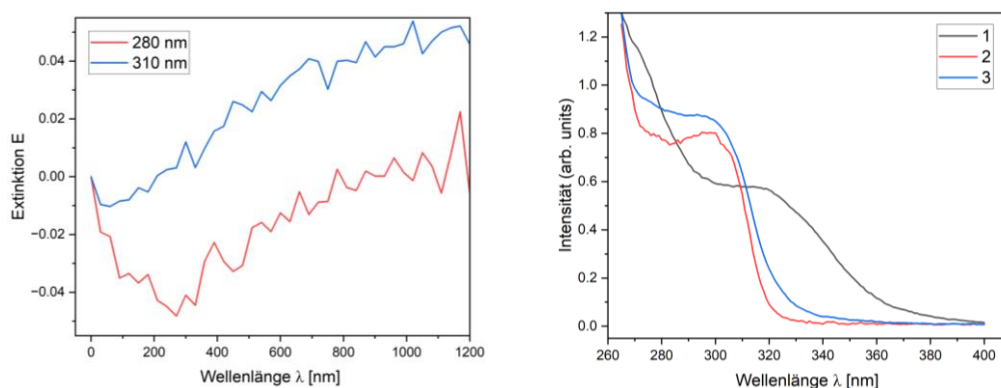


Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung (Differenzspektrum) bei 280 nm und 310 nm bei 50 eq (links). Spezies-assoziiertes Spektrum (SAS) der kinetischen Untersuchung ($\lambda < 400$ nm) (rechts).

Für die Reaktion bei 100 eq wurden die Datenpunkte ab 360 s durch den Unterschied der Baseline bei 600 nm korrigiert. Die Graphen zeigen eine geringe Auflösung, da etwa 60 s zwischen jedem Spektrum liegen. Auffällig ist, dass das Ausgangsspektrum denen der anderen Experimente nicht ähnelt. Es besteht somit die Möglichkeit, dass die Reaktion schon lief, bevor die Messung gestartet wurde. Aus diesem Grund wurde bei der kinetischen Analyse auch die Startzeit t_0 mit gefittet. Auch hier wurde die Reaktion über zwei konsekutive Reaktionen 1. Ordnung gefittet. So konnten die Parameter: $t_0 = -1.55$ s, $k_0 = 0.016$ s⁻¹ und $k_1 = 0.0031$ s⁻¹ erhalten werden. Die SAS ähneln denen der 50 eq Reaktion (siehe **Anhang, Abbildung 216**).

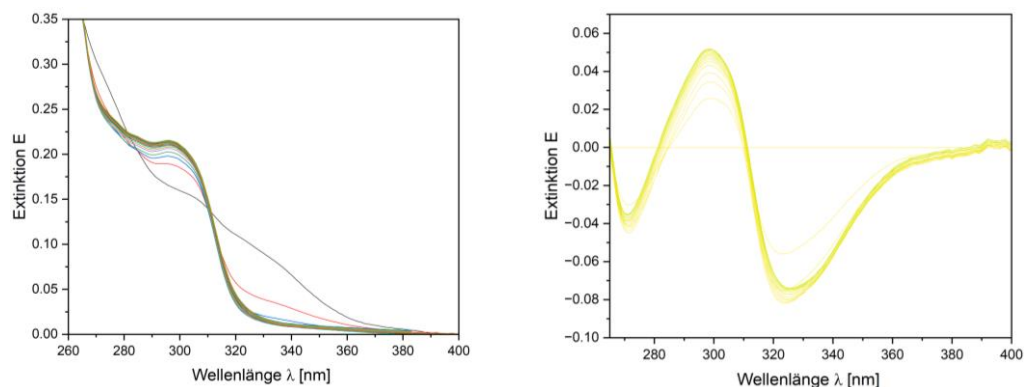


Abbildung 36: UV/Vis- Spektrum von *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (11) mit 100 eq HCl zu [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (12) (links). Das Differenzspektrum wurde ab 360 s durch den Unterschied der Baseline ab 600 nm ausgeglichen (rechts).

Zusammenfassend zeigt die Reaktion mit 25 eq (**Abbildung 32**) den größten Fehler (**Tabelle 5**), denn die Raten könnten hier zu hoch sein. Allerdings ist k_0 etwa um den Faktor 10 kleiner als bei 50 eq (**Abbildung 34**) und k_1 etwa um den Faktor 4.5. Das heißt insgesamt scheinen die Werte für 25 eq stimmig zu sein, trotzdem sollte darüber diskutiert werden, dass die Spektren nicht optimal waren für die Auswertung. Der Vergleich zwischen 50 und 100 eq zeigt, dass dort k_0 etwa 3.5-mal so groß ist, k_1 jedoch kleiner. Die temporale Auflösung bei der letzten Messung kann ein Grund für den kleineren Wert sein. Daraus ergibt sich eine größere Unsicherheit beim Fit, wodurch Minima nicht exakt lokalisiert werden können. Da beide Werte in der gleichen Größenordnung sind, werden sie nicht als signifikant unterschiedlich betrachtet.

Bei der Auswertung waren jeweils zwei Geschwindigkeitskonstanten für die Fits nötig, das bestätigt den angenommenen Reaktionsmechanismus der Ligandenprotonierung. Das unterschiedliche Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten deutet darauf hin, dass die erste Reaktion deutlich stärker vom pH-Wert abhängig ist. Vermutlich handelt es sich hier um die Protonierung des Oppz-Liganden, im Einklang mit den anderen Untersuchungen. Die zweite Reaktion wiederum, die Protonierung eines ppz-Liganden, wird nur zu einem gewissen Grad von der Protonenkonzentration beeinflusst. Diese beruht vermutlich auf der starken Co-C-Bindung.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion mit 25 eq, 50 eq und 100 eq

	25 eq	50 eq	100 eq
k_0 [s ⁻¹]	0.000466	0.004459	0.015701
k_1 [s ⁻¹]	0.001017	0.004459	0.003147

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] (12) aufgrund seiner freien Koordinationsstellen in der Lage ist, heteroleptische Verbindungen durch die Koordination mit anderen Substituenten zu bilden. Zu diesem Zweck wurde 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) eingesetzt, da die beiden Phosphor-Atome als potenzielle Koordinationsstellen eine präzise Analyse über die ³¹P-NMR-Spektren ermöglichen. Das in **Abbildung 37** dargestellte NMR-Spektrum zeigt einen markanten Peak bei 33.2 ppm, der bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten auftritt. Dieser Signalbereich entspricht der

oxidierten Spezies von DPPE - genauer: Bis(diphenylphosphino)ethandioxid (DPPEO₂). Theoretisch wären auch Signale bei -11.3 ppm für die nicht oxidierte Form von DPPE sowie bei -11.5/32.3 ppm für Bis(diphenylphosphino)ethan monooxid (DPPEO) zu erwarten, jedoch wurden diese in den aufgezeichneten Spektren nicht beobachtet. Die Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass - wie bereits in der Literatur vermutet – Kobalt in der Lage ist, DPPE zu oxidieren.^[94] In diesem Fall erfolgt also nicht die angestrebte Koordination zwischen Kobalt und DPPE, sondern es findet vielmehr eine Oxidation des DPPE-Liganden statt.^[95]

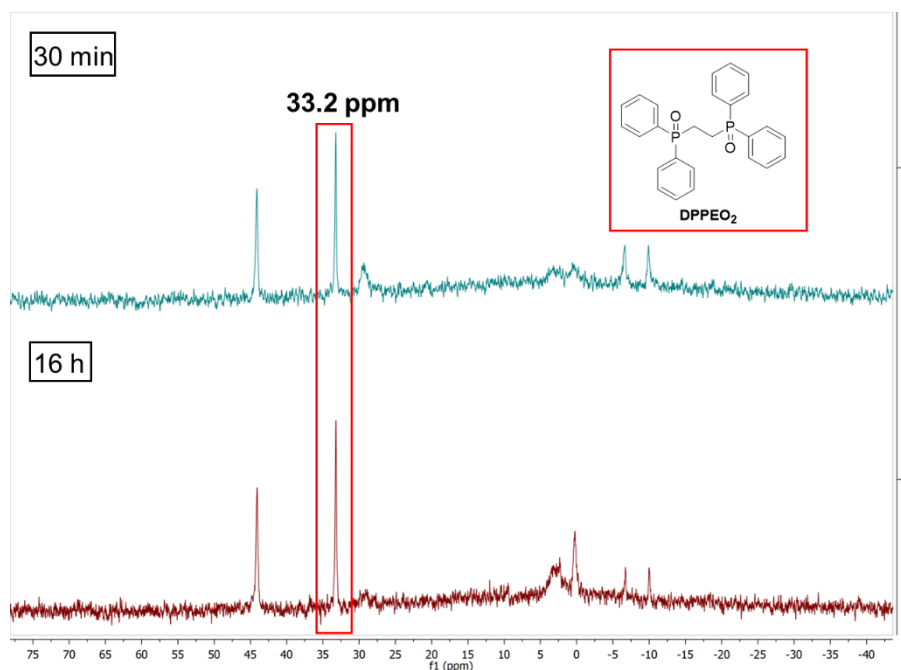
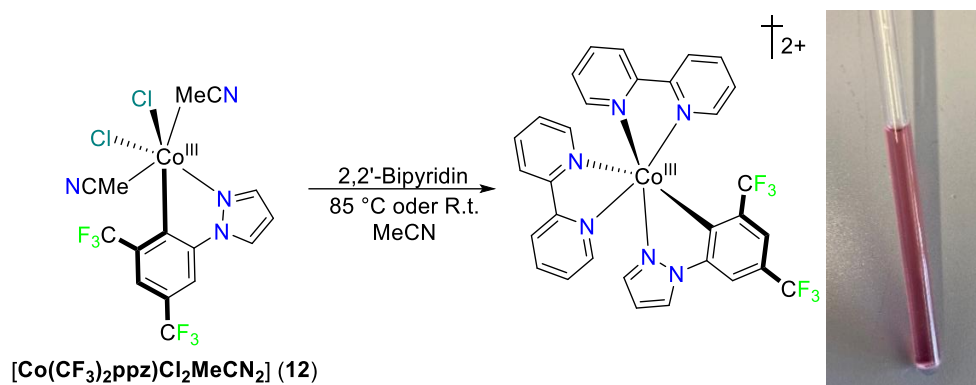


Abbildung 37: ³¹P-NMR von der Reaktionslösung [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] mit DPPE nach 30 min (oben) und 16 h (unten). Die Reaktionslösung zeigt die oxidierte Verbindung DPPEO₂ bei 33.2 ppm.

Aufgrund der zuvor dargelegten Überlegungen wurde die neu synthetisierte Verbindung (**12**) gezielt auf ihre Koordinationsfähigkeit mit 2,2'-Bipyridin hin untersucht ([Co(bipy)₂((CF₃)₂ppz)]²⁺). Dabei erfolgte die Untersuchung unter der Prämisse, dass der Chelateffekt eine signifikante Steigerung der Reaktionseffizienz begünstigen würde. Durch den Chelateffekt kann eine geringere Entropieabnahme bei der Bildung des Komplexes auftreten, was positive Auswirkungen auf die Stabilität des Produkts haben würde (siehe **Schema 8**). Nach Zugabe von bipy trat ein deutlicher Farbumschlag von gelb zu rosa auf (**Schema 8**, rechts). Die mittels ESI-Massenspektrometrie aufgenommenen Daten (**Anhang, Abbildung 217**) bestätigen den Erfolg der Reaktion.



Schema 8: Synthese von $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ mit 2,2'-Bipyridin (links). Reaktionslösung nach der Reaktion im NMR-Maßstab (rechts).

6 Charakterisierung der bidentaten Komplexe

Die photophysikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden und Komplexe werden durch eine Kombination aus spektroskopischen und quantenchemischen Methoden umfassend charakterisiert. Die Untersuchung der Grundzustandseigenschaften erfolgt mittels Einkristallstrukturanalyse, sowie erweiterter NMR-Spektroskopie. Für die Bewertung der Komplexe als potenzielle Photosensibilisatoren sind insbesondere ihre elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Bedeutung, sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand. Die Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie ermöglicht die Bestimmung der Reversibilität von Elektronenübertragungsprozessen, während UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmessungen wertvolle Informationen zu den Charge-Transfer-Übergängen liefern. Diese Eigenschaften sind entscheidend, um die Eignung eines Komplexes als Photosensibilisator für die photokatalytische Wasserspaltung zu beurteilen. Ergänzend werden zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (engl.: time-dependent density functional theory, TD-DFT) eingesetzt, um die experimentellen Ergebnisse zu stützen und weiterführende strukturelle sowie elektronische Informationen zu gewinnen. Die so gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für gezielte synthetische Modifikationen, um die photophysikalischen und katalytischen Eigenschaften der Verbindungen weiter zu optimieren.

6.1 Einkristallstrukturanalyse & Isomerieberechnungen

Einkristalle werden durch die kontrollierte Diffusion eines Antisolvents in eine Lösung des Zielkomplexes erzeugt. Dies wurde entweder durch die Verwendung eines Antisolvents mit größerem Dampfdruck als das Solvent und einer Diffusion über die Gasphase realisiert oder durch direkte Flüssigphasendiffusion nach Überschichtung beider Phasen.^[96] Dichlormethan (DCM) diente dabei häufig als Solvens, während Cyclohexan oder Cyclopentan als Anti-Solvent verwendet wurde. In **Abbildung 38** sind einige Beispiele der generierten Kristalle abgebildet, welche mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Es konnte zudem festgestellt werden, dass keiner der untersuchten Komplexe unter erhöhter Temperatur oder nach 24-stündiger Bestrahlung eine Isomerisierung von der *facialen* zur *meridionalen* Form aufweist. Diese Stabilität wurde durch NMR-Untersuchungen eindeutig bestätigt, sodass auf eine weiterführende Überprüfung mittels Röntgenstrukturanalyse verzichtet werden konnte. Im Gegensatz zu analogen Iridium-Komplexen gestaltet sich die Spaltung der C-N-Bindung bei Kobalt deutlich schwieriger^[36,97], was vermutlich auf eine mit Kobalt verbundene höhere Energiebarriere zurückzuführen ist.



Abbildung 38: Mikroskopische Aufnahmen der hergestellten Kristalle Bild 1: $[\text{Co}(\text{CF}_3\text{ppz})_3]$ in einer Mischung aus *facialen* und *meridionalen* Isomeren Bild 2: *mer*- $[\text{Co}(\text{CF}_3\text{ppz})_3]$ in rein *meridionaler* Darstellung und Bild 3: *fac*- $[\text{Co}(\text{o-Fppz})_3]$ in einer *facialen* Anordnung.

Im Allgemeinen ergab die Analyse der synthetisierten Kobalt-Komplexe das Vorliegen verschiedener Isomere mit unterschiedlichen Symmetrien. Wie in **Abbildung 39** dargestellt, weist die *meridionale* Form eine C_1 -Symmetrie auf im Gegensatz zum *facialen* Isomer mit einer C_3 -Symmetrie. Aus den erhaltenen synthetischen Ergebnissen zeigten die Komplexe eine deutliche Präferenz für die *faciale* Anordnung (**Abbildung 39**, links). In bestimmten Fällen konnten jedoch auch die *meridionalen* Isomere isoliert werden, wie für die Verbindungen *mer*- $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ (11), *mer*- $[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ (2), *mer*- $[\text{Co}(\text{o-Fppz})_3]$ (10) (**Abbildung 39**, rechts).

Ein Sonderfall trat bei $[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ (2) auf, da hier sowohl *faciale* als auch *meridionale* Diastereomere isoliert wurden (**Abbildung 39**). Für beide Isomerformen existieren zudem enantiomere Varianten: das linksdrehende Λ - und das rechtsdrehende Δ -Enantiomer. Dies wurde exemplarisch für den Komplex $[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ (2) bestätigt. Da diese Enantiomere spiegelbildlich sind, zeigen sie in analytischen Methoden wie der NMR-Spektroskopie keine signifikanten Unterschiede, sodass eine Trennung in den meisten Fällen nicht erforderlich ist.

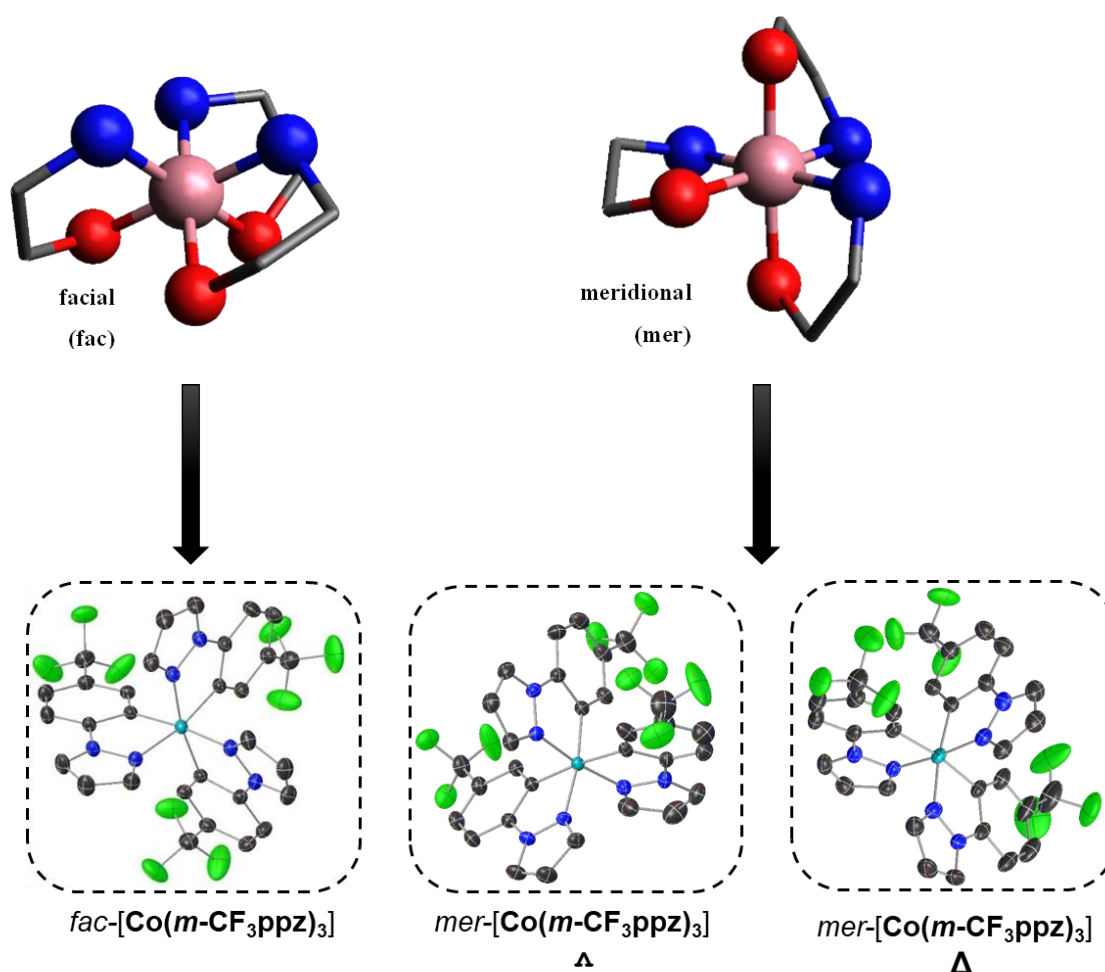


Abbildung 39: Einkristallstrukturanalyse für $fac-[Co^{III}(m-CF_3ppz)_3]$ (2) (links, *faciale* Anordnung) und $mer-[Co^{III}(m-CF_3ppz)_3]$ (rechts, *meridionale* Anordnung). Für eine bessere Übersicht wurden die H-Atome entfernt, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die kristallographischen Daten sowie die charakterisierten Enantiomere der verbleibenden Komplexe sind in **Tabelle 6** zusammengefasst und zeigen vergleichbare Ergebnisse zu den theoretisch bestimmten TD-DFT-Daten. Die Daten umfassen einige Verbindungen, für die keine Einkristalle erhalten werden konnten, darunter: $fac-[Co(m-Fppz)_3]$ (4), $fac-[Co(p-OMeppz)_3]$ (9) und $mer-[Co(o-Fppz)_3]$ (10).

Die analysierten Kobalt-Komplexe in **Tabelle 6** weisen durchgehend eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf, mit Chelat-Bisswinkeln zwischen 82.83° und 83.40° sowie C-Co-N-Winkeln zwischen 171.07° und 173.34° in der *facialen* Konformation. Diese Winkel entsprechen einer C_3 -Symmetrie, analog der von HIRSCHHAUSEN, BAUER *et al.* beschriebenen strukturell verwandten Fe^{III} -Komplexen.^[98] Die Co–N-Bindungen sind etwa $0.04 \text{ \AA}$ länger als die Co–C-Bindungen, ein Unterschied, der als vernachlässigbar angesehen werden kann. Zudem stimmen die experimentell ermittelten Bindungslängen mit den Durchschnittswerten analoger Co^{III} -Spezies wie $[Co(bpy)_3]^+$ überein, die etwa $1.93 \text{ \AA}$ für die Co–N-Bindung aufweisen.^[99] Diese Übereinstimmung lässt sich auf die vergleichbare Elektronenakzeptorfähigkeit von Pyrazol und Pyridin zurückführen. Dennoch belegen sowohl die kristallographischen als auch die DFT-Daten (**Tabelle 6**), dass die oktaedrische Grundstruktur der Komplexe weitgehend erhalten bleibt, unabhängig von funktionellen Modifikationen.^[100] Die Chelat-Bisswinkel zeigen einige Unterschiede. Die Bisswinkel sind

bei *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] (**3**) größer und bei *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] (**5**) kleiner, was auf sterische Abstoßung durch größere funktionelle Gruppen wie Phenyl zurückgeführt werden kann. Bei Betrachtung der *meridionalen* Komplexe, wie *mer*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (**2**) und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**), zeigen die Chelat-Bisswinkel von 83.65° bzw. 87.29° eine deutliche Erweiterung im Vergleich zu ihren *facialen* Analoga (*fac*-[Co(CF₃ppz)₃] (**2**)), was im Einklang mit der für *meridionale* Strukturen typischen verzerrten Geometrie steht. Darüber hinaus wird der Chelat-Bisswinkel maßgeblich durch die Position der funktionellen Gruppe innerhalb des Liganden beeinflusst. Besonders bei *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) führt die *ortho*-ständige CF₃-Funktionalität zu ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen zwischen den Liganden, was folglich zu einer Aufweitung des Bisswinkels führt. Ein entscheidender Faktor für den vergrößerten Bisswinkel bei *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) ist eine unerwartete Sauerstoffinsertion, die an einem der Liganden zwischen der Phenyl-Einheit und dem Co-Zentrum erfolgt (**Abbildung 40**). Diese außergewöhnliche strukturelle Modifikation wurde in mehreren unabhängigen Messungen bestätigt. Hier ist die Co–O-Bindungslänge mit denen der Co–C-Bindungen vergleichbar. Gleichzeitig bildet das Sauerstoffatom eine zusätzliche Bindung zur Phenylgruppe, was die Ligandenanordnung deutlich erweitert. Dieser Effekt verstärkt die strukturelle Verzerrung und führt direkt zur beobachteten Vergrößerung des Chelat-Bisswinkels auf 85.51°. Darüber hinaus spielt die *ortho*-ständige CF₃-Gruppe eine zentrale Rolle: Durch ihre sperrige räumliche Anordnung erhöht sie die Zugänglichkeit des Liganden für eine Sauerstoffinsertion erheblich. Diese sterische Wechselwirkung könnte daher der Schlüsselfaktor für die bevorzugte Bildung dieses außergewöhnlichen Komplexes sein. Ein anschauliches Beispiel dafür, dass der strukturelle *trans*-Effekt eine vernachlässigbare Rolle spielt, zeigt sich bei *fac*-[Co(*p*-tbppz)₃] (**8**). In diesem Fall bleibt der Bisswinkel mit 82.82° nahezu unverändert im Vergleich zu *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**), was darauf hindeutet, dass keine wesentlichen *trans*-Einflüsse die Ligandenanordnung beeinflussen.

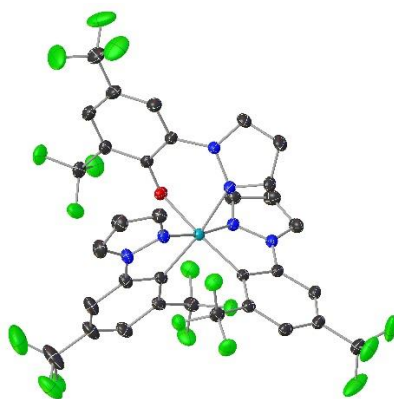


Abbildung 40: Einkristallstrukturanalyse für den Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃]. Für eine bessere Übersicht wurden die H-Atome entfernt, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6: Kristallographische Daten der synthetisierten Co^{III}-Komplexe mit gemittelten Bindungslängen und Winkeln (schwarz) sowie kristallographische Daten aus PBEh-3c-geometrieoptimierten Strukturen (grün).

Komplex	<i>fac/mer</i>	Enantiomer	Co-N [Å]	Co-Z [Å] (Z = C bzw. O)	Chelatbisswinkel [°] C _{Phen} -Co-N _{Py}	C-Co-N [°]
[Co(ppz) ₃]	<i>fac</i>	Λ und Δ	1.97(2)	1.93(3)	83.40(11)	173.20(11)
			1.97	1.91	82.90	174.55
[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃]	<i>fac</i>	Λ	1.97(11)	1.92(12)	82.83(5)	171.07(5)
			1.97	1.91	82.94	174.83
[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃]	<i>mer</i>	Λ und Δ	1.94(2)	1.95(3)	83.65(11)	172.54(12)
			1.93	1.94	82.74	175.38
[Co(<i>m</i> -bppz) ₃]	<i>fac</i>	Λ	1.97(11)	1.92(12)	82.99(5)	173.08(5)
			1.97	1.91	82.82	173.73
[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃]	<i>fac</i>	Λ	1.98(8)	1.92(8)	82.86(3)	171.59(4)
			1.97	1.97	83.10	174.70
[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃]	<i>fac</i>	Δ	1.97(11)	1.91(12)	82.96(5)	173.34(5)
			1.97	1.91	82.93	173.99
[Co(<i>m</i> -tbupppz) ₃]	<i>fac</i>	Λ und Δ	1.97(12)	1.92(13)	82.23(5)	172.54(5)
			1.97	1.91	82.92	173.93
[Co(<i>p</i> -tbupppz) ₃]	<i>fac</i>	Δ	1.97(15)	1.92(17)	82.82(6)	171.16(6)
			1.97	1.91	82.83	173.93
[Co((CF ₃) ₂ p-pz) ₃]	<i>mer</i>	Δ	1.94(16)	Co-C: 1.97(16)	Co-C: 87.29(7) 2.022	170.26(7)
			1.93	Co-O: 1.96(14)	Co-O: 1.93	169.929

Ein besonders bemerkenswerter Komplex, der aufgrund der Einführung von monodentaten Liganden gesondert betrachtet wird, ist: $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ (**12**) (**Abbildung 41**). Demnach unterscheidet er sich von den übrigen Komplexen, insbesondere in den Bindungswinkeln (**Tabelle 7**).

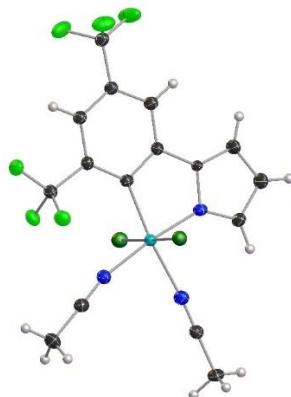


Abbildung 41: Einkristallstrukturanalyse für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$. Für eine bessere Übersicht wurden die H-Atome entfernt, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7: Kristallographische Daten für den *mer*- $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ Komplex mit gemittelten Bindungslängen und Winkeln (schwarz), zusammen mit den berechneten Werten (grün).

Komplex	1. Co-N [Å]	Co-C [Å]	Chelatbisswinkel [°]	1. C-Co-N _{axial} [°]
	2. Co-N _{MeCN} [Å]			2. N-Co-N _{(MeCN)axial} [°]
	3. Co-Cl [Å]			3. Cl-Co-Cl _{axial} [°]
$[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$	1. 1.89(2)	1.89	1.96(2)	1.95
	2. 1.96(2)	1.96	84.11(9)	84.00
	3. 2.24(7)	2.22		
				1. 172.99(10)
				2. 173.49(9)
				3. 177.71(3)
				173.70
				175.40
				179.80

Während die berechneten Bindungslängen gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen, zeigen die Bindungswinkel erhebliche Abweichungen. Dies liegt an der erhöhten Flexibilität der monodentaten Liganden, die eine größere strukturelle Variabilität aufweisen. In diesem Bezug ist die Co-N-Bindung zum Pyrazol mit 1.89 Å deutlich kürzer als in anderen untersuchten Komplexen. Zum Vergleich: Die Co-N-Bindungslänge für Acetonitril beträgt 1.96 Å, während die Co-Cl-Bindung mit 2.24 Å im erwarteten Bereich liegt.^[101] Diese strukturellen Unterschiede beeinflussen die räumliche Anordnung des Komplexes. Besonders auffällig ist der nahezu 180° große Cl-Co-Cl-Winkel, der auf eine lineare Anordnung der Chloridliganden hindeutet. Zur Interpretation der experimentellen Daten wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die freie Gibbs-Energie-Differenz zwischen den *facialen* und *meridionalen* Strukturen zu ermitteln. Für die untersuchten Verbindungen wurden geometrioptimierte Strukturen mithilfe des PBEh-3c-Funktional gerechnet, um sowohl die *meridionale* als auch die *faciale* Koordinationsgeometrie zu analysieren. Die Wahl fiel auf das PBEh-3c-Funktional, da es über einen reduzierten Hartree-Fock-Anteil verfügt, Dispersionseffekte explizit berücksichtigt und speziell für die Anwendung mit kleinen Basissätzen optimiert wurde.^[102] Dadurch ermöglicht es eine effiziente und dennoch zuverlässige Geometrieoptimierung -

insbesondere im Vergleich zu anderen Funktionalen. Allerdings wurden noch Single-Point Rechnungen mit den Funktionalen B3LYP und TPSSh durchgeführt, da die Energie der Komplexe stark abhängig von dem verwendeten Funktional ist.

Die resultierenden Energiedifferenzen zwischen den Isomeren sind in **Abbildung 42** dargestellt.

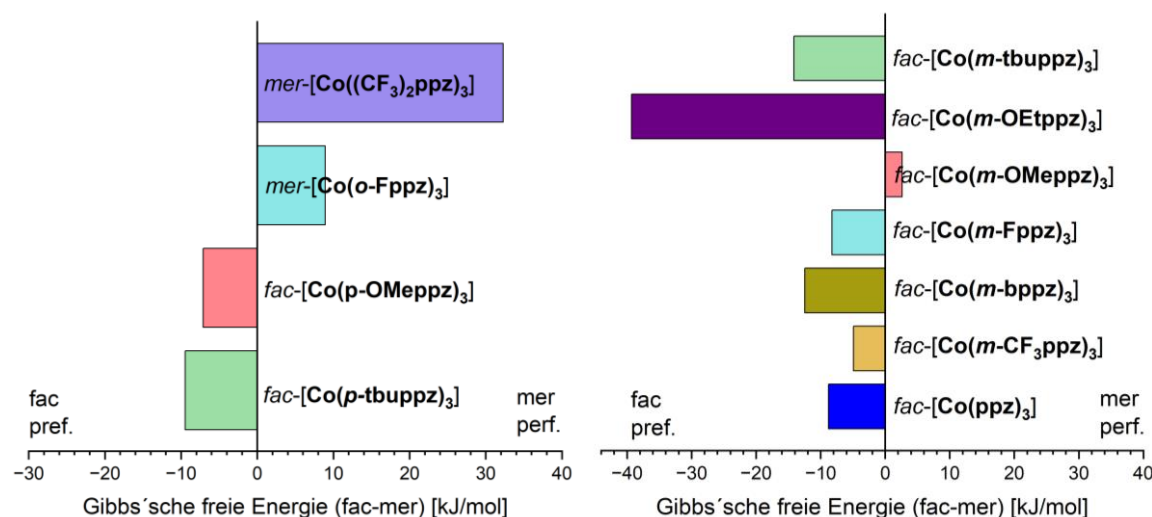


Abbildung 42: Gibbs'sche freie Energiedifferenz (ΔG) zwischen den *fac*- und *mer*-Isomeren basierend auf DFT-Berechnungen (PBEh-3c). Dabei beziehen sich die Bezeichnungen der Isomere auf die tatsächlich isolierten Strukturen und nicht auf die theoretisch bevorzugten. Die *ortho*- und *para*-substituierten Komplexe sind auf der linken Seite dargestellt, während die *meta*-substituierten Komplexe auf der rechten Seite zu finden sind.

Die *meta*-substituierten Komplexe zeigen demnach mit 5-10 kJ/mol ein Energieminimum bei *facialer* Isomerie. Bemerkenswert ist hierbei insbesondere der Komplex *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] (**5**), dessen berechnete Isomeren-Energiedifferenz mit 40 kJ/mol am deutlichsten auf der Seite der *facialen* Konfiguration steht. Die Ergebnisse der *meta*-substituierten Komplexe, basierend auf dem PBEh-3c-Funktional^[102], weisen generell auf eine höhere Stabilität der *fac*-Konformation hin. Eine Ausnahme bildet jedoch *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] (**5**), bei dem trotz der theoretischen Vorhersage einer *meridionalen* Konformation experimentell das *faciale* Isomer erhalten wurde. Das PBEh-3c- und TPSSh-Funktional sagen beide eine bevorzugte Bildung der *mer*-Konformation voraus, wobei die Energiedifferenz ($\Delta G_{\text{fac-mer}}$) mit 2.62 kJ/mol bzw. 20.02 kJ/mol variiert. Im Gegensatz dazu prognostiziert das B3LYP-Funktional eine höhere Stabilität der *fac*-Konformation mit einer minimalen Energiedifferenz von nur 0.02 kJ/mol.

Im Hinblick auf die *meridionalen* Isomeren zeigt der Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) mit einer Differenz von etwa 32 kJ/mol die deutlichste Stabilisierung gefolgt von *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃] (**10**) mit einer Stabilisierung von etwa 13 kJ/mol. Die beiden Komplexe mit Substituenten in *para*-Position: *fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃] (**9**) und *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] (**8**) bevorzugen beide die Ausbildung der *fac*-Isomerie, was auf den geringen strukturellen Platzbedarf dieser Konfiguration zurückgeführt werden kann.

Bisher zeigte sich, dass die mittels DFT berechneten Isomere (**Abbildung 42**) größtenteils den experimentell erhaltenen Komplexen entsprechen. Eine Ausnahme bildet der Komplex *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] (**5**), bei dem in Abhängigkeit des verwendeten Funktionalen (PBEh-3c/B3LYP/TPSSh) widersprüchliche Präferenzen

erhalten wurden. Zur weiteren Analyse wurden zusätzliche Berechnungen durchgeführt mit dem Funktional PBEh-3c-Funktional, um insbesondere die Ladungsverteilung im System bzw. am Liganden zu analysieren. Hier wurde die Löwdin-Populationsanalyse^[103] (PBEh-3c^[104], def2-TZPP-Basisatz^[80] und SMD Lösungsmittelmodell^[81] (MeCN)) gewählt, da sie im Vergleich zu anderen Methoden stabilere und weniger basisabhängige Werte liefert.^[105] Die so bestimmten Ladungen sollten Aufschluss darüber geben, wie sich die Elektronendichte innerhalb des Systems verteilt bzw. welches Isomer am Ende energetisch bevorzugt gebildet wird (siehe **Anhang, Abbildung 109**). Allerdings erwies sich die Löwdin-Ladung, als nicht eindeutig genug um Rückschlüsse auf die bevorzugte Isomerie zu ziehen.

6.2 Elektrochemie

6.2.1 Cyclovoltammetrie

Die Messungen wurden in MeCN mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$) (0.1 M) und der zu untersuchenden Lösung mit einer Konzentration von 10 mM durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme aus **Abbildung 43** für die *meta*-substituierten- und **Abbildung 44** für die *para*-substituierten-Komplexe wurden gegen $\text{FcH}^{0/+}$ referenziert und in **Tabelle 8** und **Tabelle 9** zusammengefasst. Da die $\text{Co}^{+\text{III}}$ -Komplexe innerhalb des elektrochemischen Fensters von Acetonitril (-2.2 V bis +2.2 V) keine Reduktion zur $\text{Co}^{+\text{II}}$ -Spezies zeigten, wurde zusätzlich ein alternatives Lösungsmittel gewählt. Dimethylformamid (DMF) bietet zwar ein erweitertes elektrochemisches Fenster von -3 V bis +3 V, dennoch konnte auch in diesem Bereich keine Reduktion der Komplexe beobachtet werden.

Bei der Analyse der Cyclovoltammogramme lassen sich entscheidende Rückschlüsse auf die Redoxpotenziale ziehen, wodurch eine detaillierte Untersuchung der experimentellen Energieabstände zwischen HOMO und LUMO ermöglicht wird. Auf der anodischen Seite erfolgt die Metalloxidation von $\text{Co}^{+\text{III}}$ zu $\text{Co}^{+\text{IV}}$, wobei die jeweiligen Potenzialverschiebungen einen direkten Zusammenhang zu den HOMO-Niveaus aufzeigen. Auf der kathodischen Seite hingegen tritt in einigen untersuchten Fällen eine irreversible Reduktion auf, die der Oxidation des Liganden zuzuordnen ist.

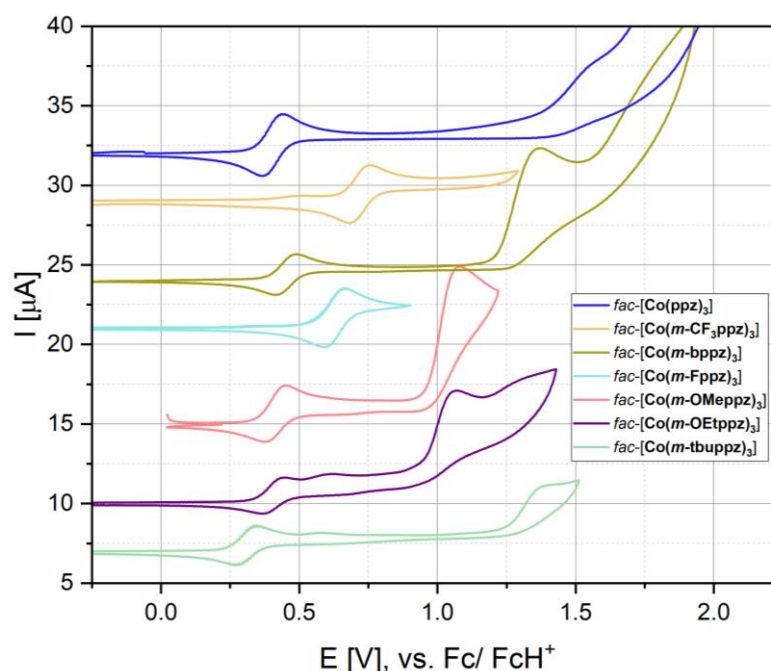


Abbildung 43: Cyclovoltammogramme wurden für alle Komplexe mit einer jeweiligen Substitution des Liganden in *meta*-Position zum Metall aufgenommen (Konzentration: 10 mM in MeCN). Dabei diente $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M) als Leitsalz, und die Messungen wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren jeweils um 5 μA gegeneinander versetzt dargestellt.

Für alle Komplexe aus **Abbildung 43** wurde mindestens ein Redoxprozess zwischen 0.11 V und 0.88 V festgestellt. Dieser ist dem $\text{Co}^{+\text{III}/+\text{IV}}$ Redoxübergang zuzuordnen. Alle Komplexe, mit Ausnahme von $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-Fppz})_3]$, zeigen ebenfalls einen Ligandoxidation oberhalb von 1 V.

Die $\text{Co}^{+\text{III}}/\text{Co}^{+\text{IV}}$ -Oxidationspotentiale der Serie in **Abbildung 43** (**Tabelle 8**) variieren signifikant, abhängig von der funktionellen Gruppe am Phenyl-Rest. Es ist zu beachten, dass auch die Position der funktionellen Gruppe eine Rolle spielt, da sowohl die OMe- als auch die Ph-Gruppe in *meta*-Position als elektronenziehend wirken, während sie in *para*-Position elektronenschiebend wirken.^[86] Für Liganden mit stark elektronenziehenden Gruppen, wie CF_3ppz , wird eine anodische Verschiebung (0.72 V) im Vergleich zum unfunktionalisierten $\text{fac}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ -Komplex (0.40 V) beobachtet, wohingegen Liganden mit schwächer elektronenziehenden Gruppen, wie bppz , ein tiefer liegendes Potenzial aufweisen, wie im Fall von $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ mit 0.45 V. Diese Verschiebungen zeigen, dass elektronenziehende Gruppen das Metallzentrum stabilisieren, während elektronenschiebende Gruppen zu einer Destabilisierung führen, wie es bei $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ zu sehen ist, welches ein kathodisch verschobenes Oxidationspotenzial von 0.29 V aufweist.

Die Analyse der Ligandenoxidation oberhalb von 1 V zeigt, dass das Redoxverhalten der Liganden stark von den jeweiligen Substituenten beeinflusst wird und ein ähnliches Muster wie die Metalloxidation aufweist. Elektronenschiebende Gruppen, wie in $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$, $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$, erhöhen die Elektronendichte in den Ligandenresten, was eine kathodische Verschiebung der Ligandenoxidation im Vergleich zu $\text{fac}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ bewirkt. Im Gegensatz dazu konnte bei fluorierten Liganden aufgrund ihrer stark elektronenziehenden Eigenschaften keine Ligandenoxidation innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters der Lösung beobachtet werden.

Der Vergleich mit anderen bekannten Komplexen zeigt, dass die Oxidationspotenziale weitgehend mit denen von $[\text{Co}(\text{ImP})_3]^+$ ($\text{HimP} = 1,1'$ -(1,3-Phenylendi)-bis(3-methyl-1-imidazol-2-yliden) übereinstimmen, einem System, das durch zwei cyclometallierte Kohlenstoffatome für jeden Liganden charakterisiert wird.^[106] Sowohl das $\text{Co}^{+\text{III}/+\text{IV}}$ -Potenzial mit 0.63 V, als auch das Ligandenoxidationspotenzial mit 1.8 V zeigen eine leichte Erhöhung, was den Einfluss der zusätzlichen σ -Donoreinheiten unterstreicht. Entsprechend zeigt $[\text{Co}(\text{ppy})_3]$ ($\text{ppy} = \text{Phenylpyridin}$) ein signifikant niedrigeres Oxidationspotenzial von 0.19 V, sogar niedriger als das von *fac*- $[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ mit 0.40 V. Das beobachtete Verhalten, das auch für analoge Iridiumkomplexe dokumentiert wurde,^[36] lässt sich vermutlich auf die höhere π -Akzeptorfähigkeit des Pyrazols im Vergleich zum Pyridin zurückführen. Die beobachteten Unterschiede in den Redoxpotenzialen verdeutlichen somit eindrucksvoll den erheblichen Einfluss der Ligandenarchitektur auf die elektronischen Eigenschaften von Kobaltkomplexen.

Tabelle 8: Elektrochemische Messwerte der Komplexe mit Funktionalität am Liganden in *meta*-Position zum Metall (10 mM) mit [Bu₄N]PF₆ (0.1 M) als Leitsalz. Die Potenziale, die reversibel (rev.) oder irreversibel (irrev.) sind jeweils in der Tabelle gekennzeichnet.

Komplex	E _{ox} Co ^{+III/+IV} [V]	E _{ox} (Ligand) [V]
<i>fac</i> -[Co(ppz) ₃]	0.40 (rev.)	1.56 (irrev.)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃]	0.72 (rev.)	/
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃]	0.45 (rev.)	1.36 (irrev.)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃]	0.64 (rev.)	/
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃]	0.41 (rev.)	1.07 (irrev.)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃]	0.41 (rev.)	1.07 (irrev.)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃]	0.29 (rev.)	1.37 (irrev.)

Die in **Abbildung 44** dargestellten *para* bzw. *ortho*-substituierten Komplexe zeigen den Redoxprozess zwischen Co^{+III} und Co^{+IV} im Bereich von 0.25 V und 1.25 V. Die entsprechenden elektrochemischen Daten sind in **Tabelle 9** zusammengefasst.

Das Oxidationspotenzial von *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] liegt bei 1.12 V und ist damit deutlich anodischer verschoben als das von *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] mit 0.72 V. Diese Verschiebung lässt sich durch die zusätzliche CF₃-Gruppe erklären, die als stark elektronenziehender Substituent das Metallzentrum weiter stabilisiert und somit eine höhere Oxidationsenergie erfordert. Interessanterweise zeigt *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] ein Oxidationspotenzial von 0.30 V, während der *meta*-substituierte Komplex *fac*-[Co(*m*-tbuppz)₃] mit 0.29 V nahezu identisch liegt. Dies deutet darauf hin, dass die Position der tert-Butyl-Gruppen nur einen geringen Einfluss auf das Redoxverhalten hat. Obwohl in der Literatur^[86] Unterschiede zwischen den elektronenschiebenden Eigenschaften von *para*- und *meta*-Substituenten beschrieben werden, scheint der Effekt sich in diesem Fall nicht signifikant auf das Oxidationspotenzial auszuwirken.

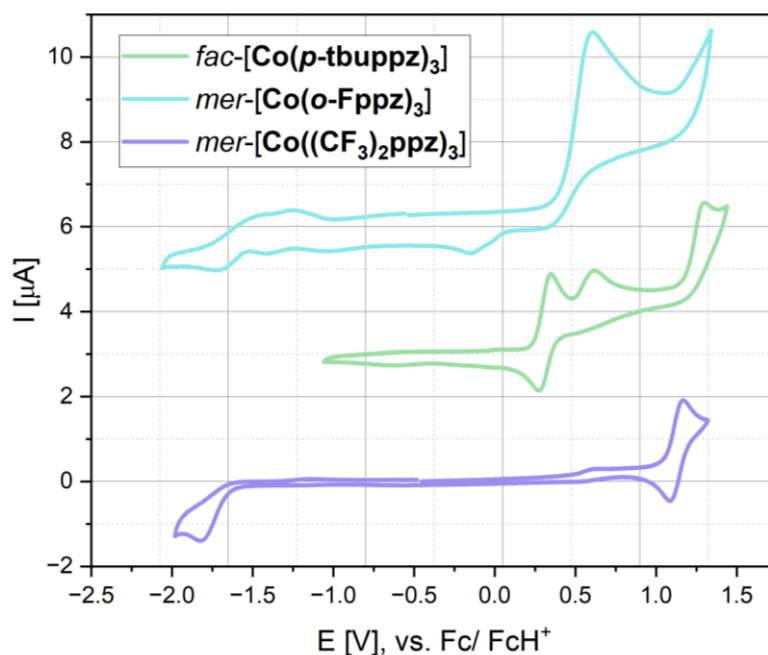


Abbildung 44: Cyclovoltammogramme wurden für alle Komplexe mit einer jeweiligen Substitution des Liganden in *para* bzw. *ortho*-Position zum Metall aufgenommen (Konzentration: 10 mM in MeCN). Dabei diente [Bu₄N]PF₆ (0.1 M) als Leitsalz, und die Messungen wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren jeweils um 5 μ A gegeneinander versetzt dargestellt.

Tabelle 9: Elektrochemische Messwerte der Komplexe mit Funktionalität der Liganden in *para/ortho*-Position zum Metall (10 mM) mit [Bu₄N]PF₆ (0.1 M) als Leitsalz. Die Potenziale, die reversibel (rev.) oder irreversibel (irrev.) sind jeweils in der Tabelle gekennzeichnet.

Komplex	E _{ox} Co ^{+III/+IV} [V]	E _{ox} (Ligand) [V]
<i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃]	0.31 (rev.)	0.59 (irrev.)
<i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃]	0.61 (irrev.)	/
<i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃]	1.12 (rev.)	/

Um tiefere Einblicke in die elektronische Struktur zu gewinnen, wurden die Grenzorbitale aller Komplexe mittels DFT-Rechnungen auf Basis der zuvor gezeigten Geometrien betrachtet. Die Energien der Grenzorbitale der entsprechenden Komplexe wurden mittels TPSSh/def2-TZVP berechnet und sind in **Abbildung 45** abgebildet, während die räumliche Verteilung der Grenzorbitale in **Abbildung 55 (Kapitel 6.3)** gezeigt wird. Dabei ist zu beachten, dass alle *meta*-substituierten Komplexe als *faciale* Isomere berechnet wurden. Die übrigen *ortho/para*-substituierten Verbindungen wurden in diesem Schema nicht explizit betrachtet.

Zusätzlich wurde eine Korrelation zwischen den energetischen Positionen des metallzentrierten HOMOs und den experimentell bestimmten Oxidationspotenzialen aus **Tabelle 8** und **Tabelle 9** hergestellt. Die Berechnung der absoluten Energie dieser Zustände erfolgte anhand der literaturbekannten Referenzenergie von Ferrocen (in eV) und den gemessenen Oxidationspotenzialen.^[107] Bemerkenswert ist, dass die

berechneten HOMO-Energien der Komplexe in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Oxidationspotentialen stehen von *fac*-[Co(*m*-**tbup**ppz)₃], *fac*-[Co(*m*-**OMe**ppz)₃], *fac*-[Co(**ppz**)₃] und *fac*-[Co(*m*-**bpp**z)₃]. Darüber hinaus stimmen die berechneten Werte der stärker stabilisierten HOMOs von *fac*-[Co(*m*-**Fpp**z)₃] und *fac*-[Co(*m*-**CF**₃ppz)₃] ebenfalls hervorragend mit den experimentellen Daten überein.

Dagegen stimmen die experimentellen LUMO-Energien nicht genau mit den berechneten Werten überein. Diese Werte wurden aus der optischen Bandlücke ermittelt, genauer gesagt aus dem niederenergetischen Rand der MLCT-Absorptionsbande. Die so bestimmte HOMO-LUMO-Energielücke wurde anschließend zum experimentellen HOMO-Niveau addiert, um die entsprechenden LUMO-Energien zu berechnen.^[108,109] Es besteht eine deutliche Diskrepanz zwischen diesen Werten und den berechneten Daten, da die Auswahl der niedrigeren Energielücke stark variabel ist. Eine bessere Übereinstimmung wird beobachtet, wenn die berechneten HOMO-LUMO-Lücken mit den Maxima der MLCT-Absorptionsbänder verglichen werden. *fac*-[Co(*m*-**bpp**z)₃] zeigt mit 3.74 eV die kleinste Energielücke sowie das energetisch niedrigste MLCT-Maximum bei 357 nm (3.47 eV). *fac*-[Co(*m*-**CF**₃ppz)₃] (3.93 eV), *fac*-[Co(*m*-**tbup**ppz)₃] (4.02 eV) und [Co(**ppz**)₃] (4.04 eV) weisen sehr ähnliche HOMO-LUMO-Lücken auf, die auch in vergleichbaren MLCT-Maxima resultieren: 345 nm (3.59 eV), 345 nm (3.59 eV) und 343 nm (3.61 eV). *fac*-[Co(*m*-**OMe**ppz)₃] mit einer HOMO-LUMO-Lücke von 4.09 eV und *fac*-[Co(*m*-**Fpp**z)₃] mit einer Lücke von 4.17 eV zeigen die am stärksten blauverschobenen MLCT-Banden, deren Maxima bei 332 nm (3.73 eV) bzw. 329 nm (3.77 eV) liegen.

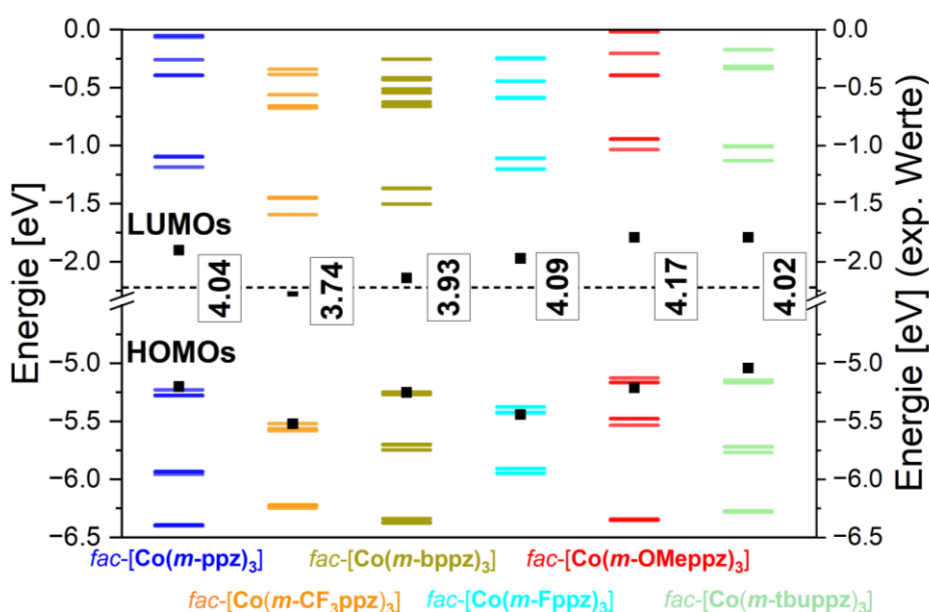


Abbildung 45: TPSSH berechnetes Molekülorbitalschema für die Beispielsysteme in *facialer* Anordnung. Die Energie des HOMO-LUMO-Abstands ist zwischen den Orbitalen angegeben (dargestellt durch Linien), ebenso wie die experimentell bestimmten HOMO- und LUMO-Energien, die aus den cyclovoltammetrischen Messungen und Absorptionsdaten abgeleitet wurden (dargestellt durch schwarze Symbole).

6.2.2 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrische Untersuchung der bidentaten Komplexe (**Kapitel 6**) ermöglicht eine detaillierte Analyse ihrer charakteristischen Banden in der UV/Vis-Spektroskopie, die später näher erläutert werden.

Co^{+III} wird unter anodischem Potential zu Co^{+IV} oxidiert, das System wird also von einem d^6 - in ein d^5 -System überführt. In der Regel zeigen Komplexe mit vollbesetzten t_{2g} -Orbitalen im Grundzustand charakteristische MLCT-Banden. Diese sind nach der Oxidation weniger wahrscheinlich. Aufgrund des fehlenden Elektrons im Orbital sind hingegen LMCT-Übergänge möglich. Schlussfolgernd ergibt sich dadurch eine Änderung der Absorptionen nach Oxidation oder Reduktion. Die unten aufgetragenen Spektren lassen sich in drei Gruppen aufteilen:

Die Komplexe, die relativ gut oxidierbar sind (**Abbildung 46:** $\text{fac}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$) und die Komplexe bei denen sich während der Oxidation Nebenprodukte bilden (**Abbildung 47:** $[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-Fppz})_3]$; **Abbildung 48:** $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$). Die restlichen Verbindungen sind im Anhang zu finden. Gleichzeitig wurde auf die Messung einiger Verbindungen (*para/ortho* Analoga) aufgrund der chemischen Analogie bei der Oxidation verzichtet.

Bei dem Komplex $\text{fac}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ (**Abbildung 46**) wird eine Oxidation bei 0.8 V durchgeführt, dadurch erfolgt ein Absinken der Absorptionsbanden bei 223, 282 und 348 nm, wobei die Absorption bei 348 nm vermutlich für den MLCT-Übergang spricht. Eine neue Bande tritt bei 292 nm auf, hier kann nicht genau gesagt werden, ob die Reaktion irreversible Nebenprodukte ausbildet oder eine Co^{+IV} -Spezies ist. Nach einer Reduktion der Co^{+IV} -Spezies bei 0.25 V wird der Grundzustand nicht wieder zurückerhalten, aufgrund der Irreversibilität des Zustandes. Für die Spezies $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ (**Abbildung 46**) gelten ähnliche Beobachtungen. Mit Oxidation zu der Co^{+IV} -Spezies bei 1.20 V nehmen die Banden bei 220, 280 und 349 nm ab und es tritt ein neuer Übergang bei 444 nm auf. Bei der Reduktion mit 0.50 V wird der Ausgangskomplex Co^{+III} nicht vollständig wiedergewonnen, was für eine nicht vollständige Reversibilität spricht.

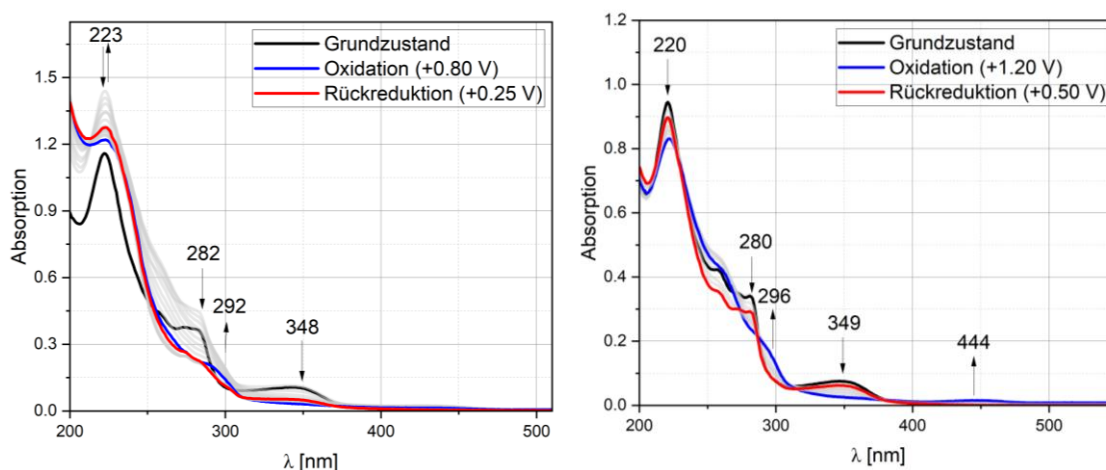


Abbildung 46: Änderung der UV/Vis-Absorption von $\text{fac}[\text{Co}^{+III}(\text{ppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.80 V und einem Reduktionspotential von 0.25 V (links) und $\text{fac}[\text{Co}^{+III}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 1.20 V und einem Reduktionspotential von 0.50 V (rechts).

Im Fall von $[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$ (Abbildung 47) sinken bei der Oxidation mit 0.80 V die Banden bei 221, 282 und 336 nm. Die Co^{IV} -Spezies zeigt einen Übergang bei 433 nm, welcher einem LMCT-Zustand zugeordnet wird. Ab einem Potential von 0.25 V wird die Spezies wieder reduziert. Allerdings ist anhand der nicht vollständig übereinanderliegenden Spektren ersichtlich, dass die Reaktion nicht vollständig ist. Das Verhalten von $[\text{Co}(\text{m-Fppz})_3]$ weicht signifikant von den anderen ab. Die Banden bei 225 und 309 nm sinken. Es entstehen keine neuen Banden, die für LMCT-Übergänge sprechen würde, dafür aber andere, wie bei 244 nm. Das wiederum würde bedeuten, dass Nebenprodukte gebildet werden oder der Komplex zerfällt.

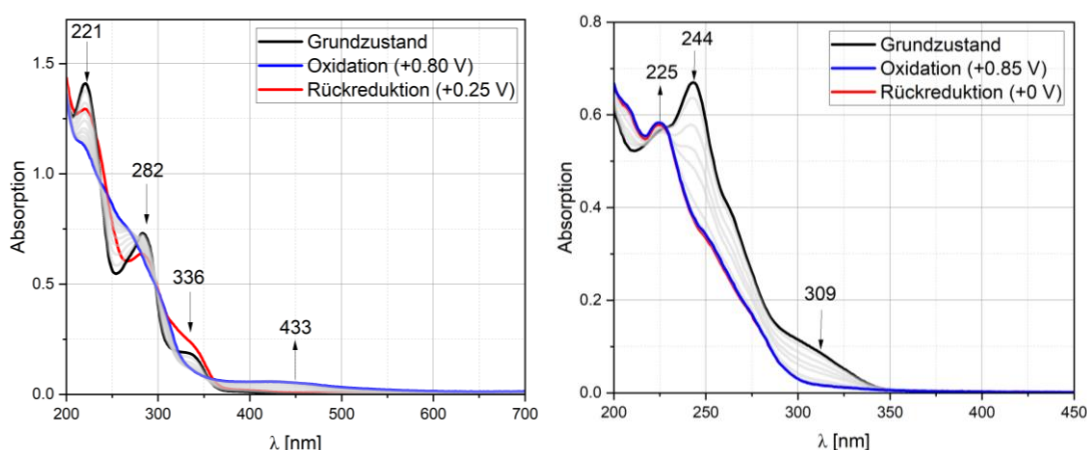


Abbildung 47: Änderung der UV/Vis-Absorption von $\text{fac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-OMeppz})_3]$ (links) mit einem Oxidationspotential von 0.80 V und einem Reduktionspotential von 0.25 V und $\text{fac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-Fppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.85 V und einem Reduktionspotential von 0 V (rechts).

$[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ (Abbildung 48) wird bei 0.7 V oxidiert, die Banden bei 225, 281 und 351 nm nehmen ab, währenddessen entstehen neue Banden im Bereich von 281 nm, was für die Ausbildung von Nebenprodukten spricht. Daraus folgt bei einem Potential von 0.20 V keine Absorptionsänderung. Die Rückreaktion zu Co^{III} erfolgt demnach nicht, da die Ausbildung der Nebenprodukte irreversibel ist. Ein ähnliches Verhalten ist bei $[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ zu beobachten. Mit einem Potential von 0.8 V wird Co^{IV} ausgebildet. Die Banden bei 289 und 362 nm senken sich, dafür bilden sich vermutlich Nebenprodukte aus, was an der Bande bei 261 nm ersichtlich ist. Die Rückreaktion zu Co^{III} bei 0.2 V ist irreversibel – hier bleiben die Nebenprodukte erhalten.

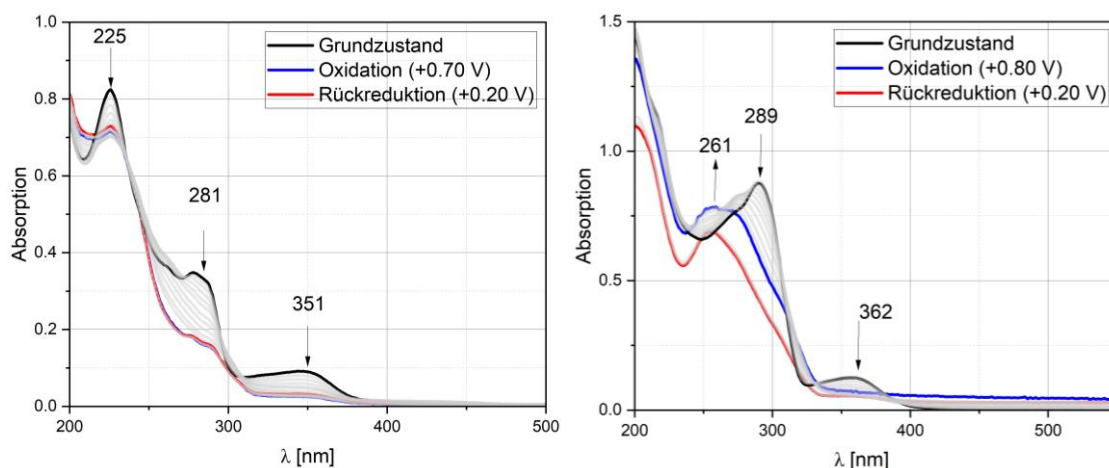


Abbildung 48: Änderung der UV/Vis-Absorption von $[\text{Co}^{+\text{III}}(\text{m-tbuppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.70 V und Reduktionspotential von 0.20 V (links) und $[\text{Co}^{+\text{III}}(\text{m-bppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.80 V und Reduktionspotential von 0.20 V (rechts).

6.2.2.1 Chemische Oxidation im Detail: Eine Untersuchung von $[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$

Um die oxidierten $\text{Co}^{+\text{IV}}$ -Komplexe näher zu betrachten, wird das Verhalten anhand von $[\text{Co}^{+\text{III}}(\text{m-OEtppz})_3]$ näher erläutert. In der wissenschaftlichen Literatur ist umfassend belegt, dass die Verteilung der ungepaarten Spindichte einen maßgeblichen Einfluss auf die isotropen NMR-Verschiebungen verschiedener Kerne in paramagnetischen Molekülen hat. In diesem Kontext wird zwischen Spinpolarisation und Spindelokalisierung unterschieden. Dabei kann ein ungepaartes Elektron eines Metalls Spindichte in andere Atome des Moleküls induzieren. Bei der Spin-Delokalisierung breitet sich die Spindichte über das gesamte Molekül aus. Dadurch wird die Spindichte nicht nur auf das Metallzentrum beschränkt, sondern über kovalente Bindungen hinweg auf die Liganden übertragen. Gleichzeitig kann eine Spinpolarisierung auftreten (**Abbildung 49**). Dabei induzieren die ungepaarten Elektronen des Metallzentrums eine entgegengesetzte Spindichte in den direkt gebundenen Liganden. Dieser Effekt entsteht durch Wechselwirkungen mit den Elektronenpaaren der Liganden und führt zu einer alternierenden Spindichte im gesamten Molekül.^[110]

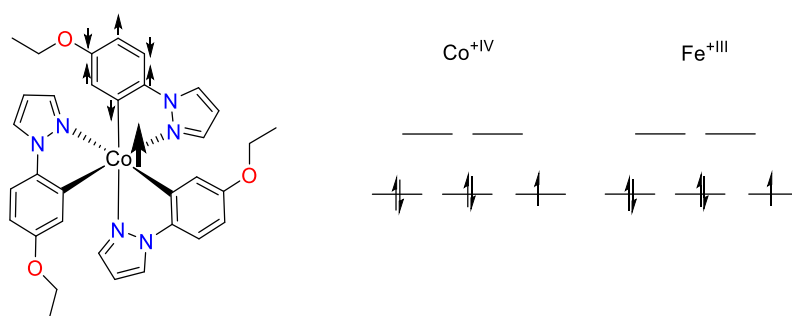


Abbildung 49 : $[\text{Co}^{+\text{IV}}(\text{m-OEtppz})_3]^+$ mit gekennzeichneter Spinpolarisierung (links). $\text{Co}^{+\text{IV}}$ und $\text{Fe}^{+\text{III}}$ mit ihrer jeweiligen Orbitalbesetzung (rechts).

Die in **Abbildung 49** dargestellte Spindichteverteilung zeigt im Fall der Phenyl-Einheit eine induzierte, alternierende Spindichte. Dies bedeutet, dass im NMR-Spektrum drei Wasserstoffatome detektiert werden, von denen zwei eine negative und eines eine positive Spindichte aufweisen. Entsprechend lassen sich Signale

bei 45.93 ppm, -46.99 ppm und -50.06 ppm beobachten (siehe **Abbildung 50**). Diese Effekte resultieren daraus, dass das π -Orbital des Kohlenstoffatoms nicht nur das jeweilige 1 s-Elektronenpaar des Kohlenstoffs, sondern ebenso die sp^2 -Orbitale sowie das über die σ -Bindung gekoppelte Elektron des Wasserstoffatoms spinpolarisiert. Weist das π -Orbital eine positive Spindichte auf, so wird diese Polarisation entlang der Bindung übertragen, sodass am Wasserstoffatom eine positive Spindichte vorliegt. Für das Proton führt diese Spinpolarisation zu einer Abschirmung, da das magnetische Moment des zugehörigen Elektrons entgegen dem Feld gerichtet ist. Infolgedessen erscheinen die Protonen in *para*- und *ortho*-Position im negativen ppm-Bereich. Im Umkehrschluss erfährt das Proton in *meta*-Position eine starke Entschirmung und zeigt dementsprechend eine ausgeprägte Verschiebung zum positiven ppm-Bereich.

Auffällig ist das Fehlen charakteristischer Signale im aromatischen Bereich, die normalerweise Hinweise auf die Ligandenstruktur des Komplexes liefern würden. Dies deutet auf strukturelle Veränderungen im Vergleich zur ursprünglichen Co^{+III} -Spezies hin. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die mit höheren Oxidationsstufen des Kobalts einhergehende Kontraktion der d-Orbitale. Dadurch verringert sich die Überlappung der $d(Co)-\pi$ -Bindung, was die Bindungsstärke schwächt und letztlich den Zerfall der Verbindung begünstigt.

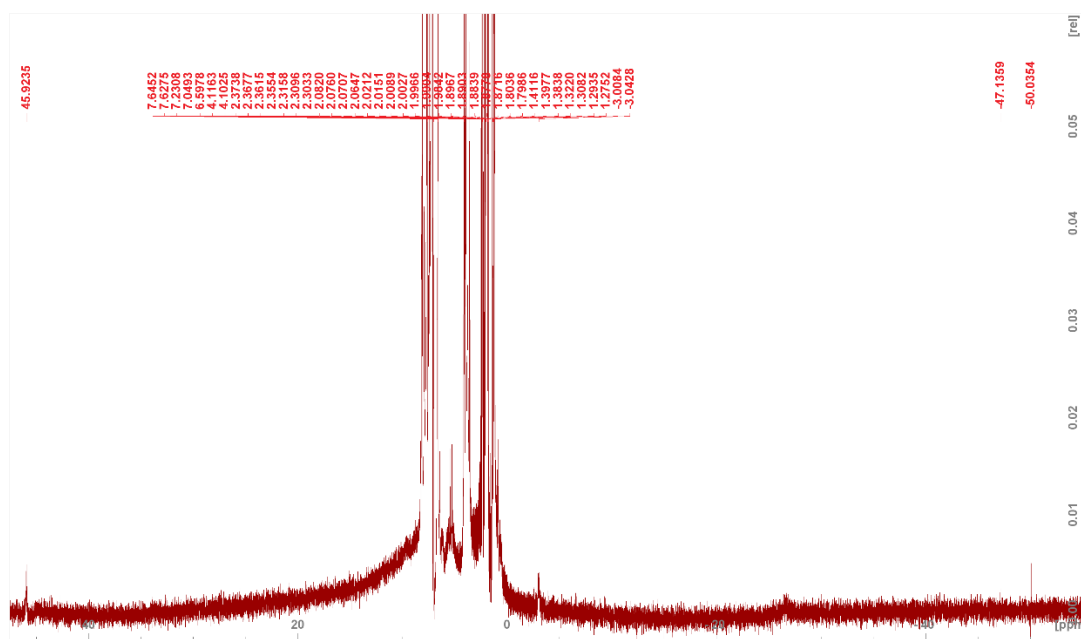


Abbildung 50: NMR-Spektrum der Reaktion $[Co^{+III}(m-OEtppz)_3]$ mit $AgPF_6$ zur Bildung einer Co^{+IV} -Spezies. Das Spektrum wurde mit einem erweiterten Signalfenster von -50 bis 50 ppm aufgenommen, um sowohl Signale im äußeren Bereich als auch den aromatischen Bereich abzubilden.

Die Indizierung der Spindichte wird durch die berechnete Spinverteilung des Komplexes $[Co^{+IV}(m-OEtppz)_3]$ verdeutlicht, welche mithilfe des PbEh-3c-Funktional (mit $S = 3$) ermittelt wurde (**Abbildung 51**). Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Spindichte vor allem in der Phenyl-Einheit konzentriert.

Zur weiteren Veranschaulichung wird ein Eisenkomplex (Fe^{+III}) mit identischem Ligandenaufbau als Vergleich herangezogen (**Abbildung 49**). Dabei zeigt sich eine deutliche Verschiebung der NMR-Signale: Das β -H-Signal liegt bei -75.20 ppm für Fe^{+III} und verschiebt sich zu -187.60 ppm für Fe^{+IV} . Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass die erhöhte Spindichte infolge der zwei ungepaarten

Elektronen, zu einer stärkeren Wechselwirkung mit den Kernen der Ligandenatome führt. Dieser Vergleich verdeutlicht den Einfluss der Anzahl an ungepaarter Elektronen auf die Spinverteilung und damit auf die beobachteten chemischen Verschiebungen in paramagnetischen Systemen.^[11]

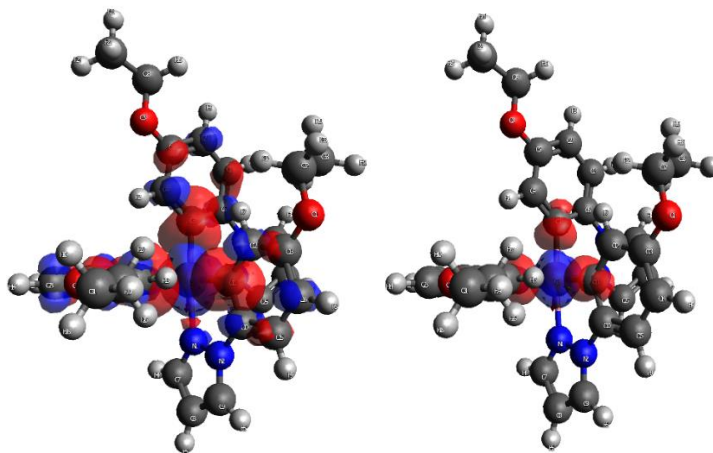


Abbildung 51: PBEh-3c berechnete Spindichte für den $[\text{Co}^{\text{IV}}(m\text{-OEtppz})_3]$ -Komplex links mit isovalue = 0.001 und rechts mit 0.005.

Zusammenfassend deutet die NMR-Spektroskopie darauf hin, dass Co^{IV} instabil ist. Nach der Oxidation zerfällt die Verbindung, was auf eine geringe Stabilität dieser Oxidationsstufe hinweist. Das Fehlen von Signalen im aromatischen Bereich des NMR-Spektrums (**Abbildung 50**) weist darauf hin, dass die Ligandenstruktur der Co^{III} -Spezies nicht mehr vorhanden ist, was auf eine strukturelle Umwandlung oder den Zerfall des Komplexes nach der Oxidation hindeutet.

6.3 UV/Vis

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden alle Komplexverbindungen in Acetonitril bei einer Konzentration von 10^{-5} M gelöst. Zur weiteren Untersuchung der Lösungsmittelleffekte wurden auch andere Lösungsmittel wie THF und DCM getestet (**Anhang, Abbildung 160**). Hier wurde die Interaktion der Solvensmoleküle mit den Komplexen kontrolliert bzw. das Auftreten von Solvatochromie untersucht. Für die untersuchten Metallkomplexe konnte auf diesem Weg ein Einfluss des Lösungsmittels auf die photophysikalischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund sind die im Folgenden gezeigten Spektren (**Abbildung 52, Abbildung 53**) ausschließlich in Acetonitril aufgezeichnet worden.

Für einen besseren Überblick wurden die *meta*-substituierten Komplexe (**Abbildung 52**) separat von den *para/ortho*-substituierten (**Abbildung 53**) dargestellt.

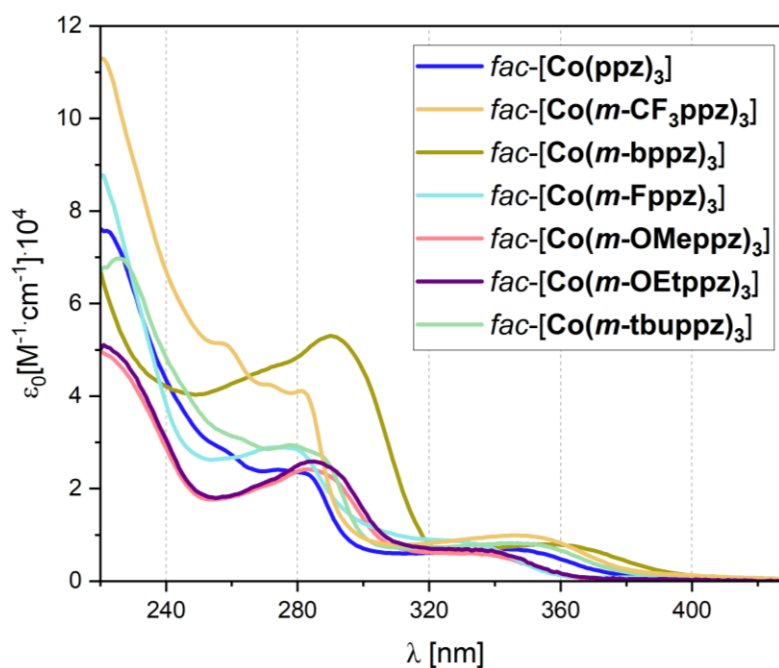


Abbildung 52: Absorptionsspektrum in MeCN für die *meta* funktionalisierten Verbindungen von 220 nm bis 430 nm mit einer Konzentration von 10^{-5} M.

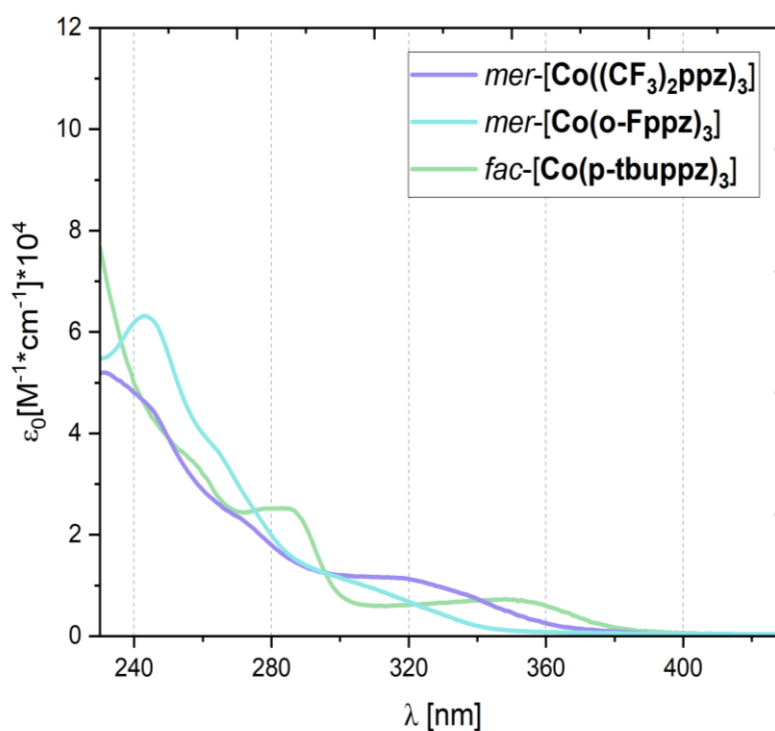


Abbildung 53: Absorptionsspektrum in MeCN für die *para* bzw. *ortho* funktionalisierten Verbindungen von 220 nm bis 430 nm mit einer Konzentration von 10^{-5} M.

Die Absorptionsspektren in **Abbildung 52** und **Abbildung 53** zeigen drei unterschiedliche Bereiche, die in der **Tabelle 10** zusammengefasst sind und später im Abschnitt eingeordnet werden.

Tabelle 10: Absorptionsdaten der synthetisierten Komplexe: *fac*-[Co(ppz)₃], *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃], *fac*-[Co(*m*-bppz)₃], *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃], *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃], *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃], *fac*-[Co(*m*-tbuppz)₃], *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃], *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃] und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] bei einer Konzentration von 10⁻⁵ M in MeCN.

Komplex	$\lambda_{\text{abs., max}}$ [nm]; ($\epsilon \cdot 10^4$ [cm ⁻¹ M ⁻¹])
<i>fac</i> -[Co(ppz) ₃]	220 (7.62)
	281 (2.34)
	343 (0.69)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃]	221 (11.29)
	281 (4.10)
	347 (0.97)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃]	212 (14.60)
	290 (5.30)
	357 (0.79)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃]	220 (8.78)
	274 (2.88)
	329 (0.86)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃]	283 (2.41)
	332 (0.61)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃]	221 (5.11)
	285 (2.58)
	336 (0.67)
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃]	226 (6.97)
	278 (2.94)
	345 (0.82)
<i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃]	225 (8.61)
	283 (2.52)
	353 (0.71)
<i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃]	243 (6.32)
	304 (1.06)
<i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃]	231 (5.20)
	270 (2.36)
	318 (1.15)

Die Zuordnung der Absorptionsbereiche erfolgt wie folgt: π - π^* -Übergänge treten bei Wellenlängen unterhalb von 318 nm auf. Dabei zeigen Systeme mit ausgedehnten π -Systemen, wie *fac*-[Co(*m*-bppz)₃], signifikant höhere Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{290} = 14.60 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) im Vergleich zu *fac*-[Co(ppz)₃] ($\epsilon_{281} = 7.62 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Im Wellenlängenbereich von 310 nm bis 375 nm lassen sich, basierend auf TD-DFT-Berechnungen, die Übergänge dem MLCT-Typ zuordnen (**Abbildung 54**).

Ein bemerkenswertes Absorptionsverhalten zeigt der Komplex *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃], der bei 347 nm die intensivste Absorptionsbande aufweist ($\epsilon_{347} = 0.97 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Im Vergleich dazu weisen die übrigen Komplexe, darunter *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃], *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] und *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃], weniger

intensive Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen auf. Eine Ausnahme bildet *fac*-[Co(*m*-b ppz)₃], dessen Absorptionsmaximum infolge einer Rotverschiebung bei 357 nm liegt. Die erweiterte Delokalisierung des π -Systems verringert den Energieabstand zwischen HOMO und LUMO, was zu einer Absorption bei höheren Wellenlängen führt. Auffällig ist zudem, dass die *para/ortho*-substituierten Komplexe *mer*-[Co(*o*-F ppz)₃] und *fac*-[Co(*p*-tb uppz)₃] keine signifikante Verschiebung der MLCT-Übergänge zeigen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die Position der Substituenten in den untersuchten Verbindungen nur einen geringen Einfluss auf die elektronischen Übergänge hat. Ein interessanter Fall ist der Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ ppz)₃] (Abbildung 53), der sowohl in *ortho*- als auch in *para*-Position eine CF₃-Gruppe trägt. Aufgrund des insertierten Sauerstoffs kann dieser nicht direkt mit *fac*-[Co(*m*-CF₃ ppz)₃] verglichen werden. Allerdings ist auffällig, dass dieser mit 318 nm die stärkste Blauverschiebung aller untersuchten Verbindungen besitzt, was vermutlich im Zusammenhang liegt mit der zusätzlichen CF₃ Gruppe, weshalb das energetische Niveau des π^* -Orbitals des Liganden angehoben wird. Im Gegensatz dazu führen elektronenschiebende Gruppen zu einer Rotverschiebung, was auf eine energetische Absenkung des π^* -Orbitals hindeutet.

Die hier beobachtete Verteilung der elektronischen Übergänge in Kobaltkomplexen mit ppz-Liganden zeigt Parallelen zu analogen Metallsystemen wie [Ir(ppz)₃] (ppy = 2-Phenylpyridin). Ligandensysteme mit einem stärker abweichenden Gerüst, wie die ppy-Liganden in Iridiumkomplexen, weisen dagegen Übergänge bei niedrigeren Energien (350–380 nm) auf. Ein vergleichbares Verhalten ist auch in verwandten Kobaltkomplexen, etwa [Co(ppy)₃] mit einem Absorptionsmaximum bei 440 nm, zu beobachten. Diese Verschiebung lässt sich vermutlich auf einen verringerten Energieabstand zwischen den Metall-d-Orbitalen und den Ligand- π^* -Orbitalen zurückführen. Die daraus resultierende Reduktion des energetischen Abstands führt zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden in den längerwelligen Bereich.^[36,108]

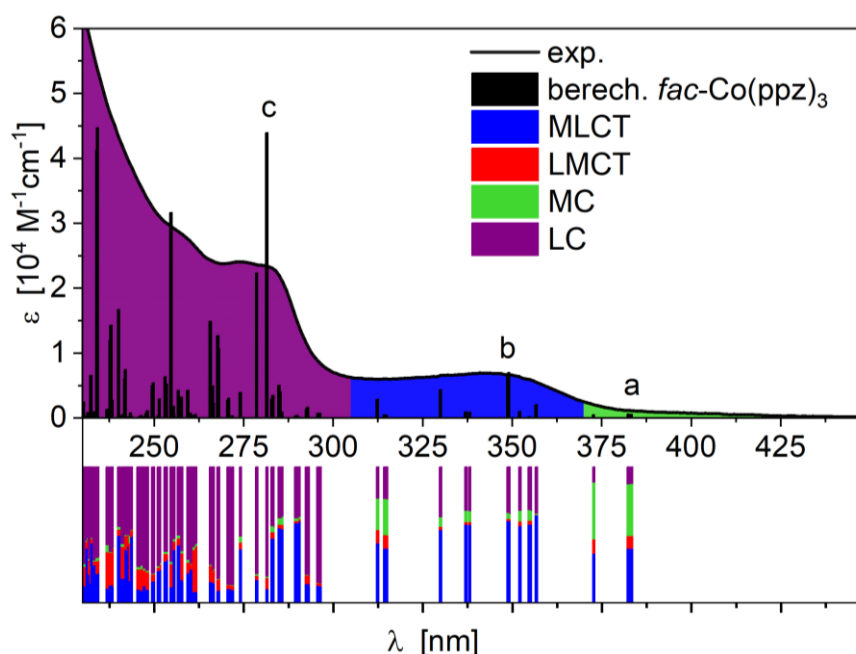


Abbildung 54: Vergleich des experimentellen und berechneten UV-Vis-Spektrums von *fac*-[Co(ppz)₃]. Die schwarzen Balken zeigen die berechneten Übergänge. Die Art dieser Übergänge ist im unteren Teil des Diagramms unter jedem Balken farbcodiert dargestellt.

TD-DFT-Berechnungen (TPSSH-Funktional^[79], def2-TZPP-Basissatz^[80] und SMD Lösungsmittelmodell^[81] (MeCN)) des UV-Vis-Spektrum von *fac*-[Co(ppz)₃] (**Abbildung 54**) ermöglichen eine präzisere Zuordnung der Übergänge in Bezug auf die verschiedenen Ladungsübertragungsprozesse innerhalb der Charge-Transfer-Übergänge. Der energetisch niedrigste Zustand **a** setzt sich zusammen aus Übergängen vom metallzentrierten HOMO in Orbitale mit Liganden- und Metall-Charakter. Allerdings sind die MC-Zustände dominierend (siehe TD-DFT-Daten, **Abbildung 54**). Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anderen Co^{III}-Komplexen gemacht,^[57,59] wie z.B. bei dem Komplex [Co(ImP)₂]⁺ (ImP = 1,1'-(1,3-phenylen)bis(3-methyl-1-imidazol-2-yliden)).^[106]

Das Signal **b** bei 350 nm zeigt einen deutlichen MLCT-Charakter. Hier befinden sich Übergänge vom HOMO-1 und HOMO-2, die den metallzentrierten t_{2g}-Orbitalen entsprechen, in das ligandenlokalisierte LUMO (**Abbildung 55**). *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] zeigt den kleinsten Abstand von 3.74 eV und das niedrigste energetische MLCT-Signal bei 357 nm. *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (3.93 eV), *fac*-[Co(*m*-tbuppz)₃] (4.02 eV) und *fac*-[Co(ppz)₃] (4.04 eV) haben sehr ähnliche HOMO-LUMO-Differenzen und auch MLCT-Maxima bei 345 nm, 345 nm bzw. 343 nm. Unterhalb von 300 nm zeigen die meisten Übergänge, insbesondere die mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit, eine klare Ligandenlokalisierung. Hier besteht **c** aus Übergängen von HOMO-3, HOMO-4 und HOMO-5, die etwas stärker am Phenylteil des Liganden lokalisiert sind, zu LUMO, LUMO+1 und LUMO+2, die eine etwas stärkere Pyrazol-Lokalisierung aufweisen (**Abbildung 55**). Dies zeigt auch die besseren π -Donoreigenschaften für den cyclometallisierenden Phenylteil des Liganden im nicht funktionalisierten Komplex.

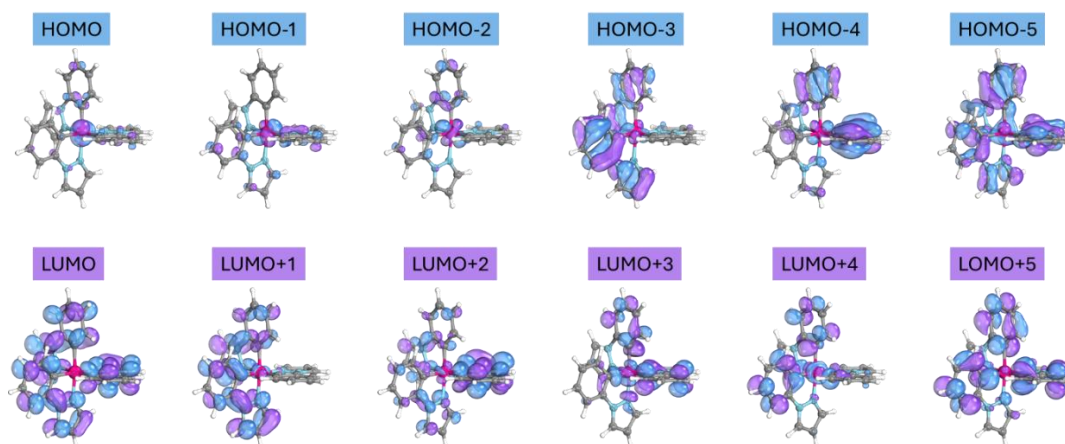


Abbildung 55: Räumliche Verteilung von DFT berechneten Grenzorbitalen von [Co(ppz)₃].

Zusammenfassend bestätigen die DFT-Daten das Vorhandensein ligandenbasierter π - π^* -Übergänge, MLCT- und MC-Übergänge in den *meta*- und *para*-substituierten Kobaltkomplexen (**Abbildung 54**). Allerdings zeigen in MeCN aufgenommene Lumineszenzspektren nicht die erwarteten Signale, die typischerweise für MC- oder CT-Zustände charakteristisch sind. Dies steht im Gegensatz zu Literaturberichten, in denen für Systeme mit starken σ -Donoren emittierende angeregte MC-Zustände beschrieben wurden.^[42,57,59,112]

Die experimentellen Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Lebensdauer des ³MLCT- oder ³MC-Zustands stark verkürzt ist. Daraus ergibt sich, dass der ³MC-Zustand energetisch abgesenkt wird, wodurch eine schnelle Relaxation in den Grundzustand begünstigt wird – ein Effekt, der im Rahmen des „Energy Gap

Law“ beschrieben wird. Demnach führt eine Verringerung des Energieabstands zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand zu einer effizienteren nichtstrahlenden Deaktivierung.^[113] Während vertikale Verschiebungen der Potentialenergieoberflächen eine generelle Absenkung der Energieniveaus bewirken, führen horizontale Verschiebungen zu einer verstärkten strukturellen Verzerrung, wodurch die Überlappung mit dem Grundzustand zunimmt. In beiden Fällen resultiert eine beschleunigte Deaktivierung der angeregten Zustände.^[113]

Bei der näheren Betrachtung der energetischen Lage der Potentialflächen kann es zu deren Überlappung kommen, wodurch ein sogenannter Minimal-Energie-Kreuzungspunkt (engl.: Minimum-Energy-Crossing-Point, MECP) entsteht. Hier spielen, wie vorher beschrieben, die Verzerrung des angeregten Zustands als auch dessen Energie eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der Lebensdauer. Zur Verbesserung des Verständnisses wurden DFT-Berechnungen durchgeführt, um den MECP zu identifizieren und die energetische Landschaft der angeregten Zustände der Komplexe zu analysieren. Ziel dieser Untersuchungen war es zu bestimmen, ob die fehlende Emission auf eine schnelle Relaxationsdynamik oder das Vorhandensein nicht-strahlender Prozesse zurückzuführen ist. In **Abbildung 63** ist das zuvor genannte Verhalten über die Energiepotenzialtöpfe verbildlicht, einschließlich des ¹/³MLCT-Zustands und des MC-Zustands, der die Potenzialfläche des Grundzustands schneidet (MECP).

Die DFT-Daten zeigen, dass ΔE zwischen dem MECP und dem ³MC-Zustand (**Tabelle 11**) im Bereich von 0.29-5.49 kJ/mol liegt. Entsprechend zeigen die berechneten Daten Energiedifferenzen von 132.41 bis 287.51 kJ/mol zwischen ³MC und GZ. Diese Werte stimmen mit den beobachteten Trends zwischen den MECP- und ³MC-Zuständen überein. Mit zunehmendem Energiedifferenz zwischen dem ³MC-Zustand und dem GZ nimmt die Energiedifferenz zwischen dem MECP und dem ³MC-Zustand ab. Sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Gruppen führen zu einer größeren Trennung von Grundzustand und MC. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt bei *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃], dass die größte ¹GS/³MC-Energielücke von 152.44 kJ/mol aufweist. Mit zunehmendem ¹GS/³MC-Energieabstand verringert sich jedoch die ³MC/MECP-Trennung, was zu einer marginalen Energielücke von 2.62 kJ/mol für *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] führt. Folglich ist zu erwarten, dass die Relaxation zurück in den Grundzustand bei diesem Komplex am schnellsten verläuft. Zusammenfassend deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die untersuchten Komplexe ein Marcus-normales Verhalten aufweisen, aber nahe am Übergang in den Marcus-invertierten Bereich liegen, wie die kleine ³MC/MECP-Energielücke erklärt.^[72,114]

Das zentrale Ziel dieser Untersuchung war die Synthese von Kobalt-Komplexen, die in der Marcus-invertierten Region befinden, sowie [Co(bpy)]³⁺,^[72,73] welche eine verlängerte Lebensdauer des metallzentrierten (MC) Zustands aufweisen.^[72] Der Komplex *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] erwies sich dabei als besonders vielversprechend, da er mit einer Energiedifferenz von 5.93 kJ/mol zwischen dem ³MC-Zustand und dem MECP die längste Lebensdauer besitzt. Darüber hinaus deutet der *trans*-Einfluss des elektronenschiebenden Substituenten am Metallzentrum *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] darauf hin, dass er maßgeblich zur Verschiebung in die Marcus-invertierte Region beiträgt. Dies wird insbesondere dadurch ersichtlich, dass der *meta*-substituierte Komplex *fac*-[Co(*m*-tbuppz)₃] nicht die gleichen Ergebnisse liefert,

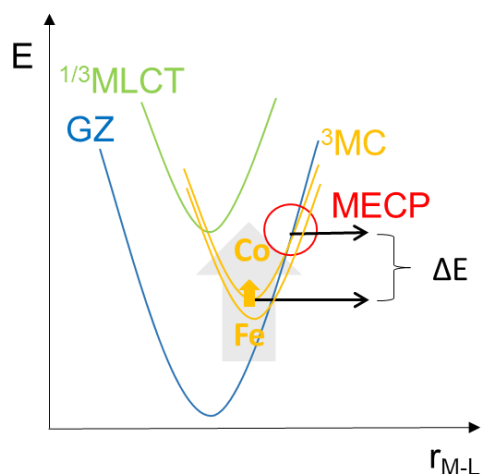


Abbildung 56: Schematischer Aufbau der Potentialenergieoberflächen speziell im Fall für Fe^{+II} und Co^{+III} mit Kennzeichnung des MECP-Punktes.

Tabelle 11: Berechnete TD-DFT/B3LYP ΔE zwischen ^3MC -GS und ^3MC -MECP.

Komplex	ΔE (^3MC & GS) [kJ/mol]	ΔE (^3MC & MECP) [kJ/mol]
<i>fac</i> -[Co(ppz) ₃]	138.59	4.46
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃]	152.44	2.62
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃]	138.62	4.47
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃]	144.14	3.40
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃]	132.41	5.49
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃]	136.20	4.72
<i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbupz) ₃]	135.75	4.63
<i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbupz) ₃]	133.10	5.93
<i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃]	98.45	0.93
<i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃]	90.04	2.24

Die zuvor veranschaulichten Daten wurden bei Betrachtung der Emission in **Abbildung 57** bestätigt. Hier wurden ausschließlich ligandbasierte π - π^* -Übergänge gemessen. Bei einer Anregung von 270 nm emittieren alle untersuchten Komplexe im Bereich von 310 bis 350 nm. Dies weist auf ein energetisch hohes Niveau hin und untermauert die zuvor getroffene Zuordnung. Diese Beobachtung steht ebenfalls im Einklang mit den Berechnungen aus **Tabelle 11**, die darauf hindeuten, dass der ^3MC -Zustand eine äußerst kurze Lebensdauer besitzt. Im langwelligen Bereich ist daher keine Emission feststellbar. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch leichtere Homologe wie $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (bipy = 2,2'-Bipyridin), die selbst bei 77 K keine Lumineszenz aufweisen.^[42] Dies lässt sich durch die kurze Lebensdauer sowohl des $^{1/3}\text{MLCT}$ - als auch des ^3MC -Zustands erklären (**Tabelle 11**).

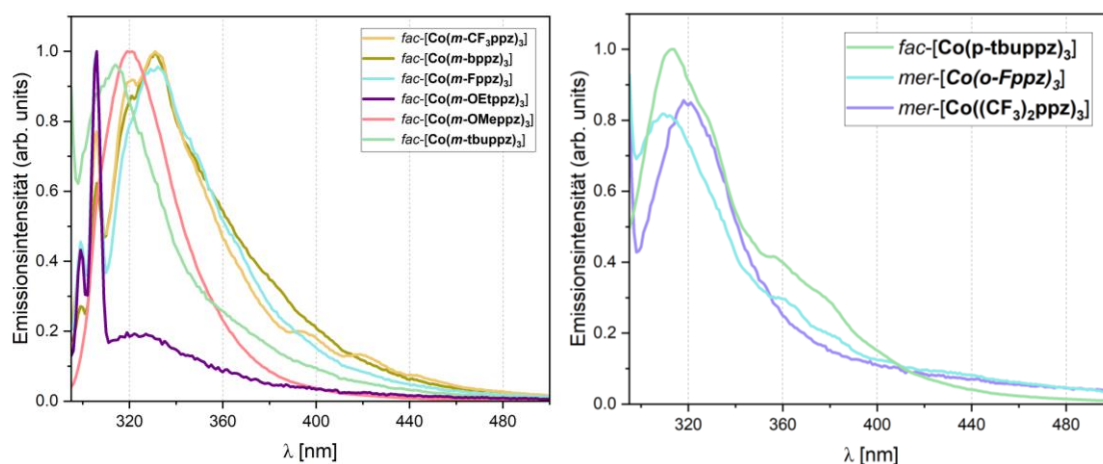


Abbildung 57: Emissionsspektren für die *meta* funktionalisierten Komplexe (links) und *para/ortho* funktionalisierten Komplexe (rechts) in einem Bereich von 295 nm-500 nm.

6.4 NMR-Untersuchungen

Die NMR-Untersuchungen stellen einen bedeutenden Aspekt dieser Arbeit dar, da sie, ergänzend zur Röntgenstrukturanalyse, nicht nur die Struktur der Verbindungen, sondern auch die genaue Anordnung der Liganden zueinander bestätigen konnten. Solche umfassenden Charakterisierungen sind in der Literatur bislang noch nicht in dieser Tiefe dokumentiert.

6.4.1 Methoden und Vorgehensweise

In dieser Arbeit wurden *faciale* (C_3 -Symmetrie) und *meridionale* Isomere (C_1 -Symmetrie) untersucht. Je nach Symmetrie eines Moleküls kann das Einfluss auf die im NMR-Spektrum sichtbaren Signale haben. Bei einer C_1 -Symmetrie befinden sich die Liganden in einer asymmetrischen Umgebung, sodass sie nicht symmetrisch äquivalent sind. Dies führt dazu, dass sich die Liganden *trans* zueinander anordnen, wodurch jeder einzelne Ligand ein eigenes, individuelles Set an Signalen im NMR-Spektrum aufweist. Im Falle einer C_3 Symmetrie haben alle drei Liganden das gleiche Set an Signalen.^[115,116] Dementsprechend gibt bereits die Anzahl der Signale Auskunft darüber, ob ein einzelnes Isomer in Vollständigkeit isoliert, wurde bzw. welches Isomer vorliegt.

Bei der hier durchgeführten Analyse der Komplexe spielt der Nuclear Overhauser Effekt (NOE) eine entscheidende Rolle, da er Informationen über die räumliche Nähe von Kernen liefert. Dadurch können dreidimensionale Strukturen, aufgrund der strukturellen Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes identifiziert werden. NOE-Messungen sind ein etabliertes Verfahren, dennoch sind in der Literatur vollständige Charakterisierungen von Komplexen mit eindeutigem Nachweis der Liganden eher selten. Die meisten veröffentlichten Strukturen konzentrieren sich auf organische Materialien oder den Nachweis von Diastereomeren.^[116–118]

Genauer betrachtet basiert der NOE-Effekt auf der Relaxation von Dipol-Dipol-Interaktionen zwischen Atomkernen, während die klassischen J-Kopplungen aus der Wechselwirkung über die Elektronenschale resultieren.^[118] In diesem Zusammenhang ist das „Intensive Nuclei Enhancement by Population Transfer“

(INEPT) Spektrum die Vereinigung der NOE-Effekte. Bei dieser Methode wird die Polarisierung von allen Protonen zu allen $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Kernen transferiert.^[119]

Bei den vorliegenden Strukturen von *fac/mer*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (**2**) und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) konnte durch die genannten Methoden die vollständige Molekülstruktur mittels NMR-Spektroskopie detailliert aufgeklärt und durch die experimentell bestimmten Kristallstrukturen (**Kapitel 6.1**) eindeutig bestätigt werden.

Alle verwendeten Spektren für die Auswertung sind im **Anhang** (siehe S.159-161, S.203-207, S.214-217) protokolliert.

6.4.1.1 *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃]

Das ^1H -NMR-Spektrum von *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) konnte erfolgreich analysiert werden. Zur weiteren Auswertung wird im Folgenden auf **Abbildung 58** Bezug genommen, um die räumliche Anordnung der Liganden zu verdeutlichen.

Die Signale, die jeweils den fünf Protonen eines Liganden entsprechen (insgesamt 15 Protonen), wurden eindeutig mithilfe von COSY-Korrelationen zugeordnet. Ergänzend dazu konnten exemplarisch auch NOESY-Spektren gemessen werden, um die Signalzuordnung zu unterstützen. Jedoch bleibt hier eine gewisse Einschränkung bestehen, da die Positionen der Protonen in den Stellungen 1 und 3 (vgl. Struktur in **Abbildung 58**) nicht mit vollständiger Präzision bestimmt werden können. Dieses Problem ergibt sich aus den charakteristischen Korrelationen durch den Raum, die dazu führen kann, dass die beobachteten Signale nicht zwingend einer direkten chemischen Bindung entsprechen.

Die Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums erweist sich jedoch als deutlich herausfordernder, da die geringe Löslichkeit des Komplexes zu einer reduzierten Signalintensität führt (**Abbildung 58**). Zusätzlich führen die fluorierten Kohlenstoffe zu Multipletts im Spektrum, die durch die Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Fluoratom entstehen. Fluorierte Kohlenstoffe sind in ^{13}C -NMR-Spektren mit niedrigem Signal-Rausch-Verhältnis oft schwer detektierbar, da die Signale aufgrund der Kopplungen bei α -C-Atomen ($^1J_{\text{CF}} \sim 500$ Hz), β -C-Atomen ($^2J_{\text{CF}} \sim 60$ Hz) und γ -C-Atomen ($^3J_{\text{CF}} \sim 8$ Hz) stark aufgespalten werden und im Rauschen verloren gehen können.

Darüber hinaus erschwert die *mer*-Konformation des Komplexes die Analyse, da diese zu insgesamt 18 quartären Kohlenstoffatomen führt, deren Signale im Spektrum kaum eindeutig zuzuordnen sind.

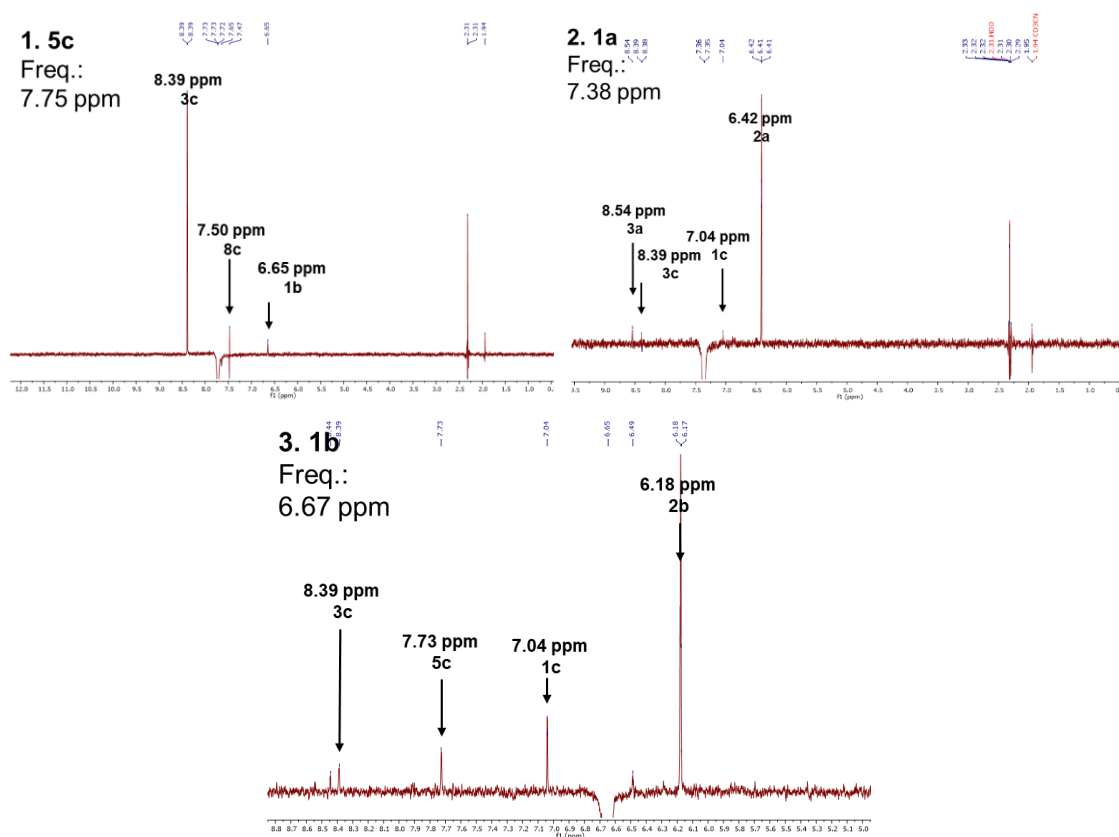


Abbildung 59: NOE-Spektren beispielhaft für die Frequenzen: 1. 7.75 ppm (**5c**) 2. 7.38 ppm (**1a**) 3. 6.67 ppm (**1b**). Die charakteristischen Signale wurden in schwarz in der Abbildung gekennzeichnet.

Nachdem die Positionen der Protonen im Komplex aufgeklärt wurden, ist nun die Identifizierung der quartären Kohlenstoffatome von zentraler Bedeutung. Ein Ansatz zur Identifizierung des α -C-Atoms, das in direkter Bindung zu den Fluoratomen steht, ist der gezielte Einsatz der selektiven HSQC-Spektroskopie ($^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$). Diese Methode ermöglicht die eindeutige Kennzeichnung der direkten Bindungsstellen zwischen Kohlenstoff und Fluor.

In **Abbildung 60** wird ein bandselektives ^{19}F /HSQC-Spektrum dargestellt, das durch seine besondere Auflösung hervorsteicht. Es erlaubt die präzise Identifizierung von Kopplungen innerhalb eines engen chemischen Verschiebungsbereichs von ca. 3 ppm. Dieses Verfahren bietet somit eine zuverlässige Grundlage für die Aufklärung der Struktur der quartären Kohlenstoffatome im untersuchten Komplex.

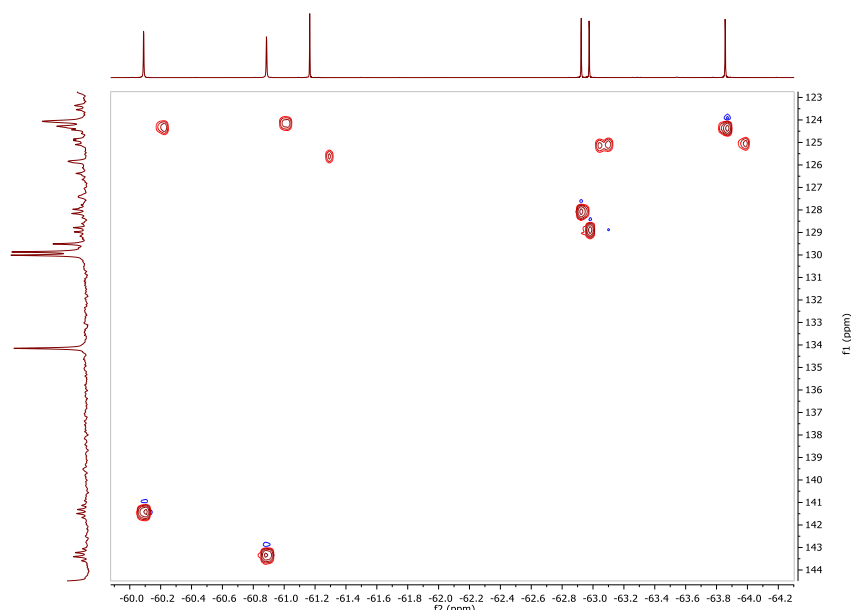


Abbildung 60: Selektives HSQC ($^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$) für den Bereich zwischen 124 ppm und 128 ppm.

Die quartären Kohlenstoffatome, die über ^2J -Kopplungen mit den Fluor-Atomen entstehen, lassen sich darüber hinaus durch ihre charakteristischen Multipletts gut identifizieren (**Abbildung 58**). Diese Multipletts sind beispielsweise bei 128.06 ppm (**6a**, **L1**) und 129.90 ppm (**6b**, **L2**) im ^{13}C -Spektrum erkennbar. Für die übrigen quartären Kohlenstoffatome wurden die Verknüpfungsstellen mithilfe von HMBC-Spektren identifiziert, insbesondere für die Verbindungen an C_9 und C_{11} .

Weiterhin wurden für die Identifizierung der quartären Kohlenstoffatome selektive ^{19}F NOE-Spektren (**Abbildung 61**) herangezogen, die insbesondere die direkten Verbindungen zu β -C-Atomen sowie zu anderen quartären Kohlenstoffatomen benachbarter Liganden aufzeigen. Ein bemerkenswertes Beispiel liefert die Analyse der chemischen Verschiebungen bei -61.2 ppm und -60.2 ppm (**Abbildung 61**). Bei -60.2 ppm zeigen sich nicht nur Korrelationen zum β -C-Atom (Position **6**), sondern auch zu den Signalen bei **8a** (**L1**, 120.58 ppm) und **8b** (**L2**, 119.63 ppm). Diese Beobachtungen verdeutlichen die direkte räumliche Beziehung der Liganden zueinander, wie sie auch in **Abbildung 58** schematisch dargestellt ist. Im Fall von -61.2 ppm wird eine Korrelation mit dem Signal bei **4b** (**L2**, 148.23 ppm) beobachtet.

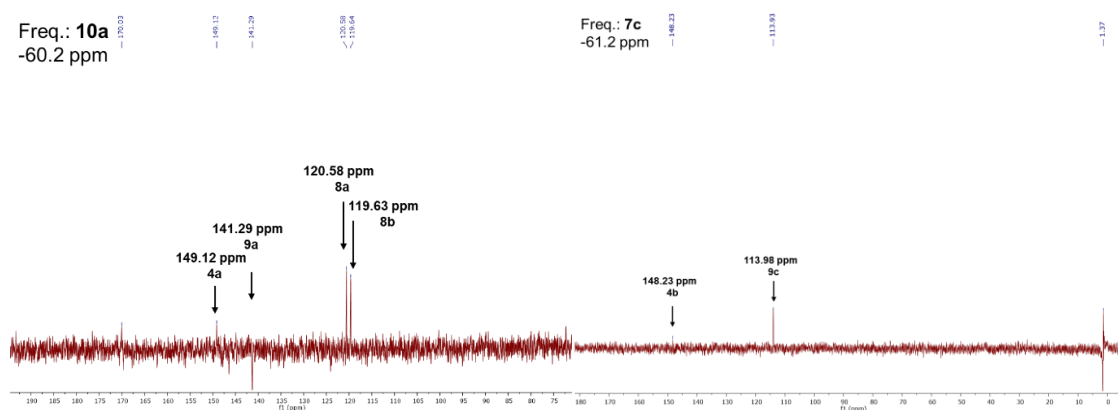


Abbildung 61: ^{19}F -NOE-Spektren bei der jeweiligen Frequenz von -61.2 ppm und -60.2 ppm.

Zur weiteren Untersuchung wurden NOESY $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ -Spektren aufgenommen.^[120] In diesen Spektren konnte jedoch keine signifikante Korrelation zwischen den Fluoratomen festgestellt werden, was vermutlich auf die große räumliche Distanz zwischen den Fluoratomen zurückzuführen ist. Diese würden in diesem Fall über sechs Bindungen hinweg korrelieren müssen, was die Sensitivität der Methode übersteigt. Für die ^{15}N -Spektren wurde die Zuordnung wie gewohnt unter Verwendung von ^{15}N /HMBC-Korrelationen durchgeführt.

6.4.1.2 $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]\text{Cl}_2\text{MeCN}_2$

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]\text{Cl}_2\text{MeCN}_2$ (**12**) konnte durch die Zugabe von 5 Äquivalenten HCl zum Komplex *mer*- $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ (**11**) synthetisiert werden (**Kapitel 5.2.3**). Dieser Komplex wurde nun sowohl durch NMR-Spektroskopie analysiert wie im Folgenden näher erläutert wird, als auch durch eine Kristallstrukturanalyse (**Kapitel 6.1**) eindeutig identifiziert.

Abbildung 62 zeigt den Reaktionsverlauf sowie die zeitabhängigen Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum. Nach einer Stunde ist der ursprüngliche Komplex *mer*- $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ (**11**) weiterhin in der Lösung präsent. Mit fortschreitender Reaktionsdauer, insbesondere nach drei bzw. zehn Stunden, lassen sich jedoch deutliche Veränderungen im NMR-Spektrum beobachten. Um den vollständigen Verlauf der Umwandlung nachvollziehen zu können, wurde die Reaktion über einen Zeitraum von 22 Stunden verfolgt. Erst nach dieser Zeit zeigt sich die vollständige Konversion zu $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]\text{Cl}_2\text{MeCN}_2$ (**12**). Dies zeigt sich deutlich am Peak bei etwa 6.7 ppm, dessen Intensität die vollständige Umsetzung bestätigt, da er einem Signal des abgespaltenen Liganden entspricht.

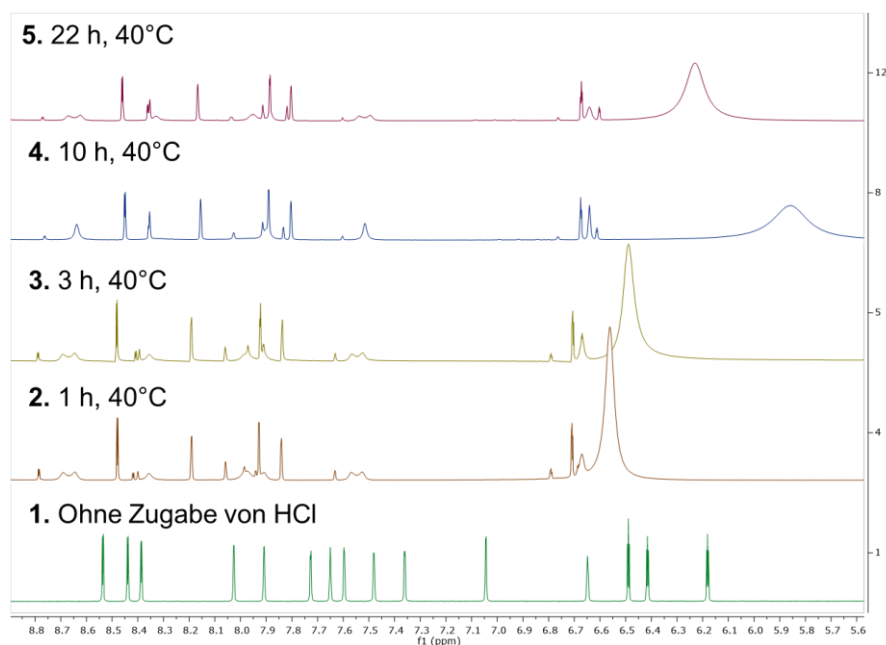


Abbildung 62: Reaktionsverlauf von *mer*- $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ (**11**) zu $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]\text{Cl}_2\text{MeCN}_2$ (**12**) über ein Zeitintervall von 22 h bei 40 °C.

Für den Komplex $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]\text{Cl}_2\text{MeCN}_2$ (**12**) wurde ein ähnlicher Ansatz zur Signalanalyse gewählt wie für $\text{mer}-[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ (**11**) (**Abbildung 63**). Aufgrund der Parallelen konnte die NMR-Analyse insbesondere durch den Vergleich mit analogen Spektren (**Abbildung 58**) erleichtert werden.

Eine vollständige strukturelle Aufklärung gelang jedoch erst durch die Kristallstrukturanalyse. Diese bestätigte, dass zwei Liganden vom Metallzentrum abgespalten wurden und stattdessen Chlor- sowie Acetonitril-Liganden koordiniert sind. Darüber hinaus zeigte die Analyse, dass einige der im NMR-Spektrum beobachteten Signale dem freien Liganden zuzuordnen sind und nicht einem weiteren, am Metall koordinierten Liganden (**Abbildung 63**). Die Analyse ohne Kristallstrukturdaten erbrachte aus den NOE-NMR-Spektren keinen eindeutigen Beweis für die vorliegende Struktur. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Wechselwirkungen des freien Liganden in Lösung und jene eines am Metallzentrum koordinierten Liganden im NOE-NMR-Spektrum nicht signifikant unterscheiden. Diese Beobachtung ergibt sich aus der grundlegenden Eigenschaft der NOE-NMR-Technik, die auf Wechselwirkungen zwischen räumlich benachbarten Atomen basiert und in beiden Fällen zu vergleichbaren Signalmustern führt.

Bei der Wiederholung des Experiments mit anderen Komplexen der Reihe $[\text{CoRppz}]_3$ konnte die zuvor gemachte Beobachtung nicht bestätigt werden. Stattdessen zeigten diese Verbindungen einen Zerfall, der sowohl in den NMR-Spektren als auch in den ESI-Messungen eindeutig nachgewiesen werden konnte.

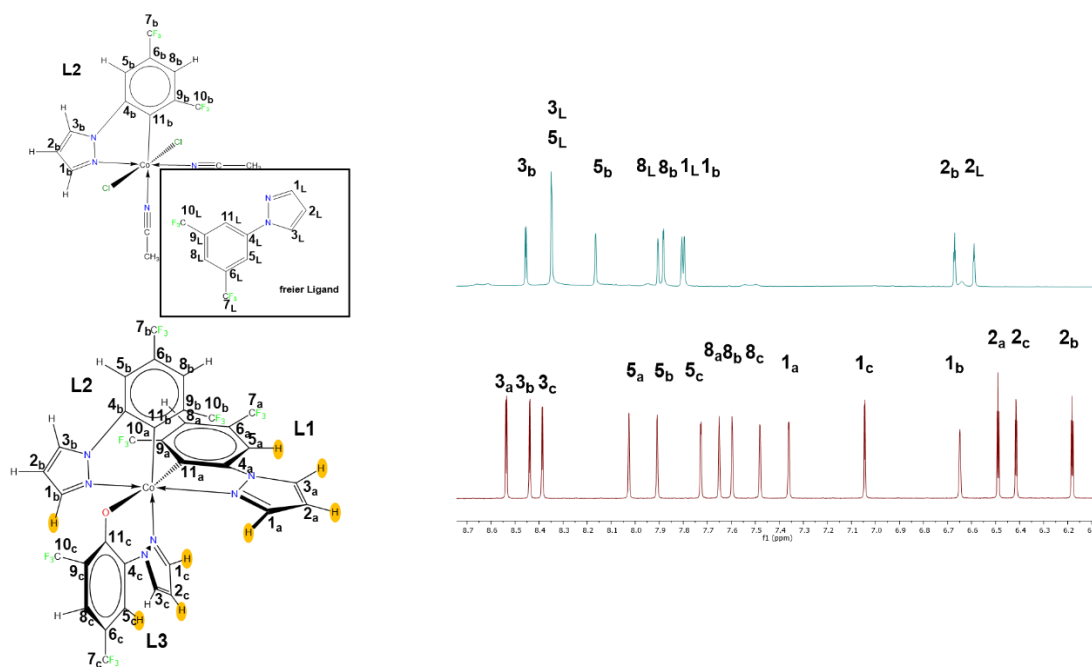


Abbildung 63: ^1H Spektren der Verbindungen $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ (**12**) (oben) $\text{mer}-[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ (**11**) (unten) mit jeweiliger Kennzeichnung der Signale.

6.4.1.3 $[\text{Co}(\text{CF}_3\text{ppz})_3]$

Für den Komplex $[\text{Co}(\text{m}-\text{CF}_3\text{ppz})_3]$ (**2**) werden bei der Synthese, im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Verbindungen, die *mer*- und *fac*-Isomere simultan erhalten. Ohne zusätzliche Aufarbeitung liegen beide Isomere nebeneinander vor (**Abbildung 64**). Die Isolierung der *meridionalen* Spezies gestaltet sich als ausgesprochen anspruchsvoll, da der *mer*-Komplex, während der chromatographischen Aufreinigung auf der Säule verbleibt, beziehungsweise mutmaßlich einer Zersetzung unterliegt, durch die Acidität des Kieselgels. Aufgrund dieser Umstände wurde vor der gezielten Aufreinigung eine umfassende und detaillierte NMR-

spektroskopische Untersuchung der gleichzeitig vorhandenen *facialen* und *meridionalen* Isomere vorgenommen.

In **Abbildung 64** sind die miteinander korrelierenden Protonen farblich hervorgehoben, die wie bei *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**11**) durch die NOE-Spektren untersucht worden sind. Eine Zusammenfassung der für die Auswertung verwendeten Spektren findet sich im **Anhang** (**Abbildung 121**, **Abbildung 122**).

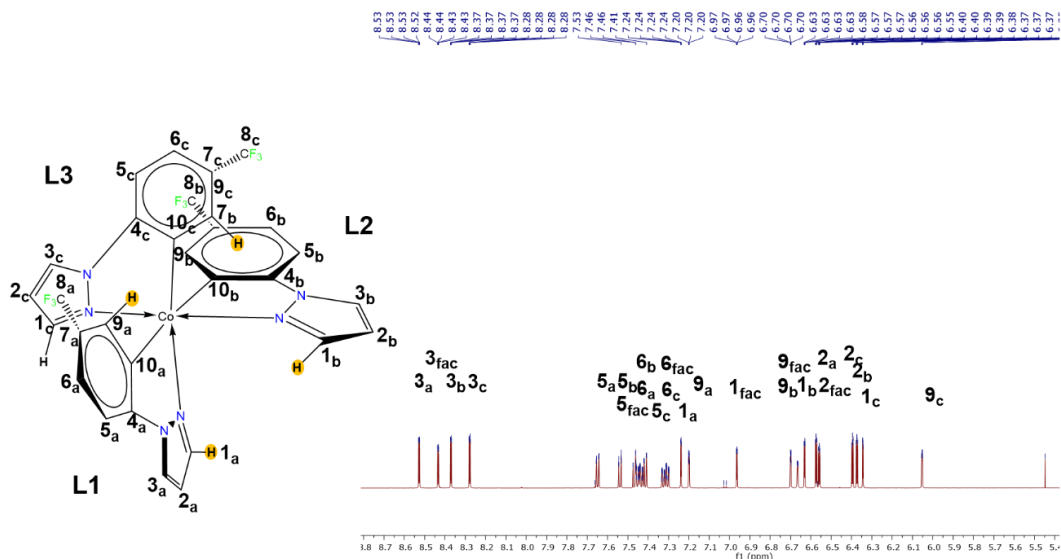


Abbildung 64: ¹H Spektrum der Verbindungen *fac*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**2**) und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] (**2**).

Ein interessantes Beispiel für ein NOE-Spektrum ist in **Abbildung 65** dargestellt. Bei gezielter Ansteuerung des Signals bei 6.08 ppm (**L3**, **9c**) werden ebenfalls die Signale bei 7.20 ppm (**L1**, **9a**), 6.63 ppm (**L2**, **1b**), 8.37 ppm (**L2**, **3b**) und 6.37 ppm (**L2**, **2b**) detektiert. Diese Beobachtungen weisen auf das Vorliegen eines sekundären NOE-Effekts hin, der in diesem Spektrum besonders ausgeprägt sichtbar am Liganden **L2** ist. Der sekundäre NOE-Effekt^[121], auch indirekter NOE-Effekt genannt, beruht auf einer Kaskade dipolarer Wechselwirkungen: Wird ein Kern gesättigt, zeigt sich zunächst ein primärer NOE bei einem benachbarten Kern, der seinen Effekt über dipolare Wechselwirkung erneut auf einen dritten, räumlich angrenzenden Kern überträgt. Dieses Verfahren ist von besonderer Relevanz, um die exakte Wechselwirkung zwischen den Liganden präziser zu erfassen.

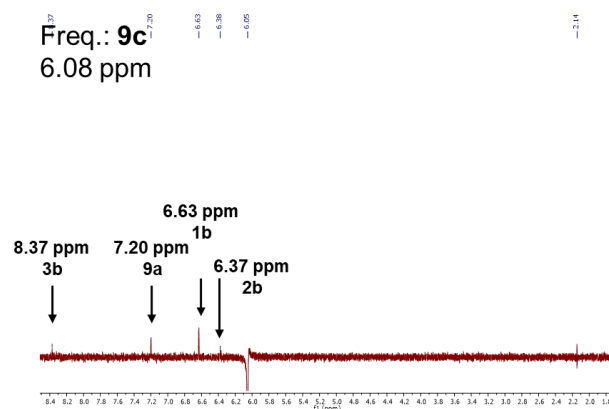


Abbildung 65: NOE-Spektrum bei der Frequenz: 6.08 ppm (**9c**).

7 Anwendungen

7.1 Photokatalytische Untersuchungen

Die theoretischen Grundlagen der photokatalytischen Wasserspaltung wurden in dieser Arbeit umfassend erörtert. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurde die Eignung der synthetisierten Kobaltkomplexe für photokatalytische Anwendungen analysiert. Komplexe der allgemeinen Struktur $[\text{Co}(\text{Rppz})_3]$ erwiesen sich als ungeeignet für den Einsatz als Photosensibilisatoren, da ihre angeregten Energielevels eine äußerst geringe Lebensdauer aufweisen. Dies ist auf ihre energetische Position in der Nähe der Marcus-inverted-Region zurückzuführen, wie detailliert in **Kapitel 6.3** dargelegt wurde.

Demgegenüber zeigt die Verbindung $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ (**12**), die in **Kapitel 5.2.3** beschrieben wird, vielversprechendes Potenzial als Wasserreduktionskatalysator (WRK). Theoretisch kann der katalytische Mechanismus sowohl über einen homolytischen als auch über einen heterolytischen Pfad verlaufen (**Abbildung 66**). Basierend auf den charakteristischen Redox Eigenschaften mit vergleichbaren Kobaltverbindungen lässt sich ein möglicher Reaktionsweg postulieren, der zwischen mehreren Oxidationsstufen ($\text{Co}^{+\text{III}}$, $\text{Co}^{+\text{II}}$ und $\text{Co}^{+\text{I}}$) vermittelt.^[63,122,123]

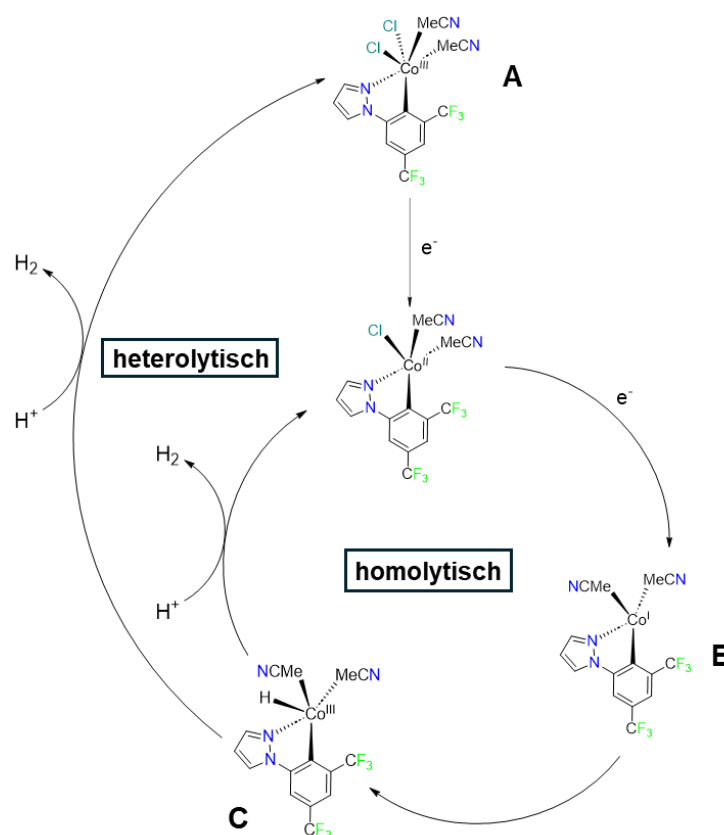


Abbildung 66: Postulierter Mechanismus mit dem Co-Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ (**12**) über einen heterolytischen und homolytischen Reaktionsweg.

Zu Beginn des hypothetischen katalytischen Zyklus (**Abbildung 66**) kann die Ausgangsspezies $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ (Spezies **A**) durch chemische Reduktion in den Oxidationszustand Co^{+I} überführt werden. Dieser Reduktionsschritt geht mit einer signifikanten Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum einher, wodurch die Abspaltung der Chloridliganden begünstigt wird und folglich die Spezies **B** entsteht. Eine anschließende Protonierung dieser intermediären Spezies kann zur Bildung des Hydrido-Komplexes **C** führen, der als zentrale Zwischenstufe im Verlauf der Protonenreduktion fungiert. Ausgehend von dieser hydridischen Zwischenstufe sind zwei alternative Reaktionspfade denkbar. Im ersten Fall, einem heterolytischen Mechanismus, könnte eine weitere Protonierung der Spezies **C** durch eine geeignete Säure die Eliminierung von molekularem Wasserstoff (H_2) induzieren, wobei die katalytisch aktive Kobalt-Spezies in den Oxidationszustand Co^{+III} überführt wird. Alternativ ist im Rahmen eines homolytischen Mechanismus eine Reaktion der hydridischen Spezies **C** mit einem weiteren Hydrid denkbar, wodurch eine Reduktion von Co^{+III} zu Co^{+II} erfolgen würde und die Bildung von H_2 über einen zweistufigen Elektronentransfer ermöglicht wird.^[122,124]

Ein fundamentaler Aspekt dieses katalytischen Zyklus ist die Verfügbarkeit koordinativ ungesättigter Positionen am Kobaltzentrum. Die Dissoziation koordinativer Liganden, insbesondere Chlorid und Acetonitril, schafft offene Koordinationsstellen, die essenziell für die Initiierung und den Fortschritt der katalytischen Transformation sind. Für eine weitergehende Charakterisierung des Systems $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ sind zusätzliche Untersuchungen erforderlich, die im Folgenden weiter erläutert werden.

Zur Beurteilung der Photostabilität wurde eine Lösung des Komplexes in Acetonitril- d_3 über einen Zeitraum von 24 Stunden einer Xenon-Lichtquelle (200–1000 nm) ausgesetzt. Die Veränderung wurde anschließend mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Analyse ergab keinerlei Anzeichen für einen Zerfall des Komplexes, was auf eine hohe Beständigkeit gegenüber photochemischer Belastung hinweist.

Darüber hinaus wurde die elektrochemische Reversibilität der Redoxprozesse durch cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril evaluiert. In **Abbildung 67** zeigt sich eine reversible Oxidation bei 0.73 V, was auf eine ausgeprägte Stabilität des Metallzentrums schließen lässt, hervorgerufen durch die stark elektronenziehenden CF_3 -Substituenten (**Kapitel 6.2.1**). Zusätzlich wurden bei Potenzialen unterhalb von 0 V Reduktionsprozesse detektiert, die mit der Abspaltung von Chloridionen korreliert werden können. Diese elektrochemischen Eigenschaften verdeutlichen das Potenzial für photokatalytische Anwendungen.^[125]

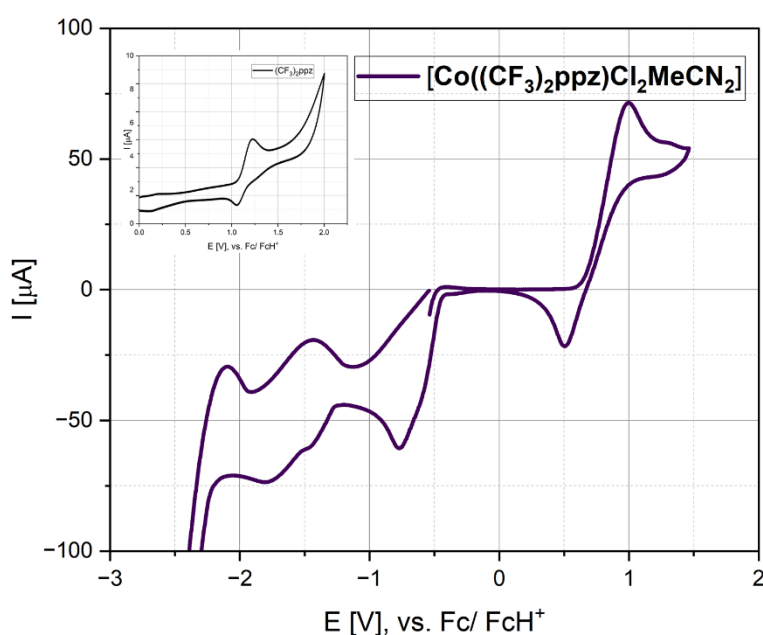


Abbildung 67: Cyclovoltammetrische Messung für $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ (**12**) und dem $(\text{CF}_3)_2\text{ppz}$ -Liganden (10 mM) in MeCN mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M) als Leitsalz mit einer Scanrate von 100 mV/ s.

Zur gezielten Untersuchung der photokatalytischen Aktivität des Komplexes wurden Experimente in einem doppelwandigen Reaktorsystem durchgeführt, das mit einem Kondensator sowie einer automatisierten Gasbürette ausgestattet war. Die Reaktionen verliefen unter streng kontrollierten isothermen Bedingungen bei 25 °C, die durch ein Thermostat präzise reguliert wurden, während die isobaren Bedingungen durch die automatische Gasbürette konstant gehalten wurden. Als Strahlungsquelle zur Simulation des Sonnenlichts diente eine 300 W-Xenon-Lampe, die den Reaktor lateral ausleuchtete (siehe **Anhang, Abbildung 220**). Die Gasbildungsprozesse wurden unter isobaren Bedingungen kontinuierlich in der Gasbürette registriert, wodurch eine zeitaufgelöste Erfassung der katalytischen Aktivität ermöglicht wurde. Zur Eliminierung potenzieller Störeinflüsse durch thermische Fluktuationen, Volumenänderungen sowie lösungsmittelbedingte Effekte wurden Kontrollmessungen ohne Katalysator durchgeführt, deren Ergebnisse zur methodischen Korrektur herangezogen wurden. Die experimentellen Bedingungen wurden teilweise aus vorangegangenen Arbeiten von REHSIES *et al.* adaptiert.^[126]

Das untersuchte System selbst wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden bei konstanten 25 °C untersucht. Acetonitril wurde als Lösungsmittel gewählt, da es bereits am Kobaltzentrum koordiniert und die Stabilität des Komplexes unter diesen Bedingungen durch ¹H-NMR-Messungen bestätigt. In anderen Lösungsmitteln zeigte der Komplex eine verminderte Stabilität. Das katalytische System bestand aus Eosin Y (5.72 µmol) als Photosensibilisator, [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] als WRK, welcher bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt wurde (5.72 µmol bzw. 9.87 µmol), Triethanolamin (TEOA) (5 %) als Opferreduktans und Tetrafluoroborsäure (HBF₄, 20 mL 80:1 MeCN/HBF₄) als Protonierungsreagenz.

Der eingesetzte Photosensibilisator Eosin Y wurde gezielt aufgrund seiner außergewöhnlich langen Lebensdauer des angeregten Zustands von 24 µs ausgewählt, was ihn zu einem idealen Photosensibilisator für die Untersuchung von Katalysatoren wie [Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂] macht. ^[127] Diese Eigenschaft ermöglicht eine effiziente Übertragung von angeregten Elektronen und ist entscheidend für die Effektivität des Photokatalyseprozesses.

Die in **Abbildung 68** dargestellte nach den Blindmessungen korrigierte Volumenproduktion zeigt, dass nahezu keine Wasserstoffbildung stattfindet. Es ist anzumerken, dass die Volumenproduktion zu Beginn negative Werte aufweist, was auf die anfänglich niedrigen Messwerte zurückzuführen ist, die im weiteren Verlauf durch das Programm einer Volumenkorrektur unterzogen wurden.

Eine mögliche Ursache für das ausbleibende Wasserstoffproduktionsverhalten könnte darin liegen, dass der in **Abbildung 66** postulierte Mechanismus nicht vollständig abläuft. Dies würde bedeuten, dass die Abspaltung der Chlorid-Ionen im Verlauf der Katalyse nicht erfolgt, wodurch die Bildung des Hydrido-Komplexes verhindert wird. Es ist in diesem Zusammenhang auch von Bedeutung, dass die Stabilität des Systems während der Wasserspaltung bislang nicht eindeutig geklärt ist. Die ESI-Messungen liefern Hinweise auf die Abspaltung von Chlorid- und Acetonitril-Liganden, allerdings ist die Interpretation dieser Daten mit gewissen Einschränkungen verbunden. Während des Ionisierungsprozesses in der Gasphase können diese Liganden leicht dissoziieren. Zudem besteht die Möglichkeit, dass in der Lösung verbliebene Liganden während der Messung wieder an das Metallzentrum koordinieren, wodurch die tatsächliche Zusammensetzung des Komplexes nur bedingt aus der ESI-Analyse abgeleitet werden kann. Vergleichsmessungen (siehe **Anhang, Abbildung 213**) bestätigen diesen Effekt. Die fehlende Detektion dieser Liganden in der Kristallstruktur (siehe **Kapitel 6.1**) unterstreicht zusätzlich, dass ihre Bindung an das Metallzentrum nicht vorhanden ist. Ein weiterer möglicher Einflussfaktor könnte der stark elektronenziehende Charakter des CF₃-substituierten Liganden sein, der möglicherweise dazu führt, dass die Reduktionspotenziale zu hoch liegen. Dies trägt positiv zur Stabilisierung des Metallzentrums bei, könnte jedoch die Elektronenübertragung erschweren und somit die katalytische Effizienz beeinträchtigen.

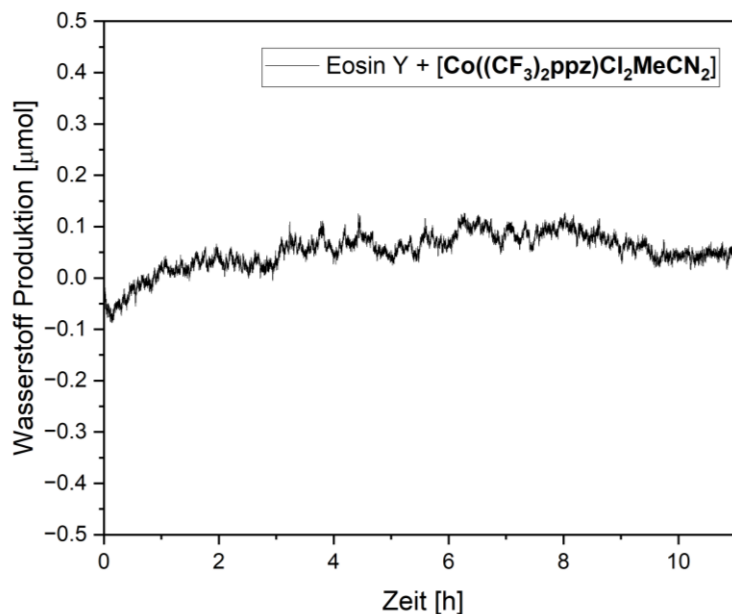


Abbildung 68: Volumenproduktion, die bereits unter Berücksichtigung von Temperaturkorrekturen angepasst wurde.

7.2 OLED

Während organische Leuchtdioden (OLEDs) der zweiten Generation in der Emissionsschicht typischerweise auf seltene 4d-Metalle wie Iridium (2. Generation^[128]) zurückgreifen, insbesondere aufgrund ihrer ausgeprägten phosphoreszierenden Eigenschaften, richtet sich der Fokus dieser Arbeit auf das häufiger verfügbare 3d-Übergangsmetall Kobalt.^[128] Ziel ist es, das Potenzial von Kobaltkomplexen als kostengünstige und nachhaltigere Alternative zu untersuchen. Besonders vielversprechend erscheint der Einsatz solcher Komplexe als Lochtransportschicht (engl.: Hole Transporting Layer, HTL), da sie im Gegensatz zu vielen organischen Materialien verschiedene Oxidationszustände einnehmen können und geringe kinetische Barrieren für Selbstaustauschreaktionen aufweisen, was effiziente Ladungstransporte begünstigt.^[115,129]

7.2.1 Herstellungsprozess

In dieser Arbeit wurden OLED-Systeme mit einer zweischichtigen Architektur synthetisiert. Während in der aktuellen Forschung häufig mehrschichtige OLED-Strukturen verwendet werden, wurde diese vereinfachte Struktur gezielt gewählt, um die grundlegende Eignung der Materialien zu bewerten. Die jeweiligen Komplexe wurden entsprechend den Anforderungen des gewünschten OLED-Systems ausgewählt und werden später im Detail erläutert. Der Aufbau gestaltet sich wie folgt:

- Als Anode wird Indiumzinnoxid (ITO) auf einem Glassubstrat verwendet, da dessen Leitfähigkeit optimalen elektrischen Stromfluss gewährleistet und die Transparenz des Materials eine gute Emission ermöglicht.^[130]

- Als Standard-HTL wird *N,N'*-Bis-(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD) verwendet. Diese dient als Referenz zu den jeweiligen Kobalt-Komplexen: *fac*-[Co(*m*-bppz)₃], *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] und *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃].
- Die Elektronentransport- und Emissionsschicht (ETL/EML) wird unter Verwendung von Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq₃) realisiert.
- Aluminium (Al) wird als Kathode eingesetzt, da es aufgrund seiner geringen Austrittsarbeit der Elektronen besonders vorteilhaft ist.^[131]

Ein exemplarischer Aufbau einer OLED, einschließlich der genannten Schichten, wird in **Abbildung 69** veranschaulicht.

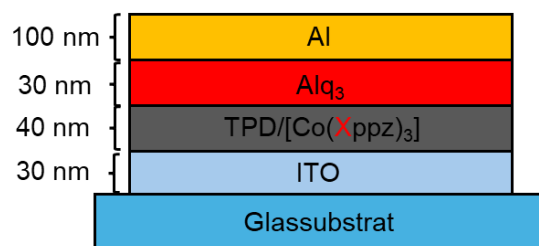


Abbildung 69: Aufbau und Schichtdicke der hergestellten OLEDs: Al (100 nm), Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq₃) (30 nm), *N,N'*-Bis-(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD)/[Co(Xppz)₃] (X=Ph, OEt, CF₃) (40 nm), Indium-Zinn-Oxid (ITO) (30 nm) und einem Glassubstrat.

Die Herstellung von OLEDs erfolgt durch die chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD). Dabei wird der Verdampfungsprozess in einem Metallschiff, das beispielsweise aus Wolfram besteht, initiiert (**Abbildung 69**). Dieses Schiff dient gleichzeitig als Heizquelle. Abweichende Heizmethoden, wie etwa der Einsatz von Elektronen-, Ionen- oder Röntgenstrahlen, können das OLED-Material beschädigen. Daher wird bevorzugt eine stetig aufheizende Wärmequelle verwendet.^[68]

Die Menge des aufgetragenen Edukts hängt von der Beschaffenheit der sowie vom Verdampfungswinkel ab. Da die Verdampfungsrate schwanken kann, ist eine kontinuierliche Überwachung der Schichtdicke auf dem Substrat erforderlich. Zur Messung wird ein Quarzoszillator eingesetzt. Während der Verdampfung scheidet sich auf diesem ebenfalls das Edukt ab, wobei mit zunehmender Masse bzw. Schichtdicke die Oszillationsfrequenz des Quarzes abnimmt. Die Sensitivität dieses Systems ist auf einen Bereich von etwa 0.5 nm begrenzt.^[68]

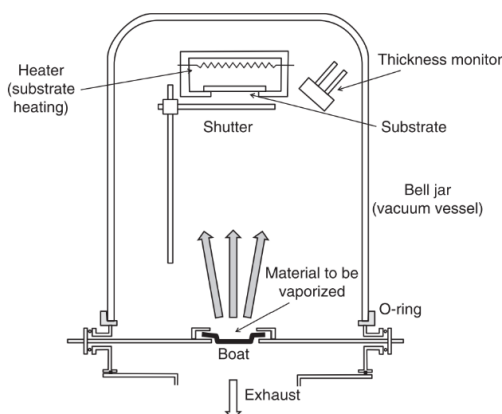


Abbildung 77: Schematischer Aufbau des Verdampfungsprozesses.^[68]

Bei den in dieser Arbeit hergestellten OLEDs wurde keine Verkapselung durchgeführt, da der experimentelle Aufbau dies nicht ermöglichte. Aus diesem Grund erfolgte die Messung der Substrate unmittelbar nach dem Herstellungsprozess, um die Materialeigenschaften zu analysieren. Um langlebige OLEDs herzustellen, ist eine Verkapselung notwendig, da die Komponenten empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff sind. Insbesondere die Aluminiumkathode reagiert empfindlicher auf Sauerstoff als auf Wasser, wodurch die Exposition gegenüber Sauerstoff zu einer Oxidation der Aluminiumkathode führt, was die Effizienz der OLEDs erheblich verringert. Studien zeigen, dass bei Kontakt mit Luftsauerstoff die Leuchtdichte um etwa 40 % und die Effizienz um circa 69 % abnimmt.

Eine in dieser Arbeit hergestellte OLED ist exemplarisch in **Abbildung 78** dargestellt.

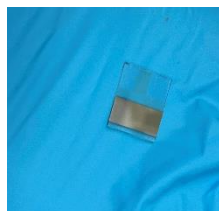


Abbildung 78: Hergestellte OLED mit den einem Kobalt-Komplex als HTL und Alq₃ als ETL.

7.2.2 Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei OLEDs (**Abbildung 78**) unter Verwendung von drei Koordinationskomplexen mit der Basisstruktur $fac-[Co(Xppz)_3]$ ($X = Ph, OEt, CF_3$) erstellt, die im Vorfeld als besonders vielversprechend eingestuft wurden. Die entstehenden Systeme verfügten über zwei Schichten.

Die Auswahl, der in **Kapitel 6** beschriebenen Komplexe erfolgte auf Grundlage der mittels TD-DFT berechneten energetischen Zustände von HOMO und LUMO bzw. den experimentellen Daten (**Abbildung 70**). Im Fokus stand dabei die Position dieser Zustände relativ zur ETL, hier Alq₃. Die entsprechenden Werte wurden in Bezug auf Alq₃ ausgewertet und sind in **Abbildung 70** dargestellt. Unter den untersuchten Verbindungen zeigte der Komplex $fac-[Co(m-bppz)_3]$ Potenzial, das auf das erweiterte π -System sowie das höher gelegene LUMO-Niveau zurückzuführen ist, ähnlich wie beim Komplex $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$.

Hingegen wies *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] ein tiefer gelegenes HOMO-Niveau auf, was dessen Eignung als HTL-Material ebenfalls unterstreicht.

Ein klarer Trend konnte bei den berechneten HOMO-Niveaus identifiziert werden (**Abbildung 70**), während das HOMO von Alq₃ bei 5.7 eV liegt, sind die untersuchten Materialien in der folgenden Reihenfolge angeordnet:

TPD (5.5 eV) > *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] (5.2 eV) (exp.: 5.25 eV) > *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] (5.15 eV) (exp.: 5.21 eV) > *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (5.1 eV) (exp.: 5.52 eV).

Die experimentell berechneten HOMO-Levels basieren auf elektrochemischen Messungen, die in **Kapitel 6.2** diskutiert werden. Diese spiegeln den reversiblen Oxidationsprozess von Co^{+III}/Co^{+IV} wieder, welcher zur Bestimmung des HOMO-Niveaus herangezogen wurde. Allerdings konnte das LUMO-Niveau aufgrund der irreversiblen Ligandenoxidation nicht auf diese Weise ermittelt werden. Zur Bestimmung der LUMO-Werte wurde die Energie des Maximums der MLCT-Bande im Absorptionsspektrum verwendet.^[107,109]

Zusammenfassend ist für ein optimales OLED-Design entscheidend, dass das HOMO-Niveau der HTL nahe am Niveau der ETL/EML liegt, um eine geringe Hole-Blocking Barrier (HBB) zu gewährleisten. Dies kann jedoch nur durch die experimentellen und DFT-berechneten Werte eingeschätzt werden. Eine derartige Anpassung ermöglicht eine effiziente Diffusion der Löcher in die ETL, wo sie rekombinieren können. Die experimentell ermittelten Werte passen gut zu den Anforderungen bei [Co(bppz)₃] (5.25 eV) und [Co(OEtppz)₃] (5.21 eV), während [Co(CF₃ppz)₃] mit einem Wert von 5.52 eV eine stärkere Abweichung zeigt, was eine Einschränkung des Ladungstransfers zur Folge haben könnte. Für einen optimalen Stromfluss und einer hohen Leuchtdichte ist eine geringe Energiebarriere zwischen HTL und ETL von entscheidender Bedeutung, um die Diffusion der Löcher in die ETL zu erleichtern und deren Rekombination zu fördern. Die Verwendung von *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] und *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] könnte in diesem Zusammenhang suboptimal sein, wohingegen *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] durch sein tiefer gelegenes HOMO-Niveau eine Verbesserung darstellen könnte.

Hinsichtlich des LUMO-Niveaus liegt TPD bei 2.2 eV. Im Vergleich dazu folgen die Kobalt-Komplexe in der Reihenfolge:

TPD (2.3 eV) > *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (1.75 eV) (exp.: 1.59 eV) > *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] (1.2 eV) (exp.: 1.50 eV) > *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] (1.0 eV) (exp.: 1.03 eV).

Die Betrachtung der LUMO-Levels ist notwendig, da eine effektive HTL eine möglichst große Electron Blocking Barrier (EBB) erfordert, um sicherzustellen, dass Elektronen nicht in die HTL diffundieren und dort rekombinieren. Die berechneten LUMO-Niveaus zeigen, dass *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] (1.2 eV) und *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] (1.0 eV) niedriger liegen als die Niveaus von *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] (1.75 eV), TPD (2.2 eV) und Alq₃ (2.7 eV). Dies begünstigt eine Rekombination der Elektronen in der ETL, ohne dass diese in die HTL diffundieren.

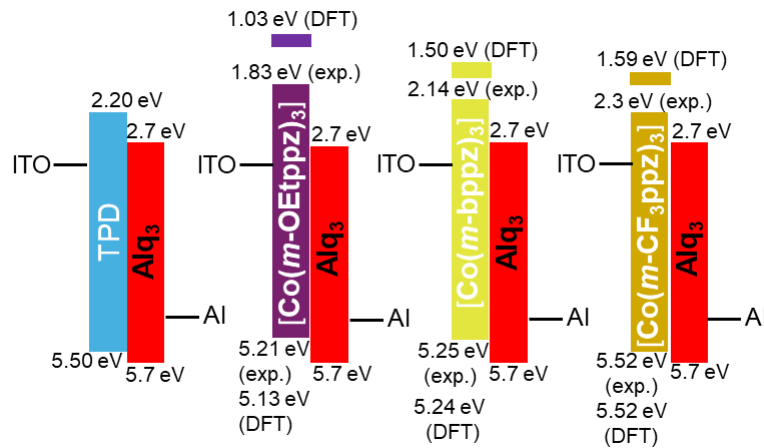


Abbildung 70: Energiediagramme für TPD, *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃], *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] und *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃]. Die berechneten HOMO-LUMO-Energien (via TD-DFT) und die experimentell bestimmten Daten sind im Graphen gekennzeichnet.

Zur weiteren Bewertung des Systems im Kontext zu Display-Technologien sind in **Abbildung 71** die Elektrolumineszenzspektren der getesteten HTLs dargestellt, die mit dem Spektrum von TPD verglichen werden. Besonders hervorzuheben ist die Emission bei 511 nm für die HTL mit *fac*-[Co(*m*-bppz)₃], die eine charakteristische grüne Lumineszenz zeigt. Im Vergleich dazu emittieren sowohl TPD als auch *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] bei 515 nm, ebenfalls im grünen Bereich, aber rotverschoben, obwohl die Emission primär durch die ETL bestimmt wird.^[132]

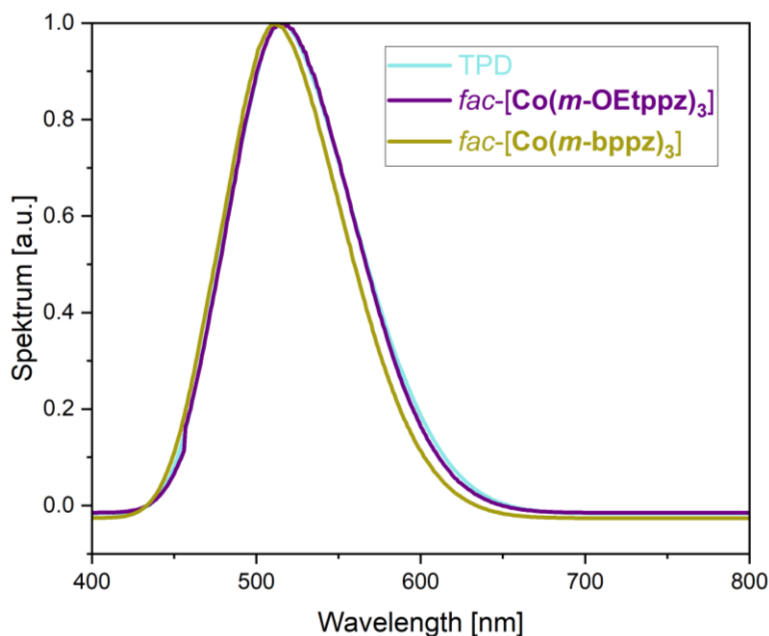


Abbildung 71: Elektrolumineszenzspektren der drei untersuchten OLEDs mit HTLs aus TPD, *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃] und *fac*-[Co(*m*-bppz)₃].

Die Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften der OLEDs ist ein wesentlicher Aspekt zur Optimierung ihrer Leistungsfähigkeit. Die zugehörigen Strom-Spannungs- und Helligkeits-Spannungs-

Kurven sind in **Abbildung 72** dargestellt, welche die Wirksamkeit von $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ als HTL deutlich zeigen. Für $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ wurde jedoch keine Abhängigkeit der Helligkeit vom Strom beobachtet, was darauf hindeutet, dass diese Verbindung nicht effektiv als HTL fungiert. Dieses Verhalten kann auf mehrere Gründe zurückgeführt werden: Erstens könnten die elektronenziehenden Eigenschaften der CF_3 -Gruppen den Lochtransport behindern. Zweitens ist es aufgrund des geringen energetischen Unterschieds zwischen den HOMOs von $[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ und Alq_3 sowie der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der HOMO-Energie denkbar, dass die HOMO-Energie viel näher oder sogar unter der von Alq_3 liegt. Dadurch würde der Lochtransport ebenfalls behindert werden.

Dementsprechend kann ein linearer Anstieg der Helligkeit (**Abbildung 72** (rechts)) für TPD ab 9 V und für $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ ab 10 V beobachtet werden. Währenddessen zeigt $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ ein stärker exponentielles Wachstum der Helligkeit ab 10 V. Dies führt dazu, dass $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ bei einer gegebenen Spannung von 20 V eine höhere Helligkeit von 1784.8 cd/m^2 erreicht, mehr als das Doppelte des Wertes von TPD (786.5 cd/m^2) und mehr als das Elffache für $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ mit 154.96 cd/m^2 . Die höhere Leuchtdichte für $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ erschließt sich aus dem erweiterten π -System, das eine optimierte Überlappung der Orbitale begünstigt und folglich den Ladungstransport effektiv ermöglicht. Theoretisch hat $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ vorteilhaftere Energieniveaus - angezeigt durch einen EBB von 1.83 eV, der im Vergleich zu TPD mit 2.20 eV als günstiger zu bewerten ist. Im Gegensatz zu $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ mit 2.14 eV.

Für die Komplexe leiteten $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ bei einer Spannung von 20 V (**Abbildung 72** (links)) einen deutlich höheren Strom von 115 mA/m^2 , verglichen mit 74 mA/cm^2 für das Standard-TPD-Gerät. Dies spiegelt sich in den verbesserten Helligkeits-Spannungs-Kennwerten wider. Diese hohe Leistung wurde ohne die Notwendigkeit einer weiteren HTL-Schicht zur Verbesserung der Lochinjektion in die ETL erreicht.^[108] Ein Vergleich mit der Literatur zeigt signifikante Unterschiede in den Strom-Spannungs-Kurven: So wurden für den $\text{fac}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ -Komplex in früheren Studien Werte um 1500 mA/m^2 erreicht, allerdings erst nach Hinzufügen einer Zwischenschicht zwischen HTL und ETL, die die Migration von Elektronen begrenzt. Es ist daher anzunehmen, dass eine ähnliche Schichtstruktur auch für $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ eine erhebliche Steigerung der Leuchtdichte ermöglichen und zu verbesserten Ergebnissen führen könnte, wenn die Bedingungen aus der Literatur repliziert würden.

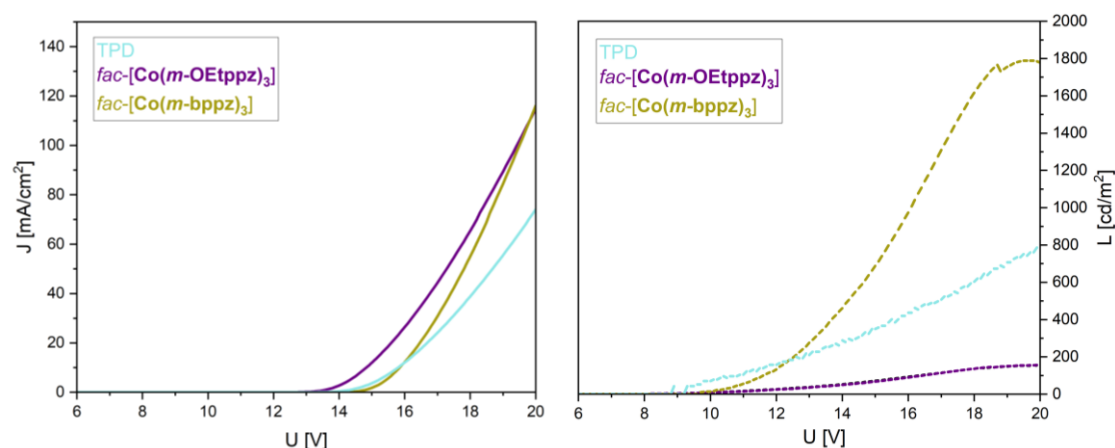


Abbildung 72: Strom-Spannungs-Kurve für TPD, $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$, $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ (links). Leuchtdichte-Spannungskurve für TPD, $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$, $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ (rechts).

Allerdings fehlt es Komplexen auf Basis des ppz-Ligandenmotivs an Stabilität, wie REN, ALLEYENE *et al.*^[108,133] gezeigt haben. $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ zersetzt sich bei Oxidation und führt zu einer schnellen Verschlechterung der OLED. Da es nicht möglich war die Stabilität der OLEDs zu messen, wurde die Oxidation von $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ und $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ mit WCl_6 und AgPF_6 untersucht, um ihre Stabilität unter Oxidationsbedingungen zu bestimmen (**Abbildung 73**).^[134]

Leider zersetzen sich die Komplexe ebenfalls unter reduktiver Eliminierung der Liganden, wie **Abbildung 73** oder **Abbildung 159 (Anhang)** zeigt.

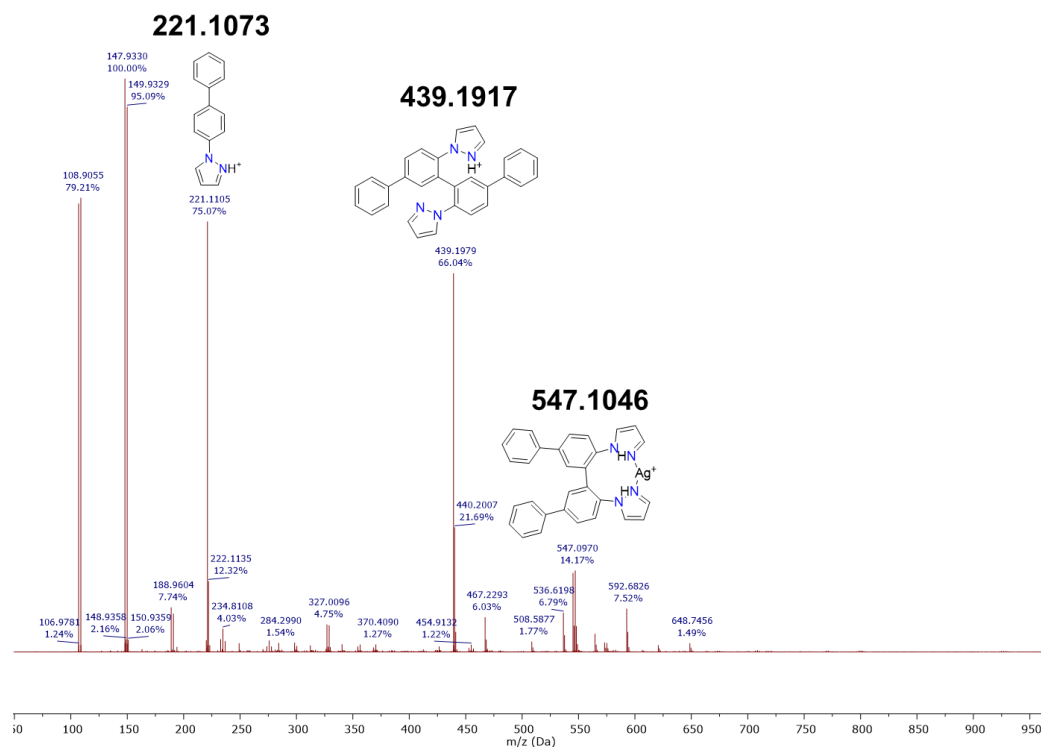


Abbildung 73: ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF_6 in DCM.

Daher bleibt trotz der guten Leistung der Komplexe deren Stabilität ein Problem. Nichtsdestotrotz muss die Stabilität von OLED-Geräten auf Basis von $fac-[Co(m-bppz)_3]$ und $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ noch bestimmt werden und könnte durch zusätzliche Schichten, die die Ladungsakkumulation in der HTL verhindern, verbessert werden. Auf jeden Fall ist die Verbesserung der Stabilität der Komplexe unter oxidativen Bedingungen eine Notwendigkeit für zukünftige Arbeiten.

Am Ende der Untersuchung wurde die Effizienz der OLED-Systeme anhand der Quantenausbeute bestimmt. Diese gibt die Effizienz einer OLED an und beschreibt das Verhältnis zwischen den injizierten Ladungsträgern und den emittierten Photonen, wie in **Gleichung (15)** dargestellt. Sie setzt sich zusammen aus γ Ladungsträgern, $\eta_{S/T}$ der Spinfaktor, der sich aus dem Singlet oder Triplet-Exciton auseinandersetzt, η_{eff} als Strahlungseffizienz und η_{out} , welche die Effizienz Photonen beschreibt, die das Substrat (Alq_3) verlassen. Die η_{EQE} werden anhand der Messung der Strom-Spannungs-Kurven ermittelt, während die Leuchtdichte mithilfe einer Photodiode gemessen wird. Mit dem Elektrolumineszenz-Spektrum, der Strahlungseffizienz und dem Lumineszenz-Spektrum kann die Quantenausbeute bestimmt werden. ^[69,135]

$$\eta_{EQE} = \gamma \eta_{S/T} \eta_{eff} \eta_{out} \quad (15)$$

In **Abbildung 82** sind die Quantenausbeuten der getesteten Materialien dargestellt, wobei jeweils die besten Werte einander gegenübergestellt werden. Die Quantenausbeute beträgt für $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ 0.043 %, für TPD 0.70 % und für $fac-[Co(m-bppz)_3]$ 0.64 %. Damit zeigt $fac-[Co(m-bppz)_3]$ im Vergleich zur Standard-TPD-Schicht deutlich verbesserte Ergebnisse, wenn auch leicht unterhalb des Literaturwerts von 0.8 % für $fac-[Co(ppz)_3]$. Die Quantenausbeute von $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ ist hingegen sehr niedrig, was mit der ebenfalls geringen Leuchtdichte korreliert, die bei lediglich 154.96 cd/m^2 liegt. ^[108]

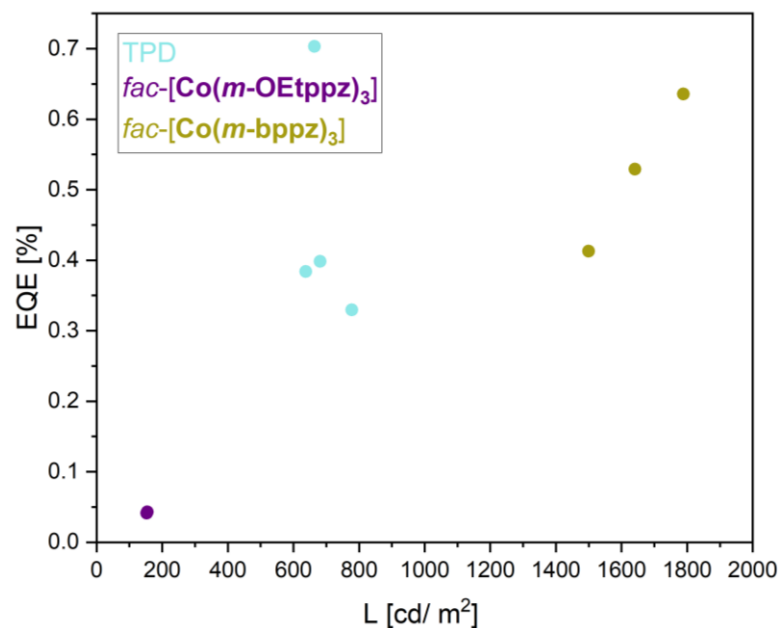


Abbildung 74: Quantenausbeute für TPD, $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ und $fac-[Co(m-bppz)_3]$ als HTL.

8 Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin einen größeren Einblick in die Kobaltchemie zu erlangen, insbesondere im Hinblick auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften tris-bidentat-kordinierter Komplexe mit C[^]N Liganden. Dazu wurden die Substituenten am Liganden variiert, um deren Einfluss auf die Komplexeigenschaften zu untersuchen. Schlussendlich sollte die potenzielle Anwendbarkeit auf Photokatalyse und Optoelektronik getestet werden. Die erlangten Ergebnisse (**Abbildung 75**) werden im Folgenden zusammengefasst:

Als Grundlage dienen bidentate Liganden, die bereits in früheren Studien synthetisiert und untersucht wurden. Aufbauend auf der vorhandenen Literatur wurden Liganden mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten dargestellt, indem funktionalisierte Brombenzole gemäß **Schema 3 (Kapitel 5.1)** von 1-Phenyl-1*H*-pyrazol *N*-aryliert wurden. Dazu kam eine Ullmann-Kondensation zum Einsatz, bei der Kupfer(I)oxid als Katalysator, Salicylaldoxim als Ligand, CsCO₃ als Base und MeCN als Lösungsmittel verwendet wurden. Die Reaktion lief über 72 Stunden und erzielte, je nach verwendetem Liganden, Ausbeuten zwischen 0.5 % und 51.6 %. Elektronenziehende Substituenten erhöhten die Säurestärke der Protonen in der *ortho*-Position, was die Komplexbildung und somit die Ausbeute erhöht (**Schema 5 (Kapitel 5.2.1)**). Durch diese Funktionalisierungen sollte der Einfluss auf die photochemischen Eigenschaften untersucht und das Verständnis kobalt-basierter Photosensibilisatoren erweitert werden.

Die Komplexsynthese wurde durch Orthometallierung der Liganden mittels EtMgBr (0.9 M) oder ¹PrMgBr (3 M) durchgeführt, gefolgt von einer Transmetallierungsreaktion mit CoCl₂·THF₁. Dies führte zur Isolierung folgender Komplexe: *fac*-[Co(ppz)₃], *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃], *fac*-[Co(*m*-bppz)₃], *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃], *fac*-[Co(*m*-OEtppz)₃], *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃], *fac*-[Co(*m*-tbupppz)₃], *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃], *fac*-[Co(*p*-tbupppz)₃] und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃]. Die Komplexe wurden durch Kristallstrukturanalyse identifiziert, hierbei diente die Dampfdiffusion mit DCM und Cyclohexan/ Cyclopentan zur Ausbildung der Kristalle.

Sterische und elektronische Effekte führten dazu, dass nur für *mer*-[Co(*o*-Fppz)₃] und *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] *meridionale* Isomere (C₁-Symmetrie) isoliert werden konnten, während die übrigen Komplexe in der *fac*-Konfiguration (C₃-Symmetrie) vorliegen. Diese Isomere existieren zudem in Form spiegelbildlicher Enantiomere (Δ- und Λ-Enantiomere), wobei deren Identifizierung von der untersuchten Kristallprobe abhängt. Die Separation der Diastereomere war das vorrangige Ziel. In den durchgeführten Synthesen konnte jedoch in der Regel nur das thermodynamisch stabilere Isomer isoliert werden, was durch TD-DFT-Berechnungen bestätigt wurde.

Untersuchungen der photochemischen Eigenschaften zeigten, dass die Position der Substituenten am Liganden nur geringe Einflüsse auf diese ausübte. Elektrochemische Messungen zeigten einen einzelnen Redoxvorgang, welcher dem Co^{+III}/Co^{+IV}-Übergang zugeordnet wird. Dessen Wert wird mit zunehmender

Elektronenziehung anodisch verschoben - ein Verhalten, das mit den berechneten HOMO-LUMO-Energien übereinstimmt. Weitere Redoxpotentiale waren im Messbereich, auch unter Verwendung alternativer Lösungsmittel, nicht nachweisbar. Spektroelektrochemische Analysen bestätigten, dass die Oxidation der Komplexe überwiegend irreversibel verläuft, was durch entsprechende Untersuchungen durch chemische Oxidation reproduziert werden konnte.

Absorptionsspektren in Acetonitril zeigten unterhalb von 300 nm Liganden-zentrierte π - π^* -Übergänge, während oberhalb von 300 nm MLCT-Übergänge und ab 370 nm eine Mischung aus MLCT- und MC-Zuständen beobachtet wurden. Aufgrund des geringen energetischen Abstands zwischen dem MC-Zustand und dem Grundzustand, welcher via TD-DFT berechnet wurde, wurde jedoch keine Lumineszenz detektiert, da dies zu einer schnellen nicht-strahlenden Deaktivierung führt.

Eine bemerkenswerte Anomalie wurde bei einem Komplex (*mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃]) beobachtet: Eine Sauerstoffinsertion zwischen einer Phenyl-Einheit und dem Metallzentrum. Diese wurde näher untersucht und deutet darauf hin, dass der Sauerstoff aus dem Luftsauerstoff stammt. Die Protonierung dieses Komplexes mit HCl führte zur Bildung eines neuen, in der Lösung stabilen Komplexes [Co(CF₃)₂ppz]Cl₂MeCN₂. Gleichzeitig fiel ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich vermutlich um den abgespaltenen Liganden CF₃ppzOH oder um Verunreinigungen aus der Reaktion (z.B. CoCF₃ppzCl₂, Co(CF₃ppz)₂Cl₂, Co(CF₃ppz)(OCF₃ppz), Co(CF₃ppz)Cl) handelt. Mit den freien Koordinationsstellen wurde angenommen, dass die Verbindung in der Lage ist, als Katalysator zu fungieren. Obgleich der Komplex bislang keine katalytische Aktivität zeigte im Zusammenhang der Wasserspaltung, bietet er einen vielversprechenden Ausgangspunkt für zukünftige Optimierungsansätze.

Abschließend wurden ausgewählte Komplexe als potenzielle Materialien für OLEDs evaluiert. Dabei kamen die Verbindungen *fac*-[Co(CF₃ppz)₃], *fac*-[Co(bppz)₃] und *fac*-[Co(OEtppz)₃] als Hole-Transport-Layer (HTL) zum Einsatz, während ITO als Anode, Aluminium als Kathode und Alq₃ als Electron-Transport-Layer (ETL) verwendet wurden. *fac*-[Co(bppz)₃] erzielt mit 1784.82 cd/m² die höchste Leuchtdichte, *fac*-[Co(OEtppz)₃] liegt mit 154.96 cd/m² deutlich darunter, und *fac*-[Co(CF₃ppz)₃] zeigte praktisch keine Leuchtdichte. Die überlegene Performanz von *fac*-[Co(bppz)₃] wird vermutlich auf das erweiterte π -System zurückgeführt, das eine effizientere Ladungsübertragung ermöglicht.

Zusammenfassend wurde das Ziel dieser Arbeit erreicht, indem ein umfassender Einblick in die photochemischen Eigenschaften von Kobalt-Komplexen gewonnen werden konnte. Durch die gezielte Variation elektronenschiebender und elektronenziehender Substituenten an bidentaten Liganden wurde der Einfluss dieser strukturellen Modifikationen auf das elektronische Verhalten der Komplexe untersucht. Auch wenn die Eignung als Photosensibilisatoren bzw. Wasserreduktionskatalysatoren begrenzt ist, offenbaren die untersuchten Komplexe ein bemerkenswertes Potenzial für innovative Anwendungen in OLED-Systemen.

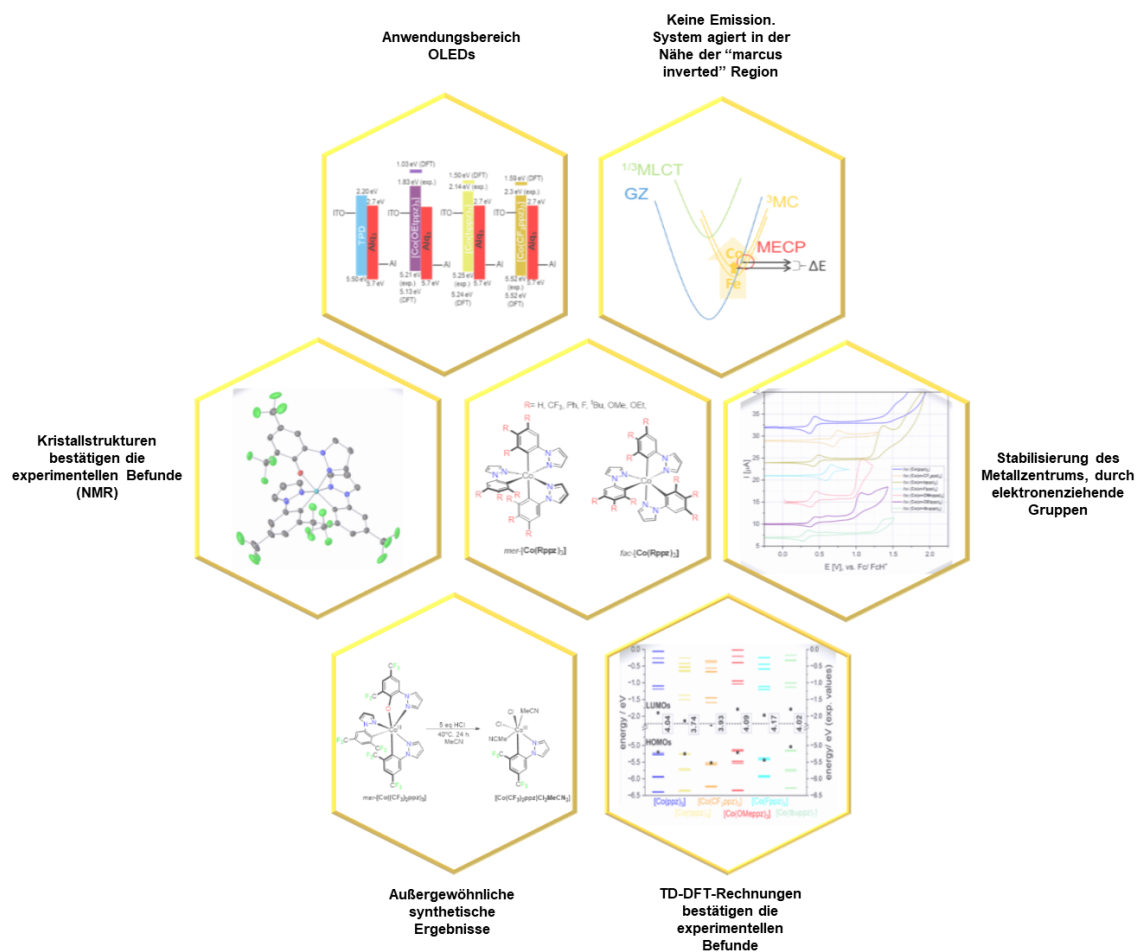


Abbildung 75: Überblick über die zentralen Themengebiete dieser Arbeit.

9 Experimenteller Teil

In dem folgenden Kapitel werden alle verwendeten Arbeitstechniken besprochen, spektroskopische Methoden und Synthesemethoden.

9.1 Allgemeine Information

Alle Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Hierbei kamen Standard-Schlenk-Techniken in einer trockenen Argon-Atmosphäre zur Anwendung. Vor dem Einsatz wurden die Glasgeräte evakuiert (Ölpumpenvakuum, $1\text{-}10^{-3}$ mbar), erhitzt und anschließend mindestens dreimal mit Argon gespült. Trockene Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmittelreinigungsanlage des Typs SPS-800 von MBRAUN entnommen. Vor der Verwendung wurden die Lösungsmittel 15-30 Minuten lang mit Argon durchgespült oder alternativ mittels der Freeze- Pump-Thaw-Methode entgast.

Chemikalien wurden von den Firmen MERCK/SIGMA-ALDRICH, TCI, THERMO FISCHER SCIENTIFIC und ABCR bezogen. Diese wurden in der angegebenen Reinheit ohne zusätzliche Aufarbeitung verwendet. Eine Ausnahme bildeten Lösungsmittel für UV-Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, die in HPLC-Qualität verwendet wurden.

9.2 Analyse- und Spektroskopische Methoden

9.2.1 Säulenchromatographie

Die Substanzen wurden über Silica gereinigt, wobei das jeweilige Eluent in der Synthesebeschreibung angegeben ist. Es wurde ein Verhältnis von 1:20 zwischen Substanz und Säulenmaterial gewählt. Alternativ kam zur Reinigung die Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) zum Einsatz. Das Gerät Combi Flash Rf+ wurde von Teledyne ISCO bereitgestellt.

9.2.2 Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die kernmagnetischen Resonanzmessungen (NMR) wurden mit einem BRUKER Avance- 500 (500 MHz) für ^1H (500 MHz) sowie einem BRUKER Ascent-Spektrometer 700 (700 MHz) für ^1H (700.38 MHz), ^{13}C (176.11 MHz), ^{15}N (70.96 MHz), ^{19}F (659.0 MHz), ^{31}P (283.52 MHz) und die jeweiligen INAPT-Spektren (176.11 MHz) durchgeführt. Ergänzend zu den eindimensionalen NMR-Messungen wurden auch zweidimensionale NMR-Experimente ausgeführt, um Korrelationen zwischen den relevanten Kernen zu bestimmen. Hierzu zählten unter anderem: DEPT135, COSY, HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, HSQC $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, HMBC $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}$, NOESY $^1\text{H}/^1\text{H}$, NOESY $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$.

Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden in der jeweiligen Synthesevorschrift angegeben und die Spektrenauswertung erfolgte unter Zuhilfenahme der BRUKER TopSpin NMR-Software (Version 4.4.1) oder MestReNova-Software (Version 11.0.4).

Die NMR-Messungen wurden von PD Dr. Hans Egold und Frau Karin Stolte vorgenommen.

9.2.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrischen Analysen wurden mit einem Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer (MS) vom Typ Synapt 2G der Firma WATERS durchgeführt. Das bei der jeweiligen Analyse eingesetzte Lösungsmittel wurde in der Synthesvorschrift angegeben. Die Ergebnisse wurden als Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z) dargestellt, die anschließend mit den theoretischen Massen der Verbindungen abgeglichen wurden.

Die GC-MS-Analysen wurde mit einem Gerät von CTC ANALYTICS unter Verwendung einer SHINCARBON ST-Trennsäule durchgeführt. Zur Temperatursteuerung kam ein Heizprogramm zum Einsatz, das die Temperatur mit einer Rampenrate von 2.5 °C/min von 40 °C auf 150 °C über einen Zeitraum von 48 min erhöhte. Die Detektion der Analyten erfolgte mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD).

Die Analysen wurden von Dr. Adam Neuba und Frau Christiane Gloger durchgeführt.

9.2.4 Cyclovoltammetrie

Die Cyclo- und Squarewave-Voltammogramme wurden mit einem Metrohm-Autolab-Potentiostat PGSTAT 101 im Drei-Elektroden-Modus aufgezeichnet. Als Arbeitselektrode diente eine auf Basis von Glas-Kohlenstoff ($d=1$ mm), ergänzt durch eine Platindraht-Gegenelektrode und eine Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter einer inerten Argon-Atmosphäre. Als Lösungsmittel diente wasserfreies, entgastetes Acetonitril. Die Konzentration des untersuchten Komplexes betrug 1 mM, wobei NBu₄PF₆ (0.1 M) als Trägerelektrolyt und Ferrocen als interner Standard zur Referenzierung der Messungen (Fc/Fc⁺) verwendet wurde. Nach der initialen Datenerhebung erfolgte die Ergänzung der Messwerte. Anschließend wurden die experimentellen Daten im Hinblick auf die Kriterien der Randles-Sevcik-Gleichung ausgewertet.

9.2.5 Spektroelektrochemie

Spektroelektrochemische Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer optisch durchsichtigen Zelle ($d = 1$ mm) durchgeführt. Dabei kam eine entgaste MeCN/ NBu₄PF₆ (0.1 M) Lösung sowie eine Platindraht-Maschenelektrode als Arbeitselektrode zum Einsatz (Gegenelektrode: Platindraht). Die spektralen Veränderungen, während der Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse wurden mit einem Varian Cary 50 Spektrophotometer aufgezeichnet.

Die Messungen wurden von Dr. Adam Neuba vorgenommen.

9.2.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsdaten wurden mittels des PERKINELMER Lambda 465 Instruments aufgenommen. Die analysierten Proben wiesen eine Konzentration von 10⁻⁵ mol/L auf, wobei die verwendeten Lösungsmittel Spektroskopiequalität aufwiesen.

9.2.7 Lumineszenzspektroskopie

Die Emissions- und Anregungsmessungen wurden mit dem Jasco FP-8300 Fluorometer sowie dem Edinburgh Instruments FLS1000 durchgeführt, wobei Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde (Spektroskopiequalität). Die Tieftemperatur-Messungen erfolgten bei 77 K unter Einsatz von Butyronitril als Lösungsmittel.

9.2.8 Einkristall-Röntgenanalyse

Die Röntgenbeugungsdaten für den Einkristall wurden mit einem Bruker Venture D8 Drei-Kreisdiffraktometer erfasst, das mit einer Mo-K α -Mikrofokusquelle ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), einem Incoatec-Mehrschichtmonochromator und einem Photon-III-Detektor bei 120 K ausgestattet ist. Die Datenintegration erfolgte mit SAINT, gefolgt von einer Multi-Scan-Absorptionskorrektur mit SADABS.^[136] Die Kristallstruktur wurde mittels direkter Methoden in SHELXT gelöst und durch Vollmatrix-Kleinst-Quadrate-Verfeinerung auf Basis von F^2 weiter verfeinert.^[137]

Die Analysen wurden von Dr. Roland Schoch durchgeführt.

9.2.9 OLED-Vorbereitung

Die grundsätzliche Herstellung der OLED-Materialien erfolgte zunächst mit einem ITO-beschichteten Glassubstrat. Hierfür wurde Zn und HCl verwendet, um das Material zu kauterisieren, wodurch 3 mm breite ITO-Streifen entstanden. Das Material wurde dann in einem Ofen auf 250 °C erhitzt, um die Oxidation weiter zu fördern. Die Substrate wurden durch 15-minütiges Ultraschallreinigen mit Aceton, gefolgt von Isopropanol, gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Nach einer Plasma-Reinigung der Substrate für 30 Minuten wurden organische Schichten bei einer Abscheidungsrate von 0.5 Å/s durch thermische Verdampfung auf das Substrat aufgebracht. Der Basisdruck betrug 10^{-6} mbar bei Raumtemperatur. Eine in der Nähe des Substrats platzierter Quarz-Oszillator wurde verwendet, um die Abscheidungsrate zu messen. Nach der Abscheidung der organischen Filme wurde eine Schattenmaske mit einem 6 mm breiten Streifen zwischen dem Substrat und der Aluminiumquelle platziert und um 90° zu den ITO-Streifen ausgerichtet. Der metallische Kathodenauftrag von Al erfolgte mit einer Rate von 2 nm/s.

Strom-Spannungs-Messungen sowie die Erfassung der Lichtintensitäten erfolgten mit einem 4145A Semiconductor Parameter Analyzer (HP). Dabei wurde ausschließlich das von der Frontseite der OLED emittierte Licht erfasst und für die nachfolgenden Effizienzberechnungen herangezogen. Die Elektrolumineszenzspektren (EL) wurden mit einem Fluorometer von Photon Technology International gemessen.

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. David Becker durchgeführt.

9.3 Theoretische Rechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem ORCA-Quantenchemie-Paket (Version 5.0.3) durchgeführt.^[138,139] Die Geometrieoptimierung erfolgte mit der PBEh-3c-Verbundmethode^[104], und die endgültigen Strukturen wurden auf das Fehlen negativer Frequenzen überprüft, um eine Minimalstruktur zu bestätigen. Die optimierten Strukturen wurden als Input für weitere Berechnungen verwendet. Zeitabhängige (TD)-DFT-Berechnungen wurden unter Verwendung des TPSSH-Funktional^[79] zusammen mit dem def2-TZVP-Basissatz^[80] sowie dem def2/J-Hilfsbasissatz^[140] und der RIJCOSX-Näherung^[138] für die Hartree-Fock-Komponente durchgeführt. Zusätzlich wurde das enge Konvergenzkriterium, die D4-Dispersionskorrektur^[141] und das leitungsähnliche polarisierbare Kontinuumsmodell (CPCM)^[81] für Acetonitril angewendet. Aus diesen Berechnungen wurden die HOMO- und LUMO-Orbitalenergien und die Vorhersage der vertikalen Übergänge extrahiert. Die Analyse der Übergänge in MLCT, LMCT, MC und ligandenbasierte Übergänge basiert auf der Löwdin-Populationsanalyse, die mit TheoDORE^[142] aus der ORCA-Ausgangsdatei extrahiert wurden. Die räumliche Verteilung von HOMOs und LUMOs wurde mit

IboView (Version 20150427) visualisiert^[143]. Die Untersuchung der Kinetik im Fall von $[\text{Co}(\text{CF}_3\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ wurde durch die globale Analyse mit dem KiMoPack 7.12.6^[144] durchgeführt.

Die Theoretischen Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Lorena Fritch und Dr. Jakob Steube erstellt.

9.4 Synthese

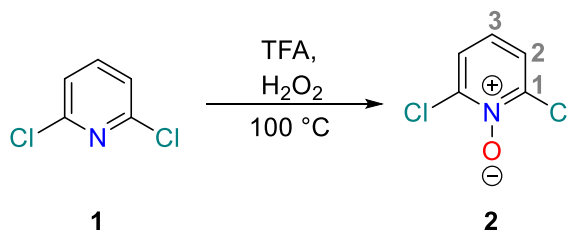
9.4.1 Liganden Synthese

Synthese der tridentaten Liganden

Synthese von 2,6-Dichlorpyridin-N-oxid (2)

2,6-Dichlorpyridin (1 eq, 135 mmol) wird unter Eisbadkühlung in Trifluoressigsäure (13.9 eq, 1885 mmol, 140 mL) vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 37 %-ige Wasserstoffperoxid (5.93 eq, 802 mmol, 27 mL). Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C über Nacht erhitzt. Danach werden der Reaktionslösung 500 mL Wasser hinzugefügt. Der Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Die wässrige Phase wird mit DCM (4x 400 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit einer Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 88.2 % (19.50 g, 119 mmol) erhalten.



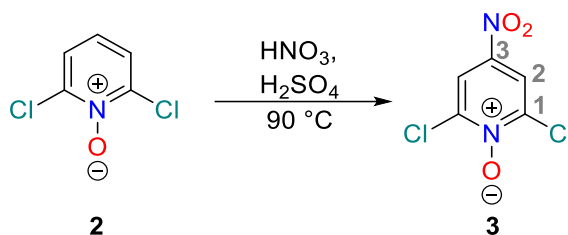
¹H-NMR (500 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.53 Hz, 2H, C₍₂₎H), 7.33 (pt, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.69 Hz, 1H, C₍₃₎H).

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

Synthese von 2,6-Dichlorpyridin-4-nitro-N-oxid (3)

2,6-Dichlorpyridin-N-oxid (1 eq, 118 mmol) werden in einer Lösung aus konz. Schwefelsäure (0.84 mL pro mmol) und konz. Salpetersäure (0.36 mL pro mmol) vorgelegt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 90 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird abgekühlt und zu einem Eis/ Wasser-Gemisch gegeben. Der Feststoff wird abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert.

Das Produkt wird als gelbe Kristalle in einer Ausbeute von 43.3 % (10.60 g, 50.74 mmol) erhalten.



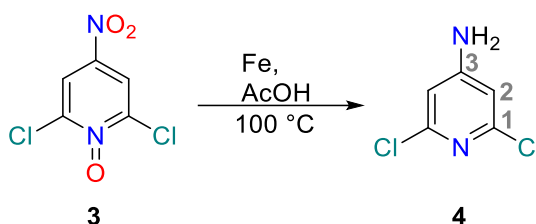
¹H-NMR (500 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.73 (s, 2H, C₂H).

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

Synthese von 2,6-Dichlorpyridin-4-amin (4)

2,6-Dichlorpyridin-4-nitro-*N*-oxid (1 eq, 51.2 mmol) werden in Eisessig (49.7 eq, 2545 mmol, 200 mL) vorgelegt. Anschließend wird langsam Eisen (5 eq, 256 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der pH-Wert mithilfe einer 20 %-igen Natriumhydroxid-Lösung auf 14 eingestellt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von braun zu blau. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether (4x 500 mL) extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt.

Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 37.2 % (3.07 g, 19.10 mmol) erhalten.



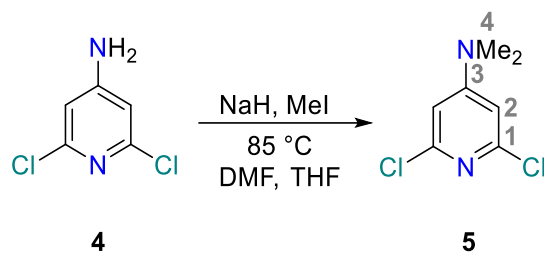
¹H-NMR (500.13 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 6.75 (br, 2H, NH₂), 6.50 (s, 2H, C₂H).

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

Synthese von 2,6-Dichloro-*N,N*-dimethylpyridin-4-amin (5)

In einer Ar-Schutzatmosphäre wird ein 1:1 Gemisch aus DMF (15 mL) und THF (15 mL) vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wird Natriumhydrid (2.5 eq, 25 mmol) und anschließend 2,6-Dichlorpyridin-4-amin (1 eq, 10 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und es erfolgt die Zugabe von Methyljodid (3 eq, 30 mmol). Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf 85 °C erhitzt, abgekühlt und mit 20 mL Wasser gequencht. Anschließend wird mit Hexan (4x 300 mL) extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 97.5 % (1.58 g, 9.75 mmol) erhalten.



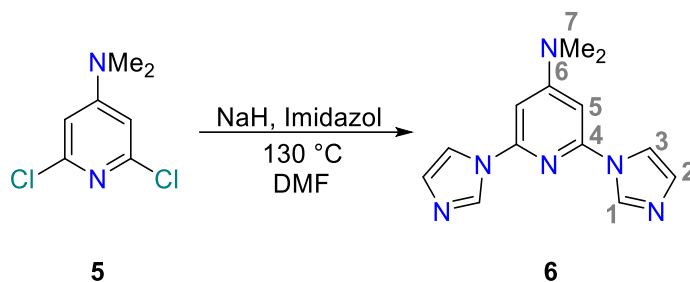
¹H-NMR (500.13 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 6.64 (s, 2H, C₍₂₎H), 2.98 (s, 6H, C₍₄₎H).

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

Synthese von 2,6-bisimidazol-*N,N'*-dimethylpyridin-4-amin (**6**)

In einer Ar-Schutzatmosphäre wird DMF (10 mL) vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wird Natriumhydrid (3.5 eq, 10.5 mmol) und anschließend Imidazol (3.4 eq, 10.2 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und 2,6-Dichloro-*N,N'*-dimethylpyridin-4-amin (1 eq, 2.72 mmol) wird hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 72 h auf 130 °C erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe zu einem Eis/ Wasser-Gemisch wird der entstandene Feststoff abfiltriert.

Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 91.7 % (0.62 g, 2.75 mmol) erhalten.



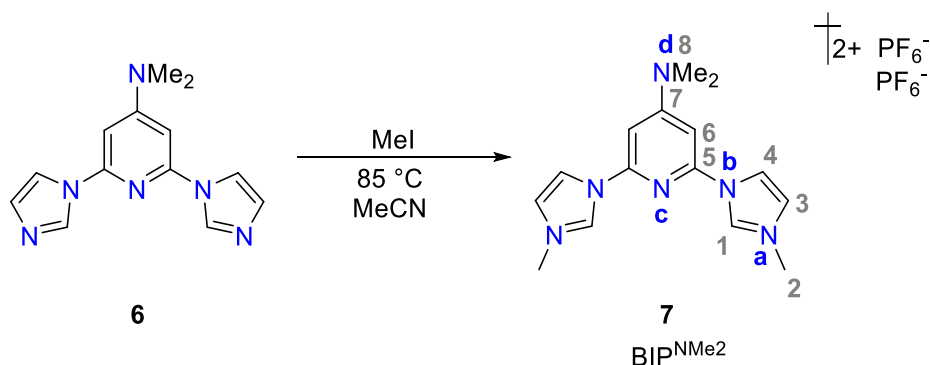
¹H-NMR (500.13 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.38 (s, 2H, C₍₁₎H), 7.87 (s, 2H, C₍₃₎H), 7.14 (s, 2H, C₍₂₎H), 6.85 (s, 2H, C₍₅₎H), 3.06 (s, 6H, C₍₇₎H).

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

Synthese von 3,3'-(4-(dimethylamino)pyridin-2,6-diyl)bis(1-methylimidazol-3-ium) [BIP^{NMe2}] (**7**)

In einer Ar-Schutzatmosphäre wird die Ligandenvorstufe **BIP^{NMe2}** (1 eq, 2.2 mmol) in trockenem Acetonitril (15 mL) vorgelegt. Methyljodid (3.5 eq, 7.7 mmol) wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 24 h auf 85 °C erhitzt. Die braune Suspension wird filtriert und in eine wässrige, gesättigte Kaliumhexafluorophosphat-Lösung (5 eq) getropft. Der ausgefallene weiße Feststoff wird isoliert und getrocknet.

Das Produkt wird als weiß-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 92.1 % (0.90 g, 2.03 mmol) erhalten.



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 10.29 (s, 2H, C₍₁₎H), 8.73 (s, 2H, C₍₄₎H), 8.02 (s, 2H, C₍₃₎H), 7.24 (s, 2H, C₍₆₎H), 4.02 (s, 6H, C₍₂₎H₃), 3.22 (s, 6H, C₍₈₎H₃).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 158.7 (C_{q(7)}), 146.1 (C_{q(5)}), 135.5 (C₍₁₎), 124.6 (C₍₃₎), 119.1 (C₍₄₎), 95.6 (C₍₆₎), 39.9 (C₍₈₎), 36.7 (C₍₂₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 218.4 (N_(c)), 192.0 (N_(b)), 176.6 (N_(a)), 75.8 (N_(d)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₅H₂₀N₆²⁺: 284.1749, Gefunden: 142.0873 [M²⁺].

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[76]

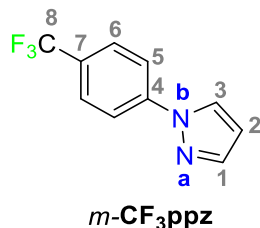
Generelle Vorschrift für bidentate Liganden

SyEine Vorschrift wurde unter Modifikation der Literatur erstellt.^[82,145] Unter einer inerten Schutzatmosphäre wird eine Suspension aus Cäsiumcarbonat (4 eq), Kupfer(I)oxid (0.1 eq), funktionalisiertem Brombenzol (2 eq), Pyrazol (3 eq), und Salicyaldioxim (0.4 eq) in Acetonitril angesetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 72 h auf 85 °C erhitzt, anschließend abgekühlt, über Celithe filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt über eine Mitteldruck-Flüssigchromatographie-Säule (MPLC) mit Hexan, Ethylacetat oder Dichlormethan isoliert. Der aufgereinigte Ligand wird direkt für die Komplexsynthese eingesetzt.

Der Ligand 1-Phenyl-1*H*-pyrazol **ppz** wurde käuflich erworben.

1-(4-Trifluormethylphenyl)-1*H*-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde das *m*-CF₃ppz nach der Chromatographie (Hexan/Dichlormethan: 90 %: 10 %) in einer Ausbeute von 70.5 % (6.72 g, 31.73 mmol) als weißer Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.65 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.61$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 8.08 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.59$ Hz, 2H, C₍₅₎H), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.59$ Hz, 2H, C₍₆₎H), 7.82 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.59$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.61 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.77$ Hz, 1H, C₍₂₎H),

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 142.4 (C_{q(4)}), 142.0 (C₍₁₎), 128.3 (C₍₃₎), 126.8 (q, $^3J_{\text{CF}}=8.34$ Hz, C₍₆₎), 126.2 (q, $^2J_{\text{CF}}=66.73$ Hz, C₍₇₎), 124.1 (q, $^1J_{\text{CF}}=546.50$ Hz, C₍₈₎), 118.5 (C₍₅₎), 108.7 (C₍₂₎).

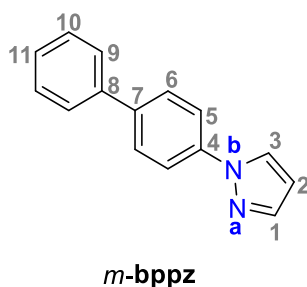
¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 302.4 (N_(a)), 217.6 (N_(b)).

¹⁹F-NMR (659.02 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = -60.6 (s, 3F).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₀H₇N₂F₃: 212.0561, Gefunden: 213.0633 [M+H⁺].

1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1*H*-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde *m*-bppz nach der Chromatographie (Hexan/Dichlormethan: 70 %: 30 % zu 20 %: 80 %) in einer Ausbeute von 59.2 % (5.83 g, 26.55 mmol) als weißer Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.55 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.27$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.96-7.93 (m, 2H, C₍₅₎H), 7.81-7.79 (m, 2H, C₍₆₎H), 7.77 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.49$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.73-7.70 (m, 2H, C₍₉₎H), 7.49-7.46 (m, 2H, C₍₁₀₎H), 7.39-7.36 (m, 1H, C₍₁₁₎H), 6.57 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.52$ Hz, 1H, C₍₂₎H).

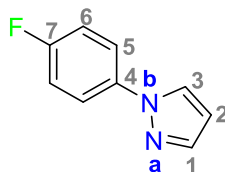
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 141.1 (C₍₁₎), 139.14 (C_{q(4)}), 138.9 (C_{q(7)}), 137.79 (C_{q(8)}), 129.0 (C₍₁₀₎), 127.7 (C₍₃₎), 127.6 (C₍₆₎), 127.5 (C₍₁₁₎), 126.5 (C₍₉₎), 118.7 (C₍₅₎), 108.0 (C₍₂₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 301.9 (N_(a)), 220.3 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₅H₁₂N₂: 220.1000, Gefunden: 221.1061 [M+H].

1-(4-Fluorphenyl)-1H-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde ***m*-Fppz** nach der Chromatographie (Hexan/Ethylacetat: 90 %: 10 %) in einer Ausbeute von 49.2 % (3.56 g, 22.05 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

***m*-Fppz**

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.46 (d, ³J_{HH}=2.46 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.88-7.84 (m, 2H, C₍₅₎H), 7.74 (d, ³J_{HH}=1.65 Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.35-7.31 (m, 2H, C₍₆₎H), 6.53 (dd, ³J_{HH}=2.59 Hz, ⁴J_{HH}=1.92 Hz 1H, C₍₂₎H).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 160.1 (d, ¹J_{CF}=243.85 Hz, C_{q(7)}), 141.0 (C₍₁₎), 136.3 (C_{q(4)}), 127.9 (C₍₃₎), 120.3 (d, ³J_{CF}=8.85 Hz, C₍₅₎), 116.2 (d, ²J_{CF}=23.14 Hz, C₍₆₎), 107.8 (C₍₂₎).

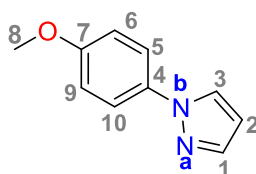
¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 303.2 (N_(a)), 218.4 (N_(b)).

¹⁹F-NMR (659.02 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = -116.8 (s, F).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₉H₇N₂F: 162.0593, Gefunden: 163.0654 [M+H].

1-(4-Methoxyphenyl)-1H-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde ***m*-OMeppz** nach der Chromatographie (Hexan/Dichlormethan 50 %: 50 %) in einer Ausbeute von 69.2 % (5.39 g, 31.14 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

***m*-OMeppz**

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.51 (d, ³J_{HH}= 2.85 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.73 (d, ³J_{HH}=1.78 Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.42-7.41 (m, 1H, C_(5,10)H), 7.40-7.37 (m, 1H, C₍₆₎H), 6.87 (dd, ⁴J_{HH}=2.24 Hz, ⁴J_{HH}= 0.93 Hz, 1H, C₍₉₎H), 6.53 (pt, ³J_{HH}= 2.55 Hz, ⁴J_{HH}= 1.59 Hz, 1H, C₍₂₎H), 3.83 (s, 3H, C₍₈₎H₃).

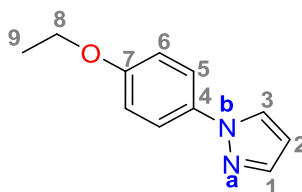
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 160.2 (C_{q(4)}), 140.8 (C₍₁₎), 130.1 (C_{q(7)}), 127.9 (C₍₆₎), 111.6 (C₍₉₎), 110.3 (C_(5,10)), 107.9 (C₍₂₎), 104.1 (C_(5,10)), 55.3 (C₍₈₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 301.6 (N_(a)), 219.2 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₀H₁₀N₂O: 174.0793, Gefunden: 175.0869 [M+H].

1-(4-Ethoxyphenyl)-1H-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde *m*-**OEtppz** nach der Chromatographie (Hexan/Dichlormethan 50 %: 50 %) in einer Ausbeute von 76.1 % (6.43 g, 34.24 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

*m*-**OEtppz**

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.36 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.46$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.73-7.70 (m, 2H, C₍₅₎H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}}=1.79$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=0.42$ Hz 1H, C₍₁₎H), 7.04-7.00 (m, 2H, C₍₆₎H), 6.49 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.56$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.89$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 4.05 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.79$ Hz, 2H, C₍₈₎H₂), 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.98$ Hz, 3H, C₍₉₎H₃).

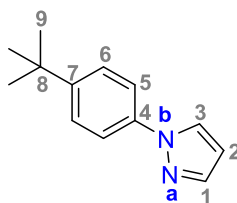
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 156.8 (C_{q(4)}), 140.3 (C₍₁₎), 133.3 (C_{q(7)}), 127.4 (C₍₃₎), 119.9 (C₍₅₎), 115.0 (C₍₆₎), 107.3 (C₍₂₎), 63.3 (C₍₈₎), 14.6 (C₍₉₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 302.5 (N_(a)), 219.7 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für: 188.0950, Gefunden: 189.1034 [M+H].

1-(4-Tertbutylphenyl)-1H-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde *m*-**tbuppz** nach der Chromatographie (Hexan: 100 %) in einer Ausbeute von 75.5 % (7.56 g, 37.70 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

*m*-**tbuppz**

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.43 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.48$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.75-7.73 (m, 2H, C₍₅₎H), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}}=1.64$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.50-7.47 (m, 2H, C₍₆₎H), 6.51 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.48$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.81$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 1.30 (s, 9H, C₍₉₎H).

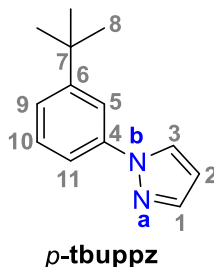
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 156.8 (C_{q(4)}), 140.6 (C₍₁₎), 137.5 (C_{q(7)}), 127.5 (C₍₃₎), 126.1 (C₍₆₎), 118.1 (C₍₅₎), 107.5 (C₍₂₎), 34.2 (C_{q(8)}), 31.0 (C₍₉₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 302.5 (N_(a)), 220.3 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₃H₁₆N₂: 200.1313, Gefunden: 201.1413 [M+H].

1-(4-Tertbutylphenyl)-1*H*-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde ***p*-tbuppz** nach der Chromatographie (Hexan: 100 %) in einer Ausbeute von 50.6 % (4.50 g, 22.50 mmol) als weißer Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.51 (d, ³J_{HH}=2.78 Hz, ⁴J_{HH}=0.64 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.83 (pt, ³J_{HH}=2.42 Hz, ⁴J_{HH}=2.06 Hz, 1H, C₍₅₎H), 7.73 (d, ³J_{HH}=1.81 Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.62 (dd, ³J_{HH}= 7.89 Hz, ⁴J_{HH}=1.05 Hz, 1H, C₍₁₁₎H), 7.41 (pt, ³J_{HH}=10.30 Hz, ⁴J_{HH}= 7.40 Hz, 1H, C₍₁₀₎H), 7.33-7.31 (m, 1H, C₍₉₎H), 6.52 (pt, ³J_{HH}=9.18 Hz, ⁴J_{HH}=2.57 Hz, 1H, C₍₂₎H), 1.33 (s, 9H, C₍₈₎H).

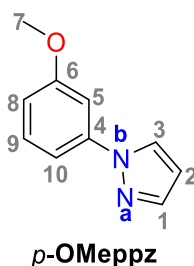
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 152.3 (C_{q(4)}), 140.7 (C₍₁₎), 139.6 (C_{q(6)}), 129.1 (C₍₁₀₎), 127.7 (C₍₃₎), 123.0 (C₍₉₎), 115.7 (C₍₁₁₎), 115.4 (C₍₅₎), 107.6 (C₍₂₎), 34.6 (C_{q(7)}), 31.0 (C₍₈₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C): δ (ppm) = 302.5 (N_(a)), 220.9 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet C₁₃H₁₆N₂: 200.1313, Gefunden: 201.1410 [M+H].

1-(3-Methoxyphenyl)-1*H*-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde ***p*-OMeppz** nach der Chromatographie (Dichlormethan/Ethylacetat 95 %: 5 %) in einer Ausbeute von 88.6 % (7.71 g, 44.3 mmol) als weißer Feststoff erhalten.



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.51 (d, ³J_{HH}=2.51 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.75 (d, ³J_{HH}=1.66 Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.46-7.45 (m, 1H, C₍₈₎H), 7.45-7.43 (m, 1H, C₍₁₀₎H), 7.37 (pt, ³J_{HH}=9.39 Hz, ⁴J_{HH}=8.25 Hz, 1H, C₍₉₎H), 6.86 (ddd, ³J_{HH}=8.29 Hz, ⁴J_{HH}=2.47 Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.52 (dd, ³J_{HH}=2.67 Hz, ⁴J_{HH}=1.94 Hz, 1H, C₍₂₎H), 3.80 (s, 3H, C₍₇₎H).

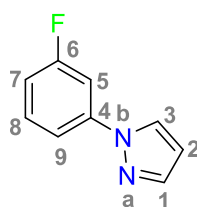
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 160.1 (C_{q(6)}), 140.8 (C_{q(4)}), 140.8 (C₍₁₎), 130.3 (C₍₉₎), 127.9 (C₍₃₎), 111.7 (C₍₆₎), 110.4 (C₍₁₀₎), 107.7 (C₍₂₎), 104.2 (C₍₈₎), 55.4 (C₍₇₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 302.5 (N_(a)), 219.7 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₀H₁₀N₂O: 174.0703, Gefunden: 175.0870 [M+H⁺].

1-(3-Fluormethylphenyl)-1*H*-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde **p-Fppz** nach der Chromatographie (Hexan/Ethylacetat: 50 %: 50 %) in einer Ausbeute von 40.2 % (2.91 g, 18.09 mmol) als weißer Feststoff erhalten.



p-Fppz

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.53 (d, ³J_{HH}=2.56 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.76 (d, ³J_{HH}=1.99 Hz, 1H, C₍₁₎H), 7.74 (pt, ³J_{HH}=2.90 Hz, ⁴J_{HH}=2.66 Hz, 1H, C₍₇₎H), 7.75-7.72 (m, 1H, C₍₉₎H), 7.50-7.45 (m, 1H, C₍₈₎H), 7.08 (ddd, ³J_{HH}=9.87 Hz, ⁴J_{HH}=2.21 Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.53 (dd, ³J_{HH}=2.73 Hz, 1H, C₍₂₎H).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 162.6 (d, ¹J_{CF}=243.51 Hz C_{q(6)}), 141.3 (C₍₁₎), 141.2 (d, ³J_{CF}=11.34 Hz C_{q(4)}), 131.1 (d, ³J_{CF}=9.42 Hz, C₍₈₎), 128.0 (C₍₃₎), 113.0 (d, ⁴J_{CF}=2.82 Hz, C₍₉₎), 112.5 (d, ²J_{CF}=20.81 Hz, C₍₅₎), 108.1 (C₍₂₎), 105.6 (d, ²J_{CF}=26.54 Hz, C₍₇₎).

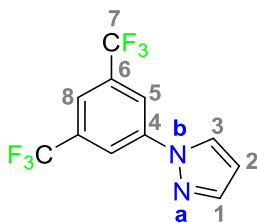
¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 301.9 (N_(a)), 218.4 (N_(b)).

¹⁹F-NMR (659.02 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = -111.3 (s, F).

MS-ESI-pos (m/z(%))(MeCN): Berechnet für C₉H₇N₂F: 162.0593, Gefunden: 163.0668 [M+H].

1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-1*H*-pyrazol

Nach der generellen Vorschrift für bidentate Liganden wurde **(CF₃)₂ppz** nach der Chromatographie (Hexan/Ethylacetat 95 %: 5 %) in einer Ausbeute von 49.0 % (6.16 g, 22.05 mmol) als weißer Feststoff erhalten.



(CF₃)₂ppz

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 8.8 (d, ⁴J_{HH}=2.71 Hz, 1H, C₍₃₎H), 8.5 (s, 2H, C₍₅₎H), 7.9 (s, 1H, C₍₈₎H), 7.8 (d, ⁴J_{HH}=1.78 Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.6 (dd, ³J_{HH}=2.85 Hz, 1H, C₍₂₎H).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm) = 142.5 (C₍₁₎), 140.9 (C_{q(4)}), 131.6 (q, ²J=65.46 Hz, C_{q(6)}), 128.9 (C₍₃₎), 122.9 (q, ¹J=570.15 Hz, C_{q(7)}), 119.0 (q, ³J=11.51 Hz, C₍₈₎), 118.5 (q, ³J=9.71 Hz, C₍₅₎), 109.2 (C₍₂₎).

^{15}N -NMR (70.96 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm)= 301.2 ($\text{N}_{(\text{a})}$), 215.2 ($\text{N}_{(\text{b})}$).

^{19}F -NMR (659.02 MHz, 30 °C, DMSO): δ (ppm)= -61.5 (s, 6F).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{F}_6$: 280.0435, Gefunden: 281.0502 [$\text{M}+\text{H}^+$].

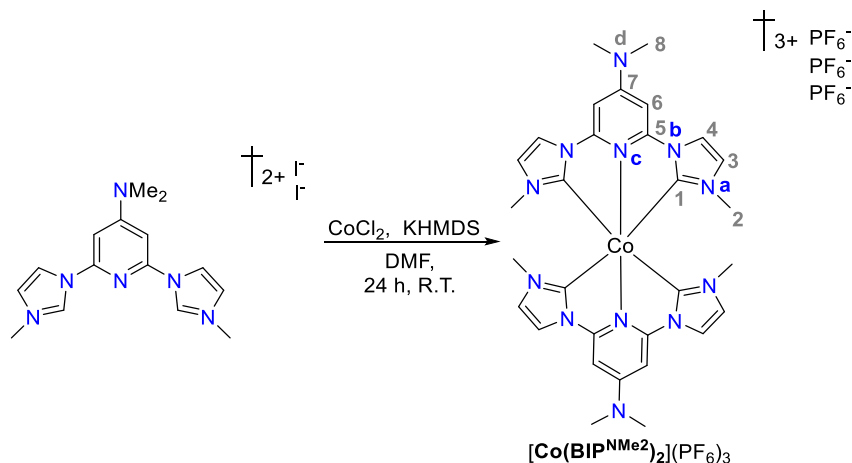
9.4.2 Komplex Synthese

Synthese des tridentaten Komplexes

Synthese von Bis(3,3'-(4-(dimethylamino)pyridin-2,6-diyl)bis(1-methylimidazol-3-ium))kobalt(III)

In einer Ar-Schutzatmosphäre wird der Ligand **BIP^{NMe₂}** (1 eq, 0.6 mmol) in trockenem DMF vorgelegt. Anschließend wird Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (KHMDs) (1.5 eq, 0.90 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von CoCl₂ (0.5 eq, 0.3 mmol) wird nochmals 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch unter Rühren der Atmosphäre ausgesetzt und mit Wasser (ca. 1 ml) gequencht. Die Lösung wird nach 1 h filtriert und mit dem Filtrat wird mithilfe einer wässrigen, gesättigten KPF₆-Lösung ein Anionenaustausch durchgeführt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert wird.

Der Komplex wird als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 25.5 % (0.16 g, 0.15 mmol) isoliert.



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.03 (d, ³J_{HH}=2.11 Hz, 4H, C₍₄₎H), 7.15 (d, ³J_{HH}=2.05 Hz, 4H, C₍₃₎H), 7.06 (s, 4H, C₍₆₎H), 3.31 (s, 12H, C₍₈₎H), 2.85 (s, 12H, C₍₂₎H).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 174.1 (C₍₁₎), 161.1 (C₍₇₎), 151.5 (C₍₅₎), 128.9 (C₍₃₎H), 118.6 (C₍₄₎H), 93.5 (C₍₆₎H), 41.5 (C₍₈₎H₂), 36.1 (C₍₂₎H₂).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 202.7 (N_(b)), 185.5 (N_(a)), 139.3 (N_(c)), 87.2 (N_(d)).

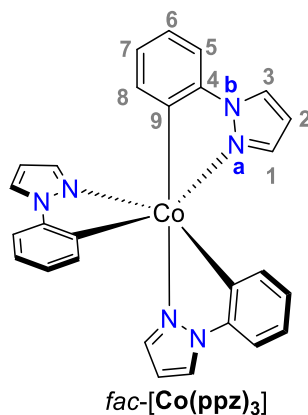
ESI-MS (m/z): Berechnet für C₃₀H₃₆N₁₂Co: 623.2518, Gefunden: 207.7505 [M³⁺].

Generelle Vorschrift für bidentate Komplexe

In einer Ar-Schutzatmosphäre wird der jeweilige Ligand (3.2 eq) in trockenem THF vorgelegt und es wird eine 0.9 M Ethylmagnesiumbromid Lösung (5 eq) zugegeben. Gleichzeitig wird in einem anderen Kolben Kobalt(II)chlorid (1.5 eq) in THF vorgelegt. Beide Schlenkkolben werden 2 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss werden die Reaktionsgemische auf -78 °C runtergeköhlt. Die Lösungen werden zueinander gegeben und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Ammoniumchlorid (2x 300 mL) gewaschen und mit Dichlormethan (4x 300 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und die konzentrierte Lösung wird über eine Kieselgelsäule mit dem Laufmittel Dichlormethan aufgereinigt.

Tris(1-(phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (1)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 10.5 % (0.077 g, 0.16 mmol).



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm) = 8.31 (dd, ³J_{HH}=2.62 Hz, ⁴J_{HH}=0.63 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.28 (dd, ³J_{HH}=7.90 Hz, ⁴J_{HH}=1.19 Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.96-6.92 (m, 1H, C₍₆₎H), 6.86 (dd, ³J_{HH}=2.10 Hz, ⁴J_{HH}=0.63 Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.74 (ddd, ³J_{HH}=7.33 Hz, ⁴J_{HH}=1.05 Hz, 1H, C₍₇₎H), 6.49 (dd, ³J_{HH}=7.52 Hz, ⁴J_{HH}=1.13 Hz, 1H, C₍₈₎H), 6.47 (dd, ³J_{HH}=2.37 Hz, ⁴J_{HH}=2.13 Hz, 1H, C₍₂₎H).

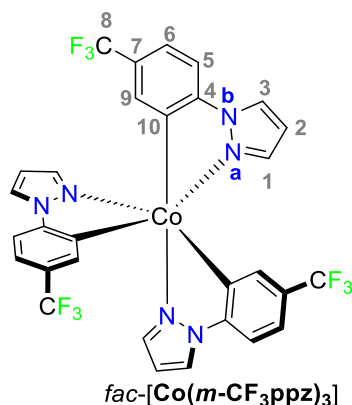
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm) = 164.2 (C_{q(9)}), 145.4 (C_{q(4)}), 140.6 (C₍₈₎), 138.8 (C₍₁₎), 126.5 (C₍₃₎), 125.8 (C₍₇₎), 123.0 (C₍₆₎), 111.5 (C₍₅₎), 109.4 (C₍₂₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm) = 260.8 (N_(a)), 235.7 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₂₇H₂₁N₆: 488.1160, Gefunden: 488.1156 [M].

Tris(1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (2)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 6.3 % (0.065 g, 0.094 mmol).



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm) = 8.43 (d, ³J_{HH}=2.85 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.47 (d, ³J_{HH}=8.32 Hz, 1H, C₍₅₎H), 7.33 (dd, ³J_{HH}=8.26 Hz, ⁴J_{HH}=1.58 Hz, 1H, C₍₆₎H), 6.96 (d, ³J_{HH}=2.11 Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.67 (d, ⁴J_{HH}=1.47 Hz, 1H, C₍₉₎H), 6.56 (dd, ³J_{HH}=2.41 Hz, ⁴J_{HH}=1.30 Hz, 1H, C₍₂₎H).

^{13}C -NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 163.80 ($\text{C}_{\text{q}(10)}$), 148.2 ($\text{C}_{\text{q}(4)}$), 140.3 ($\text{C}_{(1)}$), 135.9 (q, $^3J=8.24$ Hz, $\text{C}_{(9)}$), 127.0 (q, $^2J=61.92$ Hz, $\text{C}_{\text{q}(7)}$), 125.8 (q, $^1J=556.60$ Hz, $\text{C}_{\text{q}(8)}$), 121.2 (q, $^3J=8.92$ Hz, $\text{C}_{(6)}$), 111.9 ($\text{C}_{(5)}$), 110.4 ($\text{C}_{(2)}$).

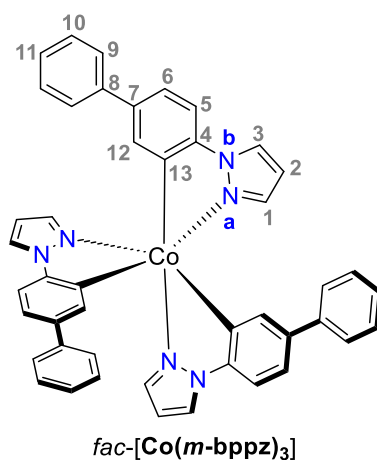
^{15}N -NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 256.9 ($\text{N}_{(\text{a})}$), 232.5 ($\text{N}_{(\text{b})}$).

^{19}F -NMR (659.02 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= -62.4 (s, 3F).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{F}_9\text{Co}$: 692.0781, Gefunden: 692.0780 [M].

Tris(1-(4-(phenyl)phenyl)pyrazolato- N,C^2)kobalt(III) (3)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 14.9 % (0.16 g, 0.22 mmol).



^1H -NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.36 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.70$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=0.61$ Hz, 1H, $\text{C}_{(3)}\text{H}$), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.07$ Hz, 1H, $\text{C}_{(5)}\text{H}$), 7.35-7.32 (m, 2H, $\text{C}_{(6)}\text{H}$), 7.28-7.25 (m, 2H, $\text{C}_{(9)}\text{H}$), 7.22-7.18 (m, 2H, $\text{C}_{(10)}\text{H}$), 6.96 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.18$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=0.41$ Hz, 1H, $\text{C}_{(1)}\text{H}$), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.06$ Hz, 1H, $\text{C}_{(11)}\text{H}$), 6.53 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.64$ Hz, 1H, $\text{C}_{(2)}\text{H}$).

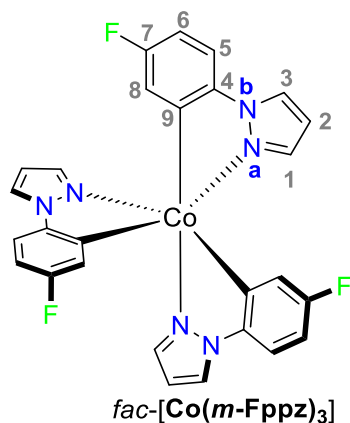
^{13}C -NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 164. ($\text{C}_{\text{q}(13)}$), 145.2 ($\text{C}_{\text{q}(4)}$), 143.2 ($\text{C}_{\text{q}(7)}$), 139.2 ($\text{C}_{(1)}$), 139.2 ($\text{C}_{(11)}$), 138.5 ($\text{C}_{\text{q}(8)}$), 129.6 ($\text{C}_{(6)}$), 127.6 ($\text{C}_{(9)}$), 127.6 ($\text{C}_{(6)}$), 126.9 ($\text{C}_{(3)}$), 122.2 ($\text{C}_{(10)}$), 111.9 ($\text{C}_{(5)}$), 109.6 ($\text{C}_{(2)}$).

^{15}N -NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 259.5 ($\text{N}_{(\text{a})}$), 234.4 ($\text{N}_{(\text{b})}$).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{Co}$: 716.2099, Gefunden: 716.2099 [M].

Tris(1-(4-(Fluor)phenyl)pyrazolato- N,C^2)kobalt(III) (4)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 4.6 % (0.038 g, 0.070 mmol).



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)=8.30 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.37$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.32 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.34$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=4.58$ Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.86 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.18$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.70 (ddd, $^3J_{\text{HH}}=8.43$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=3.01$ Hz, 1H, C₍₆₎H), 6.48 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.69$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.22$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 6.10 (dd, $^4J_{\text{HH}}=3.15$ Hz, 1H, C₍₈₎H).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 161.7 (C_{q(9)}), 160.8 (C_{q(7)}), 141.8 (C_{q(4)}), 139.2 (C₍₁₎), 127.1 (C₍₃₎), 125.3 (d, $^2J=19.5$ Hz, C₍₈₎), 112.6 (d, $^3J=8.3$ Hz, C₍₅₎), 109.8 (q, $^2J=24.5$ Hz, C₍₆₎), 109.6 (C₍₂₎).

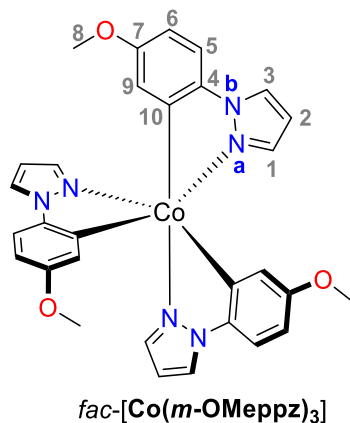
¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm) = 256.3 (N_(a)), 233.1 (N_(b)).

¹⁹F-NMR (659.02 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= -119.2 (m, 1F).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₂₇H₁₈N₆F₃Co: 542.0877, Gefunden: 542.0873 [M].

Tris(1-(4-(Methoxy)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (**5**)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 4.6 % (0.04 g, 0.069 mmol).



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.64$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.55$ Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.81 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.29$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.49 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.54$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.96$ Hz, 1H, C₍₆₎H), 6.42 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.87$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.11$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 5.99 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.96$ Hz, 1H, C₍₉₎H), 3.56 (s, 3H, C₍₈₎H).

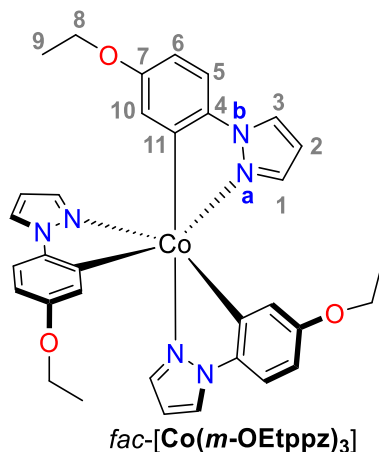
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 166.6 (C_{q(10)}), 157.8 (C_{q(7)}), 139.9 (C_{q(4)}), 138.4 (C₍₂₎), 126.2 (C₍₉₎), 125.9 (C₍₃₎), 111.6 (C₍₅₎), 108.9 (C₍₆₎), 106.8 (C₍₁₎), 55.6 (C₍₈₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 258.2 (N_(a)), 235.1 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₃₀H₂₇N₆O₃Co: 578.1477, Gefunden: 578.1479 [M].

Tris(1-(4-(Ethoxy)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (6)

Das Produkt wurde nach der Methode A als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 5.0 % (0.046 g, 0.075 mmol).



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.21 (d, ³J_{HH}=2.82 Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.21 (d, ³J_{HH}=8.80 Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.80 (d, ³J_{HH}=1.95 Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.47 (dd, ³J_{HH}=8.55 Hz, ⁴J_{HH}=2.82 Hz, 1H, C₍₆₎H), 6.42 (dd, ³J_{HH}=2.69 Hz, ³J_{HH}=2.38 Hz, 1H, C₍₂₎H), 5.98 (d, ⁴J_{HH}=2.67 Hz, 1H, C₍₁₀₎H), 3.86-3.77 (m, 1H, C₍₈₎H), 1.23 (t, ³J_{HH}=7.11 Hz, 1H, C₍₉₎H).

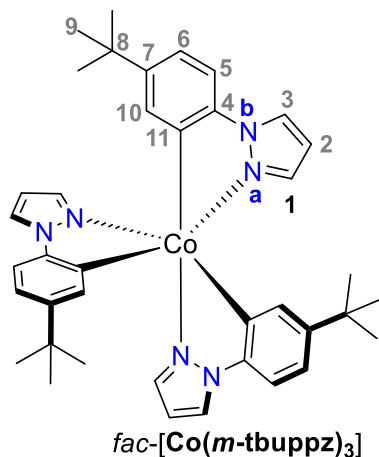
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 167.0 (C_{q(11)}), 156.8 (C_{q(4)}), 139.6 (C_{q(7)}), 138.3 (C₍₁₎), 126.8 (C₍₁₀₎), 125.8 (C₍₃₎), 111.7 (C₍₅₎), 109.0 (C₍₂₎), 107.2 (C₍₆₎), 63.7 (C₍₈₎), 15.1 (C₍₉₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 258.8 (N_(a)), 235.7 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₃₃H₃₃N₆O₃Co: 620.1946, Gefunden: 620.1942 [M].

Tris(1-(4-(Tertbutyl)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (7)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 8.3 % (0.082 g, 0.13 mmol).



¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.11 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.45$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=4.80$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.18$ Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.79 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.35$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.20$ Hz, 1H, C₍₆₎H), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}}=1.43$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.53 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.91$ Hz, 1H, C₍₁₀₎H), 6.31 (d, $^3J_{\text{HH}}=4.95$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 0.93 (s, 9H, C₍₉₎H).

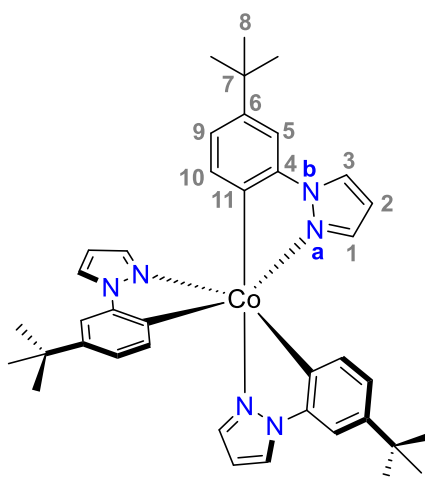
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 162.3 (C_{q(11)}), 148.24 (C_{q(4)}), 143.6 (C_{q(7)}), 138.4 (C₍₁₎), 138.1 (C₍₁₀₎), 126.0 (C₍₃₎), 119.5 (C₍₆₎), 110.5 (C₍₅₎), 109.0 (C₍₂₎), 35.2 (C₍₈₎), 31.9 (C₍₉₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 261.1 (N_(a)), 236.9 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₃₉H₄₅N₆Co: 656.3038, Gefunden: 656.3038 [M].

Tris(1-(3-(tertbutylphenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (**8**)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 1.4 % (0.013 g, 0.020 mmol).



***fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃]**

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.35 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.73$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.10$ Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.83-6.82 (m, 1H, C₍₁₎H), 6.81 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.10$ Hz, 1H, C₍₉₎H), 6.46 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.92$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.25$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 6.41 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.10$ Hz, 1H, C₍₁₀₎H), 1.29 (s, 1H, C₍₈₎H).

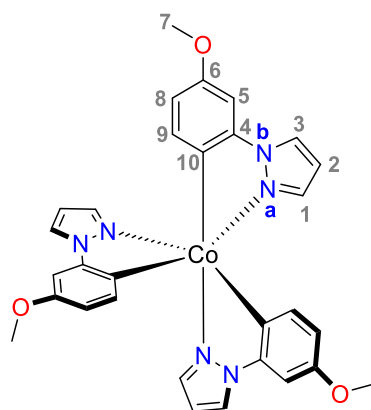
¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 159.4 (C_{q(11)}), 146.3 (C_{q(4)}), 145.3 (C_{q(6)}), 140.2 (C₍₁₀₎), 138.6 (C₍₁₎), 126.3 (C₍₃₎), 123.0 (C₍₉₎), 109.0 (C₍₂₎), 108.9 (C₍₅₎), 34.9 (C₍₇₎), 31.9 (C₍₆₎).

¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 261.2 (N_(a)), 236.7 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₃₉H₄₅N₆Co: 656.3038, Gefunden: 656.3043 [M].

Tris(1-(3-(Methoxy)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (**9**)

***Fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃]** wurde nach der nach der generellen Vorschrift durchgeführt. Anstelle von Ethylmagnesiumbromid wurde 3 M Isopropylmagnesiumbromid-Lösung (5 eq, 5 mmol) eingesetzt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 0.5 % (0.0045 g, 0.0077 mmol).

*fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃]

¹H-NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.32 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.63$ Hz, 1H, C₍₃₎H), 6.97 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.45$ Hz, 1H, C₍₅₎H), 6.86 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.76$ Hz, 1H, C₍₁₎H), 6.46 (t, $^4J_{\text{HH}}=2.60$ Hz, 1H, C₍₂₎H), 6.45 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.47$ Hz, 1H, C₍₈₎H), 6.32 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.27$ Hz, 1H, C₍₉₎H), 3.74 (s, 3H, C₍₇₎H).

¹³C-NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 157.6 (C₍₆₎), 145.1 (C₍₄₎), 140.4 (C₍₉₎), 138.9 (C₍₁₎), 126.6 (C₍₃₎), 112.1 (C₍₈₎), 109.2 (C₍₂₎), 98.9 (C₍₅₎), 56.0 (C₍₇₎).

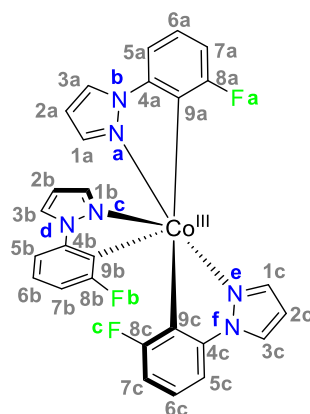
¹⁵N-NMR (70.96 MHz, 30°C, MeCN): δ (ppm)= 262.0 (N_(a)), 235.5 (N_(b)).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₃₀H₂₇N₆O₃Co: 578.1477, Gefunden: 578.1478 [M].

Tris(1-(3-(Fluor)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III)) (10)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 51.6 % (0.42 g, 0.77 mmol).

Der Komplex konnte nach einem 90°-Puls, gefolgt von einer kurzen Recycle-Delay, nicht vollständig charakterisiert werden, da dieser Ansatz darauf abzielte, das quaternäre C₉-Atom zu erzeugen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist jedoch zu gering, und die Signale relaxieren sich zu schnell. Die Literatur legt nahe, dass die C₉-Atome höchstwahrscheinlich im Bereich von 160 ppm zu finden sind.^[146]

*mer*-[Co(*o*-Fppz)₃]

¹H-NMR (700.38 MHz, 30°C, MeCN): δ (ppm)= 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.82$ Hz, 1 H, C_(3a)H), 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.93$ Hz, 1 H, C_(3b)H), 8.12 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.89$ Hz, 1 H, C_(3c)H), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.62$ Hz, 1 H, C_(5c)H), 7.28 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.76$ Hz, 1 H, C_(5a)H), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}}=1.73$ Hz, 1 H, C_(1a)H), 7.19-7.16 (m, 1H, C_(6c)H), 7.15-7.11 (m, 1H, C_(6a)H), 7.10

(d, $^3J_{\text{HH}}=7.59$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(5\text{b})}\text{H}$), 6.93-6.89 (m, 1H, $\text{C}_{(6\text{b})}\text{H}$), 6.68 (d, $^3J_{\text{HH}}=1.92$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(1\text{b})}\text{H}$), 6.66 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.31$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=7.42$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(7\text{c})}\text{H}$), 6.60 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.78$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.20$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(7\text{a})}\text{H}$), 6.53 (dd, $^3J_{\text{HH}}=6.60$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.28$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(2\text{a})}\text{H}$), 6.34 (dd, $^3J_{\text{HH}}=9.97$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=8.71$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(7\text{b})}\text{H}$), 6.16 (dd, $^3J_{\text{HH}}=5.82$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.67$ Hz, 2 H, $\text{C}_{(2\text{b,c})}\text{H}$), 5.94 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.29$ Hz, 1 H, $\text{C}_{(1\text{c})}\text{H}$).

^{13}C -NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 174.0 ($\text{C}_{\text{q}(8\text{c})}$), 173.3 ($\text{C}_{\text{q}(8\text{a})}$), 172.7 ($\text{C}_{\text{q}(8\text{b})}$), 148.7 ($\text{C}_{\text{q}(4\text{c})}$), 147.66 (d, $^3J=22.95$ Hz, $\text{C}_{\text{q}(4\text{a})}$), 146.0 (d, $^3J=19.25$ Hz, $\text{C}_{\text{q}(4\text{b})}$), 143.5 ($\text{C}_{(1\text{b})}$), 142.1 ($\text{C}_{(1\text{a})}$), 138.8 ($\text{C}_{(1\text{c})}$), 129.0 ($\text{C}_{(3\text{a})}$), 127.8 ($\text{C}_{(3\text{b})}$), 127.1 (d, $^3J=8.22$ Hz, $\text{C}_{(6\text{c})}$), 126.4 (d, $^3J=8.22$ Hz, $\text{C}_{(6\text{a})}$), 126.3 ($\text{C}_{(3\text{c})}$), 124.0 (d, $^3J=8.63$ Hz, $\text{C}_{(6\text{b})}$), 113.5 (d, $^2J=33.64$ Hz, $\text{C}_{(7\text{c})}$), 113.2 (d, $^2J=31.27$ Hz, $\text{C}_{(7\text{a})}$), 112.1 (d, $^2J=30.19$ Hz, $\text{C}_{(7\text{b})}$), 110.4 ($\text{C}_{(2\text{a})}$), 109.4 (d, $^4J=2.63$ Hz, $\text{C}_{(5\text{c})}$), 109.3 ($\text{C}_{(2\text{b,c})}$), 109.1 ($\text{C}_{(2\text{b,c})}$), 108.3 (d, $^4J=2.64$ Hz, $\text{C}_{(5\text{a})}$), 107.5 (d, $^4J=2.63$ Hz, $\text{C}_{(5\text{b})}$).

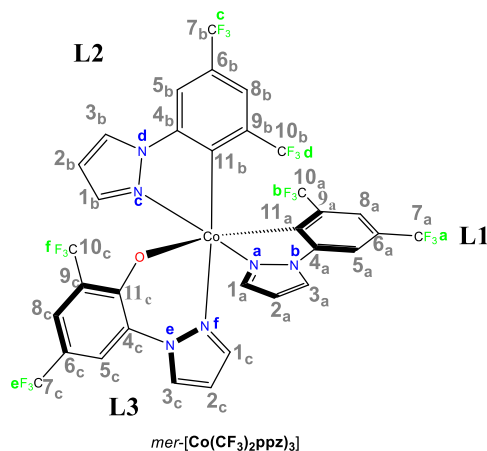
^{15}N -NMR (70.96 MHz, 30°C, MeCN): δ (ppm)= 250.5 ($\text{N}_{(a)}$), 239.9 ($\text{N}_{(c)}$), 238.7 ($\text{N}_{(b)}$), 236.4 ($\text{N}_{(e)}$), 225.44 ($\text{N}_{(f)}$), 220.6 ($\text{N}_{(d)}$).

^{19}F -NMR (659.02 MHz, MeCN): δ (ppm)= -96.5 (s, 1 $\text{F}_{(c)}$), -108.8 (s, 1 $\text{F}_{(a)}$), -111.8 (s, 1 $\text{F}_{(b)}$).

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{F}_3\text{Co}$: 542.0877, Gefunden: 542.0879 [M].

Tris(1-(3,5-(Trifluormethyl)phenyl)pyrazolato-*N,C*²)kobalt(III) (11)

Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert mit einer Ausbeute von 17.1 % (0.23 g, 17.10 mmol).



^1H -NMR (700.38 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 8.54 (d, $^3J_{\text{HH}}=3.29$ Hz, 1H, $\text{C}_{(3\text{a})}\text{H}$), 8.44 (d, $^3J_{\text{HH}}=3.27$ Hz, 1H, $\text{C}_{(3\text{b})}\text{H}$), 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}}=3.24$ Hz, 1H, $\text{C}_{(3\text{c})}\text{H}$), 8.03 (s, 1H, $\text{C}_{(5\text{a})}\text{H}$), 7.91 (s, 1H, $\text{C}_{(5\text{b})}\text{H}$), 7.73 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.97$ Hz, 1H, $\text{C}_{(5\text{c})}\text{H}$), 7.65 (s, 1H, $\text{C}_{(8\text{a})}\text{H}$), 7.60 (s, 1H, $\text{C}_{(8\text{b})}\text{H}$), 7.48 (s, 1H, $\text{C}_{(8\text{c})}\text{H}$), 7.36 (s, 1H, $\text{C}_{(1\text{a})}\text{H}$), 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}}=2.25$ Hz, 1H, $\text{C}_{(1\text{c})}\text{H}$), 6.65 (s, 1H, $\text{C}_{(1\text{b})}\text{H}$), 6.48 (dd, $^3J_{\text{HH}}=3.15$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.25$ Hz, 1H, $\text{C}_{(2\text{c})}\text{H}$), 6.41 (dd, $^3J_{\text{HH}}=3.13$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.21$ Hz, 1H, $\text{C}_{(2\text{a})}\text{H}$), 6.18 (dd, $^3J_{\text{HH}}=3.04$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.64$ Hz, 1H, $\text{C}_{(2\text{b})}\text{H}$).

^{13}C -NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 161.77 ($\text{C}_{\text{q}(11\text{c})}$), 149.9 ($\text{C}_{\text{q}(11\text{b})}$), 149.3 ($\text{C}_{\text{q}(11\text{a}, 4\text{a})}$), 148.5 ($\text{C}_{\text{q}(4\text{b})}$), 146.1 ($\text{C}_{(1\text{b})}$), 145.3 ($\text{C}_{(1\text{c})}$), 141.4 ($\text{C}_{\text{q}(9\text{a})}$), 144.6 ($\text{C}_{(1\text{a})}$), 143.3 ($\text{C}_{\text{q}(9\text{b})}$), 134.2 ($\text{C}_{(3\text{c})}$), 130.0 ($\text{C}_{(3\text{a})}$), 129.9 ($\text{C}_{(3\text{b})}$), 129.5 ($\text{C}_{\text{q}(4\text{c})}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{q}(6\text{b})}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{q}(6\text{a})}$), 125.6 ($\text{C}_{\text{q}(10\text{c})}$), 125.13 ($\text{C}_{\text{q}(7\text{a})}$), 125.09 ($\text{C}_{\text{q}(7\text{b})}$), 125.05 ($\text{C}_{\text{q}(7\text{c})}$), 124.4 ($\text{C}_{\text{q}(6\text{c})}$), 124.3 ($\text{C}_{\text{q}(10\text{a})}$), 124.2 ($\text{C}_{\text{q}(10\text{b})}$), 124.1 ($\text{C}_{(8\text{c})}$), 122.6 ($\text{C}_{(5\text{c})}$), 120.6 ($\text{C}_{(8\text{a})}$), 120.2 ($\text{C}_{(8\text{b})}$), 114.0 ($\text{C}_{\text{q}(9\text{c})}$), 111.8 ($\text{C}_{(5\text{a})}$), 111.5 ($\text{C}_{(5\text{b})}$), 110.6 ($\text{C}_{(2\text{a})}$), 109.9 ($\text{C}_{(2\text{c})}$), 109.5 ($\text{C}_{(2\text{b})}$).

^{15}N -NMR (70.96 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 236.3 ($\text{N}_{(\text{f})}$), 233.3 ($\text{N}_{(\text{d})}$), 231.3 ($\text{N}_{(\text{b})}$), 214.2 ($\text{N}_{(\text{a})}$), 213.8 ($\text{N}_{(\text{e})}$), 212.8 ($\text{N}_{(\text{c})}$).

^{19}F -NMR (659.02 MHz, MeCN): δ (ppm)= -63.9 (s, 3 $\text{F}_{(\text{e})}$), -63.0 (s, 3 $\text{F}_{(\text{c})}$), -62.9 (s, 3 $\text{F}_{(\text{a})}$), -61.2 (s, 3 $\text{F}_{(\text{f})}$), -60.9 (s, 3 $\text{F}_{(\text{d})}$), -60.1 (s, 3 $\text{F}_{(\text{b})}$).

Für den Komplex *mer*-[Co(CF₃)₂ppz]₃ zeigten die ESI-Spektren die Abstraktion eines Liganden.

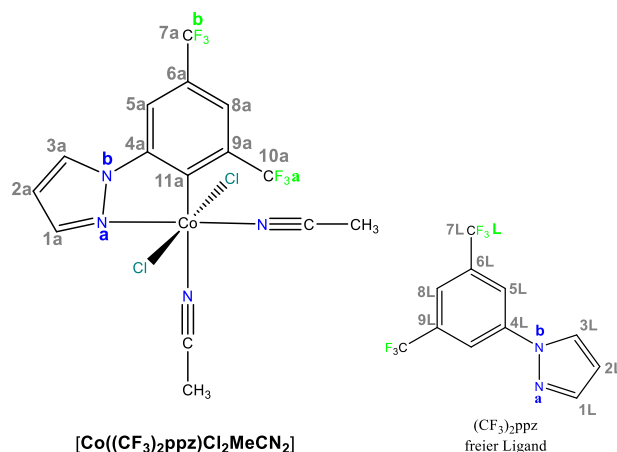
MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₃₃H₁₅N₆F₁₈OCo: 912.0352, Gefunden: 617.0045 [M- ppz(CF₃)₂].

Untersuchung der Ligandenabspaltung und Insertion von *mer*-[Co(CF₃)₂ppz]₃

Diacetonitrildichlorido(3,5-(Trifluormethyl)phenyl)pyrazolato-*N,C'*kobalt(III) (**12**)

mer-[Co(CF₃)₂ppz]₃ (0.008 mmol, 7.3 mg) wird in MeCN (2 ml) gelöst. Es werden 3.4 μl (37 %) HCl-Lösung hinzugegeben und die Reaktionslösung wird bei 40 °C für 12 h erhitzt. Es wird eine grüne Lösung erhalten.

Für die generelle Charakterisierung wurde der Komplex in CD₃CN hergestellt und anschließend untersucht.



^1H -NMR (700.38 MHz, 30°C, MeCN): δ (ppm)= 8.46 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.87$ Hz, 1 H, C_(3a)H), 8.34 (d, $^4J_{\text{HH}}=2.64$ Hz, 2 H, C_(3L)H), 8.33 (s, 2 H, C_(5L)H), 8.16 (s, 1 H, C_(5a)H), 7.91 (s, 1 H, C_(8L)H), 7.88 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.92$ Hz, 1 H, C_(1a)H), 7.81 (s, 1 H, C_(1L)H), 7.79 (d, $^4J_{\text{HH}}=1.94$ Hz, 1 H, C_(8a)H), 6.67 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.72$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=2.35$ Hz, 1 H, C_(2a)H), 6.59 (dd, $^3J_{\text{HH}}=2.49$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.88$ Hz, 1 H, C_(2L)H).

^{13}C -NMR (176.11 MHz, 30 °C, MeCN): δ (ppm)= 152.3 (C_{q(11a)}), 147.5 (C_{q(4a)}), 143.6 (C_(1L)), 142.1 (C_{q(4L)}), 141.1 (C_(1a)), 133.4 (C_{q(6L)}), 130.13 (C_(3a)), 129.4 (C_(3L)), 124.7 (C_{q(7a)}), 124.3 (C_{q(7L)}), 124.2 (C_{q(10a)}), 122.8 (C_(8a)), 121.6 (C_{q(6a)}), 120.5 (C_(5a)), 120.50 (C_(8L)), 120.4 (C_{q(9a)}), 120.05 (C_(5L)), 110.0 (C_(2L)), 108.9 (C_(2a)).

^{15}N -NMR (70.96 MHz, 30°C, MeCN): δ (ppm)= 298.9 ($\text{N}_{(\text{aL})}$), 278.6 ($\text{N}_{(\text{a})}$), 214.6 ($\text{N}_{(\text{b})}$, $\text{N}_{(\text{bL})}$)

^{19}F -NMR (659.02 MHz, MeCN): δ (ppm)= -63.5 (s, 3 $\text{F}_{(\text{a})}$), -63.4 (s, 6 $\text{F}_{(\text{L})}$), -62.2 (s, 3 $\text{F}_{(\text{b})}$).

Bei der ESI-Messung wurde der Komplex mit zwei Liganden am Metallzentrum detektiert, was darauf hindeutet, dass während des Ionisierungsprozesses eine erneute Koordination stattfindet.

MS-ESI-pos (m/z): Berechnet für C₁₅H₁₁N₄F₆Cl₂Co: 489.9597, Gefunden: 632.9994 [M+(CF₃)₂ppz].

10 Literatur

- [1] Bert Brunekreef, Stephen T Holgate, *The Lancet* **2002**, 1233.
- [2] William L. Heward and Paul Chance, Co-Editors, *Behav. Anal.* **2010**, 145.
- [3] A. Hinzmann, T. Mölg, M. Braun, N. J. Cullen, D. R. Hardy, G. Kaser, R. Prinz, *Environ. Res.: Climate* **2024**, 3, 11003.
- [4] H. Lee, José Romero et al., *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), **2023**.
- [5] Rebecca Lindsey, "Climate Change: Global Sea Level", zu finden unter <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-sea-level>, **2022**.
- [6] S. R. Loarie, P. B. Duffy, H. Hamilton, G. P. Asner, C. B. Field, D. D. Ackerly, *Nature* **2009**, 462, 1052.
- [7] G. Allegretti, M. A. Montoya, E. Talamini, *Elsevier* **2024**, 1.
- [8] K. Bruland, *The Cambridge Economic History of Modern Britain*, Cambridge University Press, **2008**.
- [9] NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS), "Global Temperature", zu finden unter <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/?intent=121>.
- [10] WHO, IEA, IRENA, UNSD, World Bank, *Tracking SDG7-The Energy Report Progress Report*, World Bank, Washington DC, **2024**.
- [11] A. Alimetov, "Worldometer. Current World Population", zu finden unter <https://www.worldometers.info/world-population/>, **2024**.
- [12] O. Adediji, O. Reuben, O. Olatoye, *GEP* **2014**, 114.
- [13] K. Mazloomi, C. Gomes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 3024.
- [14] T. Abbasi, S. A. Abbasi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, 15, 3034.
- [15] F. Dawood, M. Anda, G. M. Shafiullah, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 3847.
- [16] a) M. Peukert, R. Diercks, F. O. Fischer, T. Rappuhn, J. Stachel, B. Albert, G. Romanowski, *Von Kohlehalden und Wasserstoff. Energiespeicher-zentrale Elemente der Energieversorgung*, Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, Frankfurt am Main, **2011**; b) C. B. B. Farias, R. C. S. Barreiros, M. F. Da Silva, A. A. Casazza, A. Converti, L. A. Sarubbo, *Energies* **2022**, 15, 311.
- [17] M. M. Rampai, C. B. Mtshali, N. S. Seroka, L. Khotseng, *RSC Adv.* **2024**, 14, 6699.
- [18] P. Afanasev, A. Askarova, T. Alekhina, E. Popov, S. Markovic, A. Mukhametdinova, A. Cheremisin, E. Mukhina, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, 78, 805.
- [19] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 67, 597.
- [20] M. Kayfeci, A. Keçebaş, M. Bayat, *Solar Hydrogen Production*, Elsevier, **2019**.
- [21] "Fundament für grünen Wasserstoff aus OWL gelegt", zu finden unter <https://www.lichtenau.de/de/aktuelles/meldungen/Fundament-fuer-gruenen-Wasserstoff-aus-OWL-gelegt.php>, **2025**.
- [22] X. Li, L. Zhao, J. Yu, X. Liu, X. Zhang, H. Liu, W. Zhou, *Nano-Micro Lett.* **2020**, 12, 131.

- [23] M. El-Shafie, *Results Eng.* **2023**, *20*, 101426.
- [24] A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 410.
- [25] H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 7.
- [26] W. T. Eckenhoff, R. Eisenberg, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13004.
- [27] S. Takenaka, *J. Catal.* **2003**, *217*, 79.
- [28] a) E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 249; b) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 7238.
- [29] M. Wang, Y. Na, M. Gorlov, L. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458.
- [30] L. Kohler, K. L. Mulfort, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, *373*, 59.
- [31] H. Zhou, R. Yan, Di Zhang, T. Fan, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *22*, 9870.
- [32] T. P. Le, J. E. Rogers, L. A. Kelly, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6778.
- [33] F. Gärtner, S. Denurra, S. Losse, A. Neubauer, A. Boddien, A. Gopinathan, A. Spannenberg, H. Junge, S. Lochbrunner, M. Blug et al., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3220.
- [34] S. A. M. Wehlin, L. Troian-Gautier, A. B. Maurer, M. K. Brennaman, G. J. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 5430.
- [35] L. Fritsch, Y. Vukadinovic, M. Lang, R. Naumann, M.-S. Bertrams, A. Kruse, R. Schoch, P. Müller, A. Neuba, P. Dierks et al., *ChemPhotoChem* **2024**, *8*.
- [36] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.
- [37] a) J. Dinda, S. Liatard, J. Chauvin, D. Jouvenot, F. Loiseau, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3683; b) C. Wang, Y. Chen, W.-F. Fu, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14483.
- [38] a) P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7726; b) S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmüller, L. González, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981.
- [39] Y. Liu, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1477.
- [40] a) B. Weber, *Koordinationschemie. Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**; b) V. Balzani, S. Campagna, *Photochemistry and photophysics of coordination compounds I*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [41] a) D. Niels H., C. Giulio, Y. Alvin, B. Thomas R., S. Charles V., M. James K., *Science* **1997**, *275*, 54; b) J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484.
- [42] C. Förster, K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1057.
- [43] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [44] L. L. Jamula, A. M. Brown, D. Guo, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 15.
- [45] a) T. Reuter, A. Kruse, R. Schoch, S. Lochbrunner, M. Bauer, K. Heinze, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7541; b) K. Zhang, Z. Yao, S. Su, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, *Trans. Mat. Res. Soc.* **2014**, *7*.
- [46] O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6043.
- [47] C. Förster, M. Dorn, T. Reuter, S. Otto, G. Davarci, T. Reich, L. Carrella, E. Rentschler, K. Heinze, *Inorganics* **2018**, *6*, 86.
- [48] M. Darari, A. Francés-Monerris, B. Marekha, A. Doudouh, E. Wenger, A. Monari, S. Haacke, P. C. Gros, *Molecules* **2020**, *25*, 5991.

- [49] L. Lindh, T. Pascher, S. Persson, Y. Goriya, K. Wärnmark, J. Uhlig, P. Chábera, P. Persson, A. Yartsev, *J. Chem. Phys.* **2023**, *127*, 10210.
- [50] a) Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth et al., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6412; b) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522.
- [51] a) L. Liu, T. Duchanois, T. Etienne, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12550; b) T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2469.
- [52] I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13498.
- [53] I. M. Dixon, S. Khan, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, J.-L. Heully, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15898.
- [54] J. Steube, L. Burkhardt, A. Pöpcke, J. Moll, P. Zimmer, R. Schoch, C. Wölper, K. Heinze, S. Lochbrunner, M. Bauer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11826.
- [55] W. Leis, M. A. Argüello Cordero, S. Lochbrunner, H. Schubert, A. Berkefeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1169.
- [56] A. K. Pal, C. Li, G. S. Hanan, E. Zysman-Colman, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8159.
- [57] S. Kaufhold, N. W. Rosemann, P. Chábera, L. Lindh, I. Bolaño Losada, J. Uhlig, T. Pascher, D. Strand, K. Wärnmark, A. Yartsev et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1307.
- [58] N. Sinha, B. Pfund, C. Wegeberg, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9859.
- [59] N. Sinha, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4903.
- [60] P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576.
- [61] P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4952.
- [62] D. W. Wakerley, E. Reisner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5739; Mechanismus Katalysator H₂ Reduktion.
- [63] J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995.
- [64] A. Rodenberg, M. Oraziotti, B. Probst, C. Bachmann, R. Alberto, K. K. Baldrige, P. Hamm, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 646.
- [65] S. Sudheendran Swayamprabha, D. K. Dubey, Shahnawaz, R. A. K. Yadav, M. R. Nagar, A. Sharma, F.-C. Tung, J.-H. Jou, *Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes*, **2020**.
- [66] X. Ke, *Handbook of Optical Wireless Communication*, 1. Aufl., Springer Nature Singapore, Singapore, **2024**.
- [67] S. Nakamura, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7880.
- [68] T. Tsujimura, *OLED display fundamentals and applications*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2017**.
- [69] C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 49.
- [70] T. U. Kampen, *Low molecular weight organic semiconductors*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [71] T. Maindron, *OLED Microdisplays: Technology and Applications. OLED: Theory and Principles*, 1. Aufl., ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., London & Hoboken, **2014**.
- [72] P. Yaltseva, O. S. Wenger, *Science* **2023**, *382*, 153.
- [73] J. T. Yarranton, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12488.
- [74] R. J. Ortiz, R. Mondal, J. K. McCusker, D. E. Herbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**.

- [75] D. A. Hay, F. M. Adam, G. Bish, F. Calo, R. Dixon, M. J. Fray, J. Hitchin, P. Jones, M. Paradowski, G. C. Parsons et al., *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5728.
- [76] Y. Vukadinovic, L. Burkhardt, A. Pöpcke, A. Miletic, L. Fritsch, B. Altenburger, R. Schoch, A. Neuba, S. Lochbrunner, M. Bauer, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 8762.
- [77] P. Zimmer, L. Burkhardt, A. Friedrich, J. Steube, A. Neuba, R. Schepper, P. Müller, U. Flörke, M. Huber, S. Lochbrunner et al., *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 360.
- [78] Y. Vukadinovic, *N-heterocyclic carbene based iron and ruthenium photosensitizer with amine donors. A systematic study on spectroscopic differences*, Dissertation, Paderborn, **2020**.
- [79] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129.
- [80] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [81] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669.
- [82] H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2004, 695.
- [83] H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5607.
- [84] X. Ribas, I. Güell, *Pure Appl. Chem.* **2014**, 86, 345.
- [85] A. Tlili, M. Taillefer, *Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions. Ullmann Condensation Today: Arylation of Alcohols and Thiols with Aryl Halides*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2014**.
- [86] H. Corwin., L. A., T. R. W., *ACS* **1991**, 91, 165.
- [87] A. Marxer, M. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1988.
- [88] H. Dreves, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 145.
- [89] a) Erin K. Byrne/Klaus H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3887; b) R. R. Reinig, D. Mukherjee, Z. B. Weinstein, W. Xie, T. Albright, B. Baird, T. S. Gray, A. Ellern, G. J. Miller, A. H. Winter et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2486.
- [90] a) H. Dreves, *Z. Chem.* **1976**, 16, 493; b) Siegfried Herzog, *Z. Chem.* **1979**, 31.
- [91] A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, 84, 131.
- [92] a) K. Venkatesham, D. Chanti Babu, T. V. Bharadwaj, R. A. Bunce, C. B. Rao, Y. Venkateswarlu, *RSC Adv.* **2014**, 4, 51991; b) A. Solovyev, E. Lacôte, D. P. Curran, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 695.
- [93] C. Walling, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75.
- [94] a) L. S. Boulous, E. F. Ewies, A. F. M. Fahmy, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2013**, 188, 726; b) V. V. Grushin, *Organometallics* **2001**, 20, 3950.
- [95] L. Smolko, J. Černák, M. Dušek, *Monatsh. Chem.* **2019**, 150, 639.
- [96] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm* **2012**, 14, 751.
- [97] S. Arroliga-Rocha, D. Escudero, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12106.
- [98] T. Hirschhausen, L. Fritsch, F. Lux, J. Steube, R. Schoch, A. Neuba, H. Egold, M. Bauer, *Inorganics* **2023**, 11, 282.
- [99] a) N. Yaghoobi Nia, P. Farahani, H. Sabzyan, M. Zendehtdel, M. Oftadeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11481; b) P. M. Björemark, J. Jönsson, M. Håkansson, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 10630.
- [100] a) B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 203, 5; b) K. Magra, E. Domenichini, A. Francés-Monerris, C. Cebrián, M. Beley, M. Darari, M. Pastore, A. Monari, X. Assfeld, S. Haacke et al., *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5069.
- [101] M. Theil, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Elsevier* **2002**, 662, 34.

- [102] E. Caldeweyher, J. G. Brandenburg, *J. Phys.* **2018**, *30*, 213001.
- [103] H.-T. Mao, G.-F. Li, G.-G. Shan, X.-L. Wang, Z.-M. Su, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *413*, 213283.
- [104] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 54107.
- [105] J. X. Mao, *PostDoc Journal* **2014**, *2*, 15.
- [106] A. Krishna, L. Fritsch, J. Steube, M. A. Argüello Cordero, R. Schoch, A. Neuba, S. Lochbrunner, M. Bauer, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*.
- [107] A. Shafiee, M. Mat Salleh, M. Yahaya, *Sains Malays.* **2011**, *40*, 173-176.
- [108] X. Ren, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, C. Adachi, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1697.
- [109] L. Leonat, G. Sbarcea, I. Branzoi, *U.P.B. Sci. Bull.* **2013**, *75*, 111.
- [110] a) E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2649; b) L. J. Berliner, *NMR of Paramagnetic Molecules*, **1973**; c) J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27.
- [111] T. Hirschhausen, *An Exploration of Iron(III) Complexes with Phenylpyrazole-Derived Ligands. Insights from Classical Redox Analyses and Advanced NMR-Spectroscopy*, Dissertation, Paderborn, **2024**.
- [112] a) L. Viaene, J. D'Olieslager, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 960; b) L. Viaene, J. D'Olieslager, A. Ceulemans, L. G. Vanquickenborne, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1405.
- [113] S. J. Jang, *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 164106.
- [114] a) M. R.A., S. Norman, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265; b) M. M. Alowakennu, A. Ghosh, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**.
- [115] M. Schmid, K. Harms, C. Degitz, T. Morgenstern, A. Hofmann, P. Friederich, H.-H. Johannes, W. Wenzel, W. Kowalsky, W. Brütting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 51709.
- [116] L. J. Wilson, I. Bertini, *J. Coord. Chem.* **1972**, *1*, 237.
- [117] R. Quintanilla-Licea, J. F. Colunga-Valladares, A. Caballero-Quintero, R. Tamez-Guerra, R. Gómez-Flores, N. Waksman, *Molecules* **2002**, *662*.
- [118] M. R. M. Koos, K. H. G. Schulz, R. R. Gil, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9930.
- [119] A. Rahman, M. I. Choudhary, A. Wahab, *Solving Problems with NMR*, 2. Aufl., Elsevier, London, **2015**.
- [120] J. L. Battiste, N. Jing, R. A. Newmark, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 1331.
- [121] a) J. Habazettl, A. Ross, H. Oschkinat, T. A. Holak, *J. Magn. Reson.* **1992**, *511*; b) J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York, **2013**.
- [122] M. van der Meer, E. Glais, I. Siewert, B. Sarkar, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13997.
- [123] a) J. Willkomm, N. M. Muresan, E. Reisner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2727; b) A. Bhattacharjee, E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, M. J. Field, V. Artero, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15166.
- [124] a) A. E. King, Y. Surendranath, N. A. Piro, J. P. Bigi, J. R. Long, C. J. Chang, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1578; b) Z. Xi, B. Liu, C. Lu, W. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 7008.
- [125] a) A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1675; b) S. Kämper, *Redox Eigenschaften von Rutheniumkomplexen mit Chloro- und Thiocyanatoliganden*, Dissertation, Stuttgart, **2014**.

- [126] P. Rehsis, Manuskript, Paderborn, **2024**.
- [127] D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6688.
- [128] S. Banerjee, P. Singh, P. Purkayastha, S. Kumar Ghosh, *Chem. Asian J.* **2025**, 20, e202401291.
- [129] a) K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5551; b) M. Chen, L.-D. Wang, Y. Wang, Y.-Y. Zhou, C.-G. Hu, B.-H. Tong, Z.-Q. Bian, L. Fu, Q.-F. Zhang, P. Wang, *Organic Electronics* **2019**, 75, 105439; c) C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-C. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-H. Chang, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4542.
- [130] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3444.
- [131] B. Xiao, B. Yao, C. Ma, S. Liu, Z. Xie, L. Wang, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, 20, 952.
- [132] M. Idris, S. C. Kapper, A. C. Tadde, T. Batagoda, D. S. Muthiah Ravinson, O. Abimbola, P. I. Djurovich, J. Kim, C. Coburn, S. R. Forrest et al., *Adv. Optical Mater.* **2021**, 9, 2001994.
- [133] T. Mark E., R. Xiaofan, D. Peter, H. Haiping, F. Stephen R., A. Chihaya, **2002**.
- [134] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. rev.* **1996**, 96, 877.
- [135] E. Archer, S. Hillebrandt, C. Keum, C. Murawski, J. Murawski, F. Tenopala-Carmona, M. C. Gather, *Adv. Optical Mater.* **2021**, 9, 2000838.
- [136] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, 48, 3.
- [137] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 71, 3.
- [138] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98.
- [139] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.
- [140] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.
- [141] a) E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 34112; b) E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 154122.
- [142] F. Plasser, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 84108.
- [143] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, 54, 5518.
- [144] C. Müller, T. Pascher, A. Eriksson, P. Chabera, J. Uhlig, *J. Phys. Chem. A* **2022**, 126, 4087.
- [145] D.-X. Bai, R. S.-E. Lim, H.-F. Ng, Y.-C. Teo, *Synth. Commun.* **2021**, 51, 1398.
- [146] A. Miletic, J. Steube, L. Fritsch, R. Schoch, S. Scherp, H. Egold, D. Becker, M. Bauer, *Manuskript* **2025**.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gletscher Rückgang des Kilimanjaros zwischen 1912 and 2021 (links). Bildaufnahmen von 1912 bis 2006 (rechts). ^[2,3]	- 1 -
Abbildung 2: Steigender Meeresspiegel (grau) (engl.: „global sea level“) zusammengesetzt aus der thermischen Expansion (rot) und schmelzenden Gletschern (blau) (engl.: „added water (mostly meltwater)“ + „thermal expansion“). ^[5]	- 2 -
Abbildung 3: Die nachfolgende Abbildung zeigt die Temperaturänderung auf der Erde zwischen den Jahren 1880 und 2020. Dabei werden die jeweiligen Jahresmittelwerte in grau dargestellt, während die zugehörigen Fits in schwarz zu sehen sind. Die entsprechenden Bevölkerungszahlen sind jeweils mit einem Pfeil am Graphen gekennzeichnet (1960, 1980, 2000 und 2020). ^[4,6,9] Die grafische Darstellung weicht in einigen Elementen von der Originalvorlage ab.....	- 3 -
Abbildung 4: Anteil Erneuerbare Energien(=traditionelle Biomasse (grün), Bioenergie (blau), Wasserkraft (dunkelblau), Wind (hellblau), Solar Photovoltaik (orange) und andere erneuerbare Energien) von 1990-2020. ^[10]	- 4 -
Abbildung 5: Wasserstoff Produktion eingeteilt in die Dampfreformierung (grau), Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid (CO ₂) (engl.: Carbon Capture and Storage, CCS) (blau), Biomasse (orange) und Elektrolyse (grün). ^[18]	- 6 -
Abbildung 6: Elektrolysezellen im Vergleich von links nach rechts: Alkalische-Elektrolyse (engl.: Alkaline Water Electrolysis, AWE), die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM), die Festoxid-Elektrolyse (engl.: solid oxid elektrolyzer cell, SOEC) sowie die Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (engl.: Anionen-Exchange-Membran, AEM). ^[23]	- 9 -
Abbildung 7: Oxidativer (links) und reduktiver (rechts) Quenchingprozess bei einer photokatalytischen Wasserspaltung.....	- 11 -
Abbildung 8: Darstellung eines Einkomponenten- (links) und eines Mehrkomponentensystems (rechts), aufgebaut aus PS, WRK und Brückenligand.....	- 12 -
Abbildung 9: Für die Komplexe RuL ₆ , FeL ₆ und CoL ₆ wurden schematische Energiediagramme der Grundzustände (GZ) sowie der MLCT- und MC-Zustände erstellt, wobei als Ligand L Bipyridin gewählt wird.	- 13 -
Abbildung 10: Molekülstruktur und die jeweiligen Lebenszeiten für die okatederoptimierten Komplexe: [Fe(tpy) ₂] ²⁺ (tpy = Terpyridin) mit einer Lebenszeit von 4 ns, [Fe(dccp) ₂] ²⁺ (dccp = 2,6-bis(2-carboxypyridinyl)pyridin) mit einer Lebenszeit von 280 ps, [Fe(dccp) ₂ (ddpd)] ²⁺ (dccp = 2,6-bis(2-carboxypyridinyl)pyridin; ddpd = N,N'-dimethyl-N,N'-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin) mit einer Lebenszeit von 548 ps und [Fe(pdmmi) ₂] ²⁺ (pdmmi= 2,6-Bis(1-methylimidazolylden)pyridin) mit einer Lebenszeit des MLCT-Zustandes mit 0.8-1.5 ps und dem MC-Zustand mit 7-17 ps.....	- 15 -
Abbildung 11: Molekülstruktur von [Fe(BIm) ₂] ²⁺ (BIm = (pyridin-2,6-diyl)bis(1-methyl-imidazol-2yliden))) (R=Me) mit einer Lebenszeit von 100 fs, [Fe(BIm) ₂] ²⁺ (R= ^t Bu) mit einer Lebenszeit von 160 fs, [Fe(BBIm) ₂] ²⁺ (BBIm = pyridin-2,6-diyl und 1-methyl-benzimidazol-2-yliden) (R= H) mit einer Lebenszeit von 16 ps und [Fe(BBIm) ₂] ²⁺ (R= COOH) mit einer Lebenszeit von 19 ps.....	- 16 -

Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = terpyridin; $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ = 6-phenyl-2,2'-bipyridin) mit einer Lebenszeit von 0.8 ps.	- 17 -
Abbildung 13: Molekülstruktur und Lebensdauer von $[\text{Co}(\text{dgpy})_2]^{3+}$ (dgpy = 2,6-diguanidylpyridin) mit einer Lebensdauer von 5.07 ns und $[\text{Co}(\text{dgpz})_2]^{3+}$ (dgpz = 2,6-diguanidylpyrazin) mit einer Lebensdauer von 3.21 ns. (links) Energieprofil des angeregten Zustands, entsprechende Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Metall und Ligand (rechts).	- 18 -
Abbildung 14: Molekülstruktur und Lebensdauer von $[\text{Co}(\text{PhB}(\text{MeIm})_3)_2]\text{PF}_6$ ($\text{PhB}(\text{MeIm})_3$ = tris(3-methylimidazolin-2-yliden)(phenyl)borat) mit einer Lebenszeit von 0.82 μs in MeCN und 1.25 μs in MeOH (links). Energieprofil des angeregten Zustands, entsprechende Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Metall und Ligand (rechts).	- 19 -
Abbildung 15: Molekülstruktur und Lebenszeit von $[\text{Co}(\text{L}^{\text{CNC}})_2](\text{PF}_6)$ (L^{CNC} = 3,6-di-tertbutyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9-carbazolid) mit einer Lebensdauer von 1.3 ns (links). Energieprofil des angeregten Zustands, entsprechende Energie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Metall und Ligand (rechts).	- 20 -
Abbildung 16: Allgemeine Struktur von Cobaloxim. Am Kobalt-Ion mit zwei Dimethylglyoxim-Einheiten und zwei axialen Liganden (L = py etc. und L =Cl, Br, H etc.). Der blaue Pfeil zeigt, wie die Elektronendichte in das System hineingedrückt wird.	- 21 -
Abbildung 17: Die Bildung von Wasserstoff kann auf heterolytischen oder homolytischen Darstellungswegen erfolgen, wobei ein Katalysator, beispielsweise Co, zum Einsatz kommt. ^[63]	- 22 -
Abbildung 18: Querschnitt durch ein mehrschichtiges LED-Material mit einer negativ-dotierten (n-dotiert) Schicht, einer aktiven Zone und einer positiv-dotierten (p-dotiert) Schicht zwischen Kathode und Anode (links). ^[66] Ausschnitt eines Multischicht OLED-Materials mit einer Elektron-Transport-Schicht (engl.: Electron Transport Layer, ETL), Emissions-Schicht (engl.: Emission Layer, EML), Loch-Transport-Schicht (engl.: Hole Transport Layer, HTL) und einer Loch-Injektions-Schicht (engl.: Hole Injection Layer, HIL) zwischen einer Kathode und einer ITO Anode (rechts). ^[68]	- 23 -
Abbildung 19: Energieschema einer OLED mit einer HTL und ETL. ^[70]	- 23 -
Abbildung 20: 1) Alq ₃ (= Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)) 2) TPD (= <i>N,N'</i> -Bis(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin) 3) DPVBi (= 4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl) 4) IrPPy (= Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)). ^[71]	- 24 -
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ziel-Kobaltkomplexe und ihrer vorgesehenen Anwendungsbereiche.	- 26 -
Abbildung 22: UV/Vis-Spektrum von $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$, $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ und $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ mit einer Konzentration von 10^{-5} M in Acetonitril, wobei die Daten von $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ aus der Literatur entnommen wurden zum besseren Vergleich der Spektren. ^[78]	- 29 -
Abbildung 23: Experimentell bestimmtes UV/Vis-Spektrum gegenübergestellt zu theoretisch berechneten UV/Vis-Daten (TPSSH-Funktional ^[79] , def2-TZPP-Basisatz ^[80] und SMD Lösungsmittelmodell ^[81] (MeCN) (links). Berechnetes Molekülorbitalschema von $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ (rechts).	- 30 -
Abbildung 24: Emissionsspektren für Raumtemperatur-Messungen von $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$ und $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ (links) mit einer Konzentration von 10^{-5} M in MeCN bei einer Anregungswellenlänge von 285 nm. Tieftemperatur-Messung mit $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ (rechts) mit einer Konzentration von 10^{-5} M in Butyronitril bei einer Anregungswellenlänge von 285 nm.....	- 31 -

Abbildung 25: Koordination von Salicylaldoxim am Kupfer.	- 33 -
Abbildung 26: Überblick der <i>meta</i> -substituierten Liganden in Bezug auf das Metall. Hier wird differenziert zwischen elektronenschiebenden (EDG) und elektronenziehenden- (EWG) Substituenten.	- 35 -
Abbildung 27: Überblick der <i>para</i> -substituierten Liganden in Bezug auf das Metall, unterteilt in elektronenschiebende (EDG) - und elektronenziehende- (EWG) - Gruppen.	- 35 -
Abbildung 28: Übersicht der hergestellten Komplexe: <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] (1), <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] (2), <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] (3), <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] (4), <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] (5), <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] (6), <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbppz) ₃] (7), <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbppz) ₃] (8), <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -OMeppz) ₃] (9), <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] (10), <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] (11), [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12).	- 39 -
Abbildung 29: ESI-positiv-Messung einer Standard-Reaktionslösung, bei dem der Komplex [Co(CF ₃) ₂ ppz] ₂ aufgenommen wird, unter protonierter Abspaltung des Liganden (CF ₃) ₂ ppzOH.	- 42 -
Abbildung 30: ESI-negativ-Messung der Reaktionslösung unter Vorbehalt den abgespaltenen Liganden (CF ₃) ₂ ppzOH zu ermitteln.	- 43 -
Abbildung 31: Reaktionswege, durch Pfeile dargestellt, um die Ursache für die Entstehung des <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃]-Komplexes zu ermitteln.	- 44 -
Abbildung 32: UV/Vis- Spektrum von <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] (11) mit 25 eq HCl zu [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12) (links). Das Differenzspektrum, das ein Intensitätsjump zwischen 300 und 330 nm hat, wurde durch die Differenz der Baseline bei 700 nm ausgeglichen (rechts).	- 46 -
Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 290 nm bei 25 eq (links). Spezies-assoziertes Spektrum (SAS) der kinetischen Untersuchung ($\lambda < 400$ nm, $t < 3000$ s) (rechts).	- 46 -
Abbildung 34: UV/Vis- Spektrum von <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] (11) mit 50 eq HCl zu [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12) (links). Das Differenzspektrum, welches Intensitätsjumps ab 480 nm hat wurde mit der Differenz zwischen 420 und 480 nm bei 600 nm ausgeglichen (rechts).	- 47 -
Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung (Differenzspektrum) bei 280 nm und 310 nm bei 50 eq (links). Spezies-assoziertes Spektrum (SAS) der kinetischen Untersuchung ($\lambda < 400$ nm) (rechts).- 47 -	- 47 -
Abbildung 36: UV/Vis- Spektrum von <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] (11) mit 100 eq HCl zu [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12) (links). Das Differenzspektrum wurde ab 360 nm durch den Unterschied der Baseline ab 600 nm ausgeglichen (rechts).	- 48 -
Abbildung 37: ³¹ P-NMR von der Reaktionslösung [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] mit DPPE nach 30 min (oben) und 16 h (unten). Die Reaktionslösung zeigt die oxidierte Verbindung DPPEO ₂ bei 33.2 ppm.	- 49 -
Abbildung 38: Mikroskopische Aufnahmen der hergestellten Kristalle Bild 1: [Co(CF ₃ ppz) ₃] in einer Mischung aus <i>facialen</i> und <i>meridionalen</i> Isomeren Bild 2: <i>mer</i> -[Co(CF ₃ ppz) ₃] in rein <i>meridionaler</i> Darstellung und Bild 3: <i>fac</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in einer <i>facialen</i> Anordnung.	- 52 -
Abbildung 39: Einkristallstrukturanalyse für <i>fac</i> -[Co ^{III} (<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] (2) (links, <i>faciale</i> Anordnung) und <i>mer</i> -[Co ^{III} (<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] (rechts, <i>meridionale</i> Anordnung). Für eine bessere Übersicht wurden die H-Atome entfernt, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	- 53 -
Abbildung 40: Einkristallstrukturanalyse für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃]. Für eine bessere Übersicht wurden die H-Atome entfernt, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. .	- 54 -

Abbildung 41: Einkristallstrukturanalyse für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$. Für eine bessere Übersicht wurden die H-Atome entfernt, Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. . - 56 -

Abbildung 42: Gibbs'sche freie Energiedifferenz (ΔG) zwischen den *fac*- und *mer*-Isomeren basierend auf DFT-Berechnungen (PBEh-3c). Dabei beziehen sich die Bezeichnungen der Isomere auf die tatsächlich isolierten Strukturen und nicht auf die theoretisch bevorzugten. Die *ortho*- und *para*-substituierten Komplexe sind auf der linken Seite dargestellt, während die *meta*-substituierten Komplexe auf der rechten Seite zu finden sind. - 57 -

Abbildung 43: Cyclovoltammogramme wurden für alle Komplexe mit einer jeweiligen Substitution des Liganden in *meta*-Position zum Metall aufgenommen (Konzentration: 10 mM in MeCN). Dabei diente $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M) als Leitsalz, und die Messungen wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren jeweils um 5 μA gegeneinander versetzt dargestellt. - 59 -

Abbildung 44: Cyclovoltammogramme wurden für alle Komplexe mit einer jeweiligen Substitution des Liganden in *para* bzw. *ortho*-Position zum Metall aufgenommen (Konzentration: 10 mM in MeCN). Dabei diente $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.1 M) als Leitsalz, und die Messungen wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren jeweils um 5 μA gegeneinander versetzt dargestellt. - 62 -

Abbildung 45: TPSSh berechnetes Molekülorbitalschema für die Beispielkomplexe in *facialer* Anordnung. Die Energie des HOMO-LUMO-Abstands ist zwischen den Orbitalen angegeben (dargestellt durch Linien), ebenso wie die experimentell bestimmten HOMO- und LUMO-Energien, die aus den cyclovoltametrischen Messungen und Absorptionsdaten abgeleitet wurden (dargestellt durch schwarze Symbole). - 63 -

Abbildung 46: Änderung der UV/Vis-Absorption von *fac*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.80 V und einem Reduktionspotential von 0.25 V (links) und *fac*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-}\text{CF}_3\text{ppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 1.20 V und einem Reduktionspotential von 0.50 V (rechts). - 64 -

Abbildung 47: Änderung der UV/Vis-Absorption von *fac*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-OMeppz})_3]$ (links) mit einem Oxidationspotential von 0.80 V und einem Reduktionspotential von 0.25 V und *fac*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-Fppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.85 V und einem Reduktionspotential von 0 V (rechts). - 65 -

Abbildung 48: Änderung der UV/Vis-Absorption von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-tbuppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.70 V und Reduktionspotential von 0.20 V (links) und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-bppz})_3]$ mit einem Oxidationspotential von 0.80 V und Reduktionspotential von 0.20 V (rechts). - 66 -

Abbildung 49 : $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{m-OEtppz})_3]^+$ mit gekennzeichneter Spinpolarisierung (links). Co^{IV} und Fe^{III} mit ihrer jeweiligen Orbitalbesetzung (rechts). - 66 -

Abbildung 50: NMR-Spektrum der Reaktion $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{m-OEtppz})_3]$ mit AgPF_6 zur Bildung einer Co^{IV} -Spezies. Das Spektrum wurde mit einem erweiterten Signalfenster von -50 bis 50 ppm aufgenommen, um sowohl Signale im äußeren Bereich als auch den aromatischen Bereich abzubilden. - 67 -

Abbildung 51: PBEh-3c berechnete Spindichte für den $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{m-OEtppz})_3]$ -Komplex links mit isovalue = 0.001 und rechts mit 0.005. - 68 -

Abbildung 52: Absorptionsspektrum in MeCN für die *meta* funktionalisierten Verbindungen von 220 nm bis 430 nm mit einer Konzentration von 10^{-5} M. - 69 -

Abbildung 53: Absorptionsspektrum in MeCN für die <i>para</i> bzw. <i>ortho</i> funktionalisierten Verbindungen von 220 nm bis 430 nm mit einer Konzentration von 10^{-5} M.	69 -
Abbildung 54: Vergleich des experimentellen und berechneten UV-Vis-Spektrums von <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃]. Die schwarzen Balken zeigen die berechneten Übergänge. Die Art dieser Übergänge ist im unteren Teil des Diagramms unter jedem Balken farbcodiert dargestellt.	71 -
Abbildung 55: Räumliche Verteilung von DFT berechneten Grenzoritalen von [Co(ppz) ₃].	72 -
Abbildung 56: Schematischer Aufbau der Potentialenergieoberflächen speziell im Fall für Fe ^{II} und Co ^{III} mit Kennzeichnung des MECP-Punktes.	74 -
Abbildung 57: Emissionsspektren für die <i>meta</i> funktionalisierten Komplexe (links) und <i>para/ortho</i> funktionalisierten Komplexe (rechts) in einem Bereich von 295 nm-500 nm.	75 -
Abbildung 58: ¹³ C-Spektrum Spektrum von dem Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] (12) in CD ₃ CN.	77 -
Abbildung 59: NOE-Spektren beispielhaft für die Frequenzen: 1. 7.75 ppm (5c) 2. 7.38 ppm (1a) 3. 6.67 ppm (1b). Die charakteristischen Signale wurden in schwarz in der Abbildung gekennzeichnet.	78 -
Abbildung 60: Selektives HSQC (¹³ C/ ¹⁹ F) für den Bereich zwischen 124 ppm und 128 ppm.	79 -
Abbildung 61: ¹⁹ F-NOE-Spektren bei der jeweiligen Frequenz von -61.2 ppm und -60.2 ppm.	79 -
Abbildung 62: Reaktionsverlauf von <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] (11) zu [Co(CF ₃) ₂ ppz]Cl ₂ MeCN ₂] (12) über ein Zeitintervall von 22 h bei 40 °C.	80 -
Abbildung 63: ¹ H Spektren der Verbindungen [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12) (oben) <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] 11 (unten) mit jeweiliger Kennzeichnung der Signale.	81 -
Abbildung 64: ¹ H Spektrum der Verbindungen <i>fac</i> -[Co((CF ₃)ppz) ₃] (2) und <i>mer</i> -[Co((CF ₃)ppz) ₃] (2).- 82 -	
Abbildung 65: NOE-Spektrum bei der Frequenz: 6.08 ppm (9c).	83 -
Abbildung 66: Postulierter Mechanismus mit dem Co-Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12) über einen heterolytischen und homolytischen Reaktionsweg.	85 -
Abbildung 67: Cyclovoltammetrische Messung für [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] (12) und dem (CF ₃) ₂ ppz-Liganden (10 mM) in MeCN mit [Bu ₄ N]PF ₆ (0.1 M) als Leitsalz mit einer Scanrate von 100 mV/ s.	86 -
Abbildung 68: Volumenproduktion, die bereits unter Berücksichtigung von Temperaturkorrekturen angepasst wurde.	88 -
Abbildung 69: Aufbau und Schichtdicke der hergestellten OLEDs: Al (100 nm), Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq ₃) (30 nm), <i>N,N'</i> -Bis-(3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin (TPD)/[Co(Xppz) ₃] (X=Ph, OEt, CF ₃) (40 nm), Indium-Zinn-Oxid (ITO) (30 nm) und einem Glassubstrat.	89 -
Abbildung 70: Energiediagramme für TPD, <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] und <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃]. Die berechneten HOMO-LUMO-Energien (via TD-DFT) und die experimentell bestimmten Daten sind im Graphen gekennzeichnet.	92 -
Abbildung 71: Elektrolumineszenzspektren der drei untersuchten OLEDs mit HTLs aus TPD, <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] und <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃].	92 -
Abbildung 72: Strom-Spannungs-Kurve für TPD, <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] (links). Leuchtdichte-Spannungskurve für TPD, <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] (rechts).	94 -
Abbildung 73: ESI-MS-Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF ₆ in DCM.	94 -
Abbildung 74: Quantenausbeute für TPD, <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] und <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] als HTL.	95 -

Abbildung 75: Überblick über die zentralen Themengebiete dieser Arbeit.	- 98 -
Abbildung 76: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden BIP^{NMe2} in DMSO.	- 142 -
Abbildung 77: ¹³ C-Spektrum für den Liganden BIP^{NMe2} in DMSO.	- 142 -
Abbildung 78: ESI-MS-Spektrum für den Liganden BIP^{NMe2} in MeCN.	- 143 -
Abbildung 79: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-CF₃ppz in DMSO.	- 143 -
Abbildung 80: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-CF₃ppz in DMSO.	- 144 -
Abbildung 81: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>m</i>-CF₃ppz in MeCN.	- 144 -
Abbildung 82: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-bppz in DMSO.	- 145 -
Abbildung 83: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-bppz in DMSO.	- 145 -
Abbildung 84: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>m</i>-bppz in MeCN.	- 146 -
Abbildung 85: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-Fppz in DMSO.	- 146 -
Abbildung 86: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-Fppz in DMSO.	- 147 -
Abbildung 87: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>m</i>-Fppz in MeCN.	- 147 -
Abbildung 88: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-OMeppz in DMSO.	- 148 -
Abbildung 89: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-OMeppz in DMSO.	- 148 -
Abbildung 90: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>m</i>-OMeppz in MeCN.	- 149 -
Abbildung 91: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-OEtppz in DMSO.	- 150 -
Abbildung 92: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-OEtppz in DMSO.	- 150 -
Abbildung 93: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>m</i>-OEtppz in MeCN.	- 151 -
Abbildung 94: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-tbuppz in DMSO.	- 151 -
Abbildung 95: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>m</i>-tbuppz in DMSO.	- 152 -
Abbildung 96: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>m</i>-tbuppz in MeCN.	- 152 -
Abbildung 97: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>p</i>-tbuppz in DMSO.	- 153 -
Abbildung 98: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>p</i>-tbuppz in DMSO.	- 153 -
Abbildung 99: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>p</i>-tbuppz in MeCN.	- 154 -
Abbildung 100: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>p</i>-OMeppz in DMSO.	- 154 -
Abbildung 101: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>p</i>-OMeppz in DMSO.	- 155 -
Abbildung 102: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>p</i>-OMeppz in MeCN.	- 155 -
Abbildung 103: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden <i>p</i>-Fppz in DMSO.	- 156 -
Abbildung 104: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden <i>p</i>-Fppz in DMSO.	- 156 -
Abbildung 105: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>p</i>-Fppz in MeCN.	- 157 -
Abbildung 106: ¹ H-NMR Spektrum für den Liganden (CF₃)₂ppz in DMSO.	- 158 -
Abbildung 107: ¹³ C-NMR Spektrum für den Liganden (CF₃)₂ppz in DMSO.	- 158 -
Abbildung 108: ESI-MS-Spektrum für den Liganden (CF₃)₂ppz in MeCN.	- 159 -
Abbildung 109: Berechnete Löwdin-Ladungen für eine PbEh-3c Optimierung der Liganden: <i>m</i>-CF₃ppz, <i>m</i>-bppz, <i>m</i>-Fppz, <i>m</i>-OMeppz, <i>m</i>-OEtppz, <i>m</i>-tbuppz, <i>p</i>-tbuppz, <i>p</i>-OMeppz, <i>p</i>-Fppz, (CF₃)₂ppz	- 160 -
Abbildung 110: ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex [Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂ in MeCN.	- 161 -
Abbildung 111: ¹³ C-NMR Spektrum für den Komplex [Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂ in MeCN.	- 161 -
Abbildung 112: ESI-MS-Spektrum für den Komplex [Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂ in MeCN.	- 162 -
Abbildung 113: Cyclovoltammtriespektrum für den Komplex [Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₃ in MeCN.	- 162 -
Abbildung 114: ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i>-[Co(ppz)₃] in MeCN.	- 164 -

Abbildung 115: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] in MeCN.....	- 165 -
Abbildung 116: Optimierte ^{13}C -Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] mit 90°-Puls und 20-k-Scans ohne Protonen-Breitband-Entkopplung in MeCN.....	- 165 -
Abbildung 117: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] in MeCN.....	- 166 -
Abbildung 118: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] in MeCN.-	166
-	
Abbildung 119: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.....	- 167 -
Abbildung 120 : ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN.	- 171 -
Abbildung 121: NOE-Spektrum für die Komplexe <i>fac/mer</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von 7.22 ppm (links) und 6.08 ppm (rechts).	- 171 -
Abbildung 122: NOE-Spektren für die Komplexe <i>fac/mer</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz 8.55 ppm (links) und 7.65 ppm (rechts).	- 171 -
Abbildung 123: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN	- 172 -
Abbildung 124: HSQC-Spektrum für den Komplex <i>fac/mer</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN.....	- 172 -
Abbildung 125: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN.....	- 173 -
Abbildung 126: ^{19}F /HSQC-Spektrum für die Komplexe <i>fac/mer</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN.	- 173 -
Abbildung 127: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN.	- 174 -
Abbildung 128: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] in MeCN.	- 174 -
-	
Abbildung 129: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 175 -
Abbildung 130: ^1H -Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels WCl ₆ in DCM.	- 175 -
Abbildung 131: ESI-MS-Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels WCl ₆ in DCM.	- 176 -
Abbildung 132: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] in MeCN.....	- 178 -
Abbildung 133: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] in MeCN.....	- 179 -
Abbildung 134: Optimierte ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] in MeCN. Schnelle Relaxation der CH-Kopplung mit einem zusätzlichen Signal bei 164.8 pm.	- 179 -
Abbildung 135: HMBC-Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] in MeCN.	- 180 -
Abbildung 136: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] in MeCN.....	- 180 -
Abbildung 137: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] in MeCN. -	181 -
Abbildung 138: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.....	- 181 -
Abbildung 139: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF ₆ in DCM.	- 182 -
Abbildung 140: ESI-MS-Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF ₆ in DCM.	- 182 -
Abbildung 141: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] in MeCN.....	- 183 -

Abbildung 142: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 183 -
Abbildung 143: HMBC-Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 184 -
Abbildung 144: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 184 -
Abbildung 145: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 185 -
Abbildung 146: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] in MeCN. -	185 -
Abbildung 147: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 186 -
Abbildung 148: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.	- 188 -
Abbildung 149: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.	- 189 -
Abbildung 150: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.	- 189 -
Abbildung 151: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.	- 190 -
Abbildung 152: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 190 -
Abbildung 153: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] in MeCN.	- 192 -
Abbildung 154: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] in MeCN.	- 193 -
Abbildung 155: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] in MeCN.	- 193 -
Abbildung 156: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] in MeCN.	- 194 -
Abbildung 157: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 194 -
Abbildung 158: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF ₆ in DCM.	- 195 -
Abbildung 159: ESI-MS-Spektrum des Komplexes <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF ₆ in DCM.	- 195 -
Abbildung 160: Absorptionsspektrum in DCM und THF für den Komplex <i>fac</i> -[Co(OEtppz) ₃] im Bereich 230 nm bis 430 nm mit einer Konzentration von 10 ⁻⁵ M.	- 196 -
Abbildung 161: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 198 -
Abbildung 162: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 199 -
Abbildung 163: Optimiertes ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃] mit einem 90° Puls und 20k Scans in MeCN.	- 199 -
Abbildung 164: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 200 -
Abbildung 165: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 200 -
Abbildung 166: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung [Co(<i>m</i> -tbuppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 201 -
Abbildung 167: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 203 -
Abbildung 168: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 204 -
Abbildung 169: HMBC-Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 204 -
Abbildung 170: ESI-MS-Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃] in MeOH.	- 205 -

Abbildung 171: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃] in MeCN.	- 205 -
Abbildung 172: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbuppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 206 -
Abbildung 173: ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.	- 207 -
Abbildung 174: ¹³ C-NMR Spektrum für den Komplex <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.	- 207 -
Abbildung 175: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -OMeppz) ₃] in MeCN.....	- 208 -
Abbildung 176: ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 209 -
Abbildung 177: ¹³ C-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 209 -
Abbildung 178: ¹³ C/ ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 210 -
Abbildung 179: ¹⁵ N/ ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.....	- 210 -
Abbildung 180: ¹⁹ F-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.....	- 211 -
Abbildung 181: ¹⁹ F-HSQC-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.....	- 211 -
Abbildung 182: ¹⁹ F-HMBC-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.....	- 212 -
Abbildung 183: ESI-MS-Spektrum für den Liganden <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.	- 212 -
Abbildung 184: Cyclovoltammetriespektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] in MeCN.....	- 213 -
Abbildung 185: ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN.....	- 215 -
Abbildung 186: NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von 8.05 ppm (links) und 8.57 ppm (rechts).	- 216 -
Abbildung 187: NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von 8.47 ppm (links) und 8.41 ppm (rechts).	- 216 -
Abbildung 188: NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von 6.67 ppm (links) und 7.38 ppm (rechts).	- 216 -
Abbildung 189: NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von 7.94 ppm (links) und 7.75 ppm (rechts).	- 217 -
Abbildung 190: ¹³ C-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN.	- 217 -
Abbildung 191: ¹⁹ F-NMR Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN.	- 218 -
Abbildung 192: ¹⁹ F-HSQC-NMR-Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN.....	- 218 -
Abbildung 193: ¹⁹ F NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von -61.2 ppm (links) und -60.1 ppm (rechts).	- 219 -
Abbildung 194: ¹⁹ F NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von -62.9 ppm (links) und -63.9 ppm (rechts).	- 219 -
Abbildung 195: ¹⁹ F NOE-Spektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN bei einer Frequenz von -63 ppm (links) und -63.9 ppm (rechts).	- 219 -
Abbildung 196: ESI-MS-Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN.....	- 220 -
Abbildung 197: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN.....	- 220 -
Abbildung 198: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 221 -
Abbildung 199: Änderung der UV/Vis-Absorption von <i>mer</i> - [Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] mit einem Oxidationspotential von 1.25 V und einem Reduktionspotential von 0.9 V.....	- 221 -

Abbildung 200: GC-MS-Spektrum für eine Blindprobe Ethen.	- 222 -
Abbildung 201: GC-MS-Spektrum für die Reaktionslösung des Komplexes <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in THF.	- 222 -
Abbildung 202: ESI-negativ-MS-Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN nach der Zugabe von ¹⁸ O ₂ bei der Orthometallierung.....	- 223 -
Abbildung 203: ESI-negativ-MS-Spektrum für den Komplex <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] in MeCN nach der Zugabe von ¹⁸ O ₂ zur Reaktionslösung, in der zuvor alle Edukte beigelegt wurden.	- 223 -
Abbildung 204: ESI-MS-Spektrum der Reaktionslösung bei der Bildung des Komplexes [Co((CF ₃) ₂ ppz) ₂ (bipy)] ¹⁺ in MeCN.	- 224 -
Abbildung 205: ¹ H-NMR Spektrum für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN.....	- 226 -
Abbildung 206: NOE-Spektren für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN bei einer Frequenz von 6.69 ppm (links) und 7.91 ppm (rechts).	- 227 -
Abbildung 207: NOE-Spektren für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN bei einer Frequenz von 7.82 ppm (links) und 6.61 ppm (rechts).	- 227 -
Abbildung 208: NOE-Spektren für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN bei einer Frequenz von 8.37 ppm (links) und 8.18 ppm (rechts).	- 227 -
Abbildung 209: NOE-Spektrum für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN bei einer Frequenz von 7.93 ppm.	- 228 -
Abbildung 210: ¹³ C-NMR Spektrum für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN.	- 228 -
Abbildung 211: ¹⁹ F-NMR Spektrum für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN.	- 229 -
Abbildung 212: ¹⁹ F HSQC für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN.	- 229 -
Abbildung 213: ESI-MS-Spektrum für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN.....	- 230 -
Abbildung 214: ESI-negativ-MS-Spektrum für den Niederschlag, der bei der Synthese des Komplexes [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN entsteht.....	- 230 -
Abbildung 215: ESI-positiv-MS-Spektrum für den Niederschlag, der bei der Synthese des Komplexes [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN entsteht.....	- 231 -
Abbildung 216: SAS der kinetischen Untersuchung mit 100 eq.....	- 231 -
Abbildung 217: ESI-MS-Spektrum für die Synthese [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] mit 2,2'-Bipyridin in MeCN.....	- 232 -
Abbildung 218: Vollständige Cyclovoltammtriespektren für den Komplex [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] in MeCN.....	- 232 -
Abbildung 219: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung [Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] bei verschiedenen Scanraten.	- 233 -
Abbildung 220: Der experimentelle Aufbau der Wasserspaltung.	- 235 -

Schemaverzeichnis

Schema 1: Synthese des Liganden 7 ($\text{BIP}^{\text{NMe}_2} = 3,3'-(4-(\text{dimethylamino})\text{pyridin-2,6-diyl})\text{bis}(1\text{-methylimidazol-3-ium})$) über einen 5-schrittigen Mechanismus.	- 28 -
Schema 2: Komplexsynthese von $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ K1 über den Liganden 7 ($\text{BIP}^{\text{NMe}_2} = 3,3'-(4-(\text{dimethylamino})\text{pyridin-2,6-diyl})\text{bis}(1\text{-methylimidazol-3-ium})$).	- 29 -
Schema 3: <i>N</i> -Arylierung von Pyrazol mit funktionalisiertem Brombenzol in einer Ullmannkondensation. Die Reste variieren in der <i>meta</i> , <i>ortho</i> und <i>para</i> -Position.	- 33 -
Schema 4: $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ -Katalysezyklus postuliert für eine Ullmann-Kupplung. ^[84]	- 34 -
Schema 5: Reaktionsmechanismus der Orthometallierung von 1-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol mit Alkylmagnesiumbromid ($\text{R} = \text{Et}$, $i\text{Pr}$).	- 37 -
Schema 6: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Synthese von <i>mer</i> - $[\text{Co}(\text{CF}_3)_2\text{ppz}]_3$ über THF.	- 41 -
Schema 7: Synthese der Verbindung $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$, durch die Verwendung von HCl als Protonierungsreagenz (links). Farbumschlag der Reaktion im NMR-Maßstab- die Reaktion ist zunächst gelb und mit Vervollständigung der Reaktion erfolgt der Farbumschlag zu grün (rechts).	- 45 -
Schema 8: Synthese von $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ mit 2,2'-Bipyridin (links). Reaktionslösung nach der Reaktion im NMR-Maßstab (rechts).	- 50 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich von Wasserstoff H ₂ , Diesel und Benzin in Bezug auf die Toxizität, Dichte, Flammpunkt, Brennwert-Energie und der Oktanzahl.....	- 5 -
Tabelle 2: Absorptionsdaten, der Verbindungen BIP^{NMe2} , [Co(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₃ und [Fe(BIP^{NMe2})₂](PF₆)₂ ..	- 30 -
Tabelle 3: Übersicht der synthetisierten Liganden mit ihren Abkürzungen, den verwendeten Ausgangsstoffen und den erzielten Ausbeuten.	- 36 -
Tabelle 4: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe, einschließlich der erzielten Ausbeuten.-	- 40 -
Tabelle 5: Zusammenfassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion mit 25 eq, 50 eq und 100 eq.....	- 48 -
Tabelle 6: Kristallographische Daten der synthetisierten Co ^{+III} -Komplexe mit gemittelten Bindungslängen und Winkeln (schwarz) sowie kristallographische Daten aus PBEh-3c-geometrieoptimierten Strukturen (grün).	- 55 -
Tabelle 7: Kristallographische Daten für den <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz)Cl ₂ MeCN ₂] Komplex mit gemittelten Bindungslängen und Winkeln (schwarz), zusammen mit den berechneten Werten (grün).	- 56 -
Tabelle 8: Elektrochemische Messwerte der Komplexe mit Funktionalität am Liganden in <i>meta</i> -Position zum Metall (10 mM) mit [Bu ₄ N]PF ₆ (0.1 M) als Leitsalz. Die Potenziale, die reversibel (rev.) oder irreversibel (irrev.) sind jeweils in der Tabelle gekennzeichnet.	- 61 -
Tabelle 9: Elektrochemische Messwerte der Komplexe mit Funktionalität der Liganden in <i>para/ortho</i> -Position zum Metall (10 mM) mit [Bu ₄ N]PF ₆ (0.1 M) als Leitsalz. Die Potenziale, die reversibel (rev.) oder irreversibel (irrev.) sind jeweils in der Tabelle gekennzeichnet.	- 62 -
Tabelle 10: Absorptionsdaten der synthetisierten Komplexe: <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbupppz) ₃], <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbupppz) ₃], <i>mer</i> -[Co(<i>o</i> -Fppz) ₃] und <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] bei einer Konzentration von 10 ⁻⁵ M in MeCN.....	- 70 -
Tabelle 11: Berechnete TD-DFT/B3LYP ΔE zwischen ³ MC-GS und ³ MC-MECP.....	- 74 -
Tabelle 12: Liste der Posterpräsentationen.....	- 140 -
Tabelle 13: Liste der Synchrotron Aufenthalte	- 140 -
Tabelle 14: Liste der Publikationen	- 141 -
Tabelle 15: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(ppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 166 -
Tabelle 16: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -CF ₃ ppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 174 -
Tabelle 17: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -bppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.....	- 181 -
Tabelle 18: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -Fppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 186 -
Tabelle 19: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OMeppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 190 -
Tabelle 20: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -OEtppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.....	- 194 -
Tabelle 21: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>m</i> -tbupppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 200 -
Tabelle 22: Cyclovoltammetriedaten für <i>fac</i> -[Co(<i>p</i> -tbupppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 205 -
Tabelle 23: Cyclovoltammetriedaten für <i>mer</i> -[Co((CF ₃) ₂ ppz) ₃] bei verschiedenen Scanraten.	- 220 -

Tabelle 24: Cyclovoltammetriedaten für $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ bei verschiedenen Scanraten. .. - 232 -

Veröffentlichungen und Synchrotonbesuche

Tabelle 12: Liste der Posterpräsentationen

Konferenz	Beitrag	Datum
19. Koordinationschemietreffen, Münster, Deutschland	Poster Präsentation-Investigating the influence of functional groups on bidentate Co(III)-complexes.	24.02-26.02.2025
BYOB-Postersession 2025, Paderborn, Deutschland	Poster Präsentation-Investigating the influence of functional groups on bidentate Co(III)-complexes.	19.02.2025
„Fachgruppentag Nachhaltige Chemie“, Ludwigshafen, Deutschland	-	29.09.2023
31 st International Conference on Photochemistry, Sapporo, Japan	Poster Präsentation-Development of cyclometalated Co(III)-complexes.	23.06-28.07.2023
8 th EuChemS Chemistry Congress, Lissabon, Portugal	Poster Präsentation-Development of an air stable Co(III)-complex for the use in photocatalytic water splitting.	28.08-01.09.2022
BYOB-Postersession 2020, Paderborn, Deutschland	Poster Präsentation-Development of an air stable Co(III)-complex for the use in photocatalytic water splitting.	26.02.2020

Tabelle 13: Liste der Synchroton Aufenthalte

Institut	Synchroton	Datum
DESY, Hamburg, Deutschland	P65	30.04-06.05.2024
DESY, Hamburg, Deutschland	P65	27.04-02.05.2023
DESY, Hamburg, Deutschland	P65	25.05-30.05.2022

Tabelle 14: Liste der Publikationen

Nummer	Publikation
1	Anabel Miletic, Jakob Staube, Felix Fischer, Roland Schoch, Hans Egold, Matthias Bauer, A synthesis of an oxygen inserted complex, <i>Manuskript</i> , 2025 .
2	Anabel Miletic, Jakob Steube, Lorena Fritsch, Roland Schoch, Steffen Scherp, Hans Egold, David Becker, Matthias Bauer, Investigating the influence of functional groups on bidentate Co(III)-species, <i>Manuskript</i> , 2025.
3	Yannik Vukadinovic, Lukas Burkhardt, Ayla Pöpcke, Anabel Miletic, Lorena Fritsch, Björn Altenburger, Roland Schoch, Adam Neuba, Stefan Lochbrunner, Matthias Bauer, When Donors Turn into Acceptors: Ground and Excited State Properties of Fe ^{II} Complexes with Amine-Substituted Tridentate Bis-imidazole-2-ylidene Pyridine Ligands, <i>Inorg. Chem.</i> 2020, 59 (13), 8762-8774. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00393

Anhang

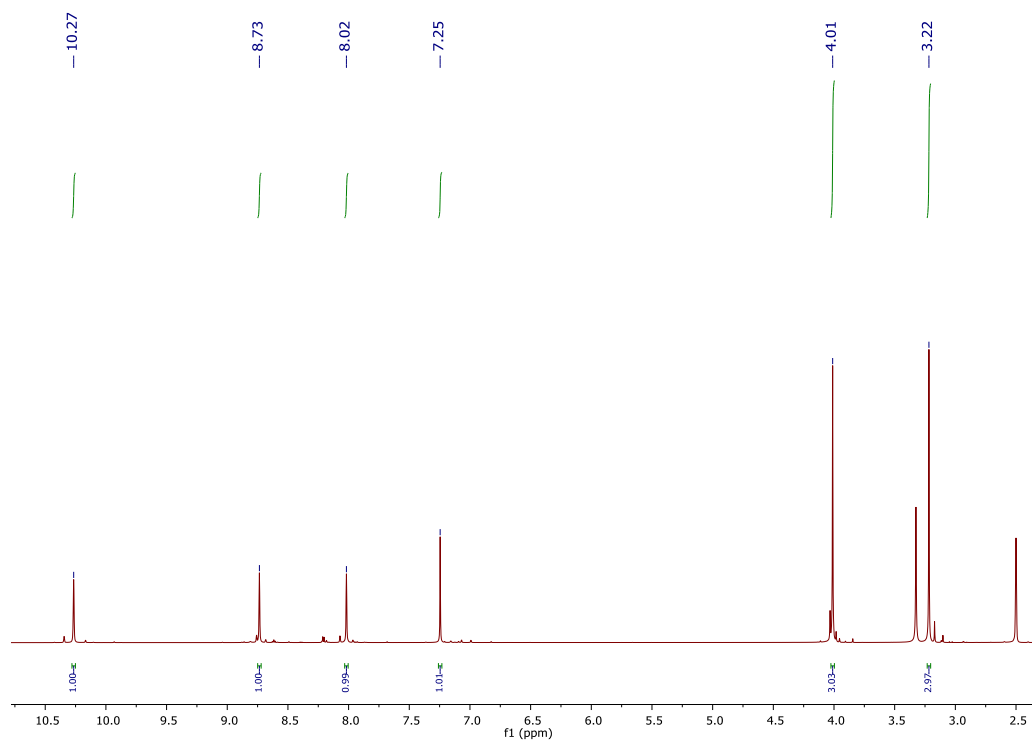
BIP^{NMe2}

Abbildung 76: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden BIP^{NMe2} in DMSO.

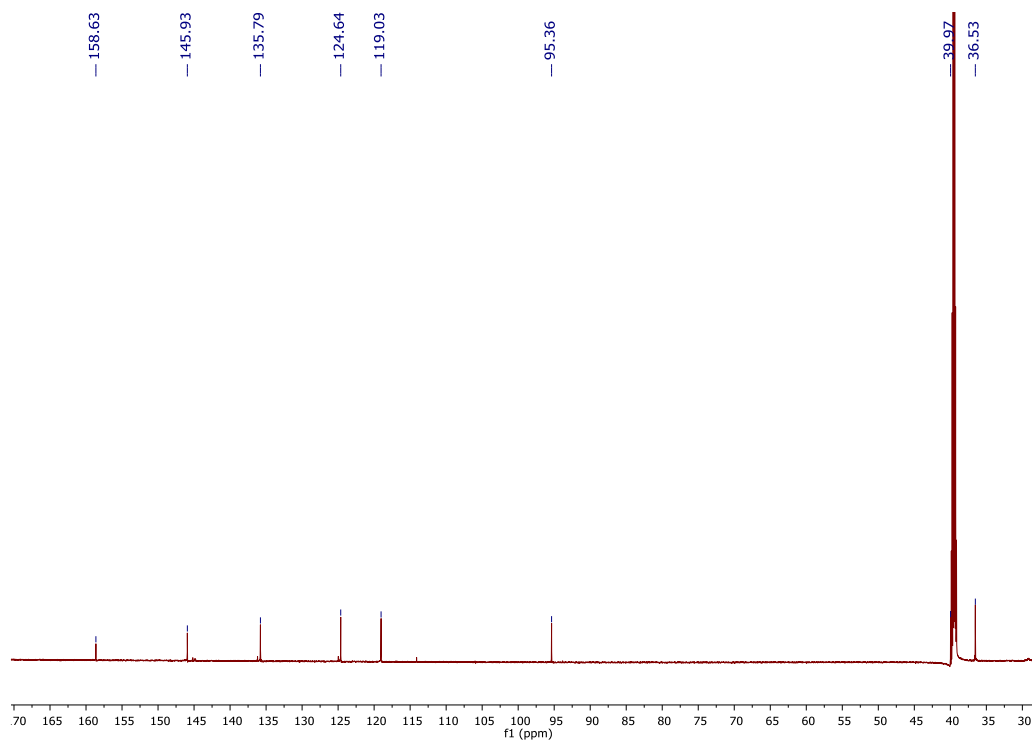


Abbildung 77: ¹³C-Spektrum für den Liganden BIP^{NMe2} in DMSO

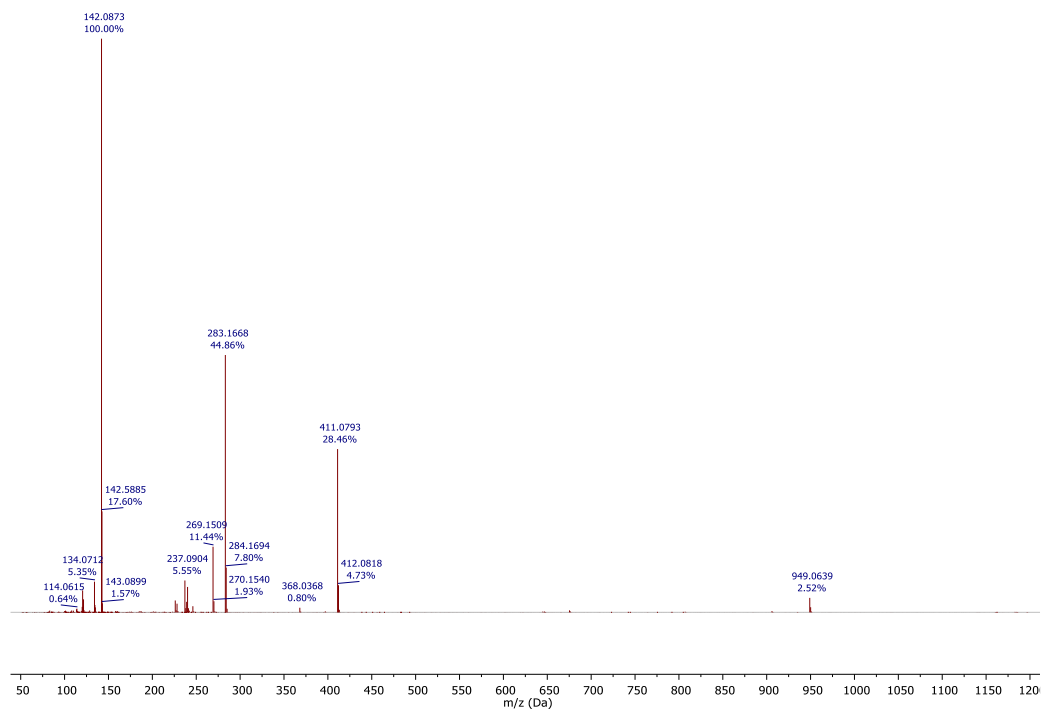


Abbildung 78: ESI-MS-Spektrum für den Liganden $\text{BIP}^{\text{NMe}_2}$ in MeCN.

$m\text{-CF}_3\text{ppz}$

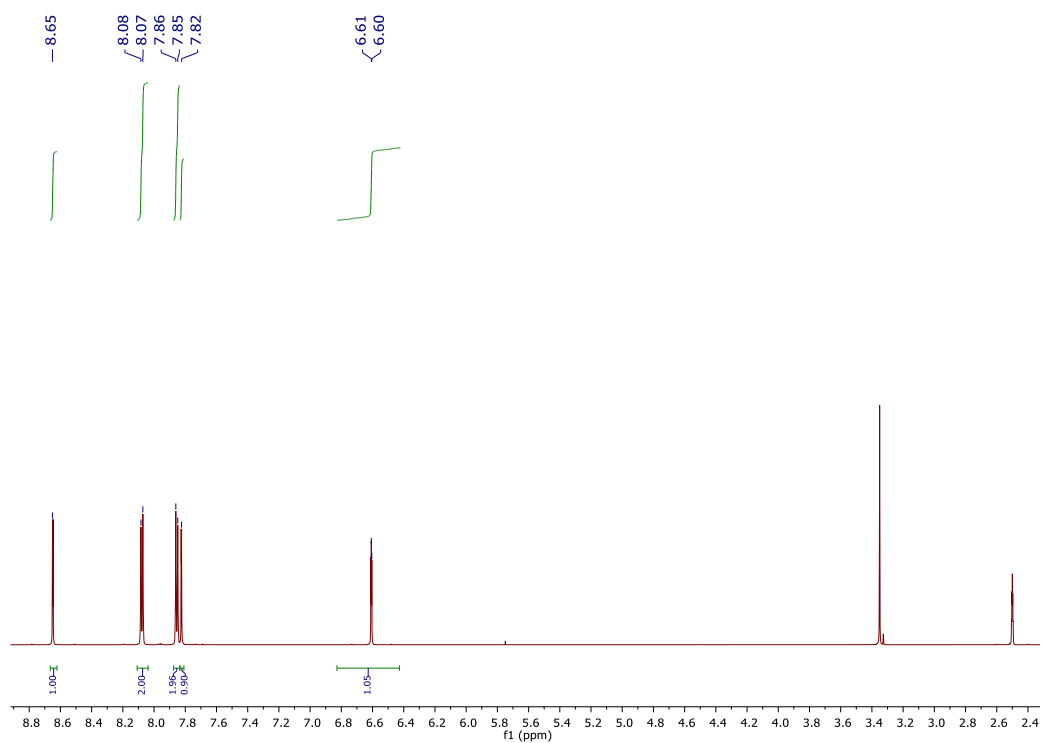


Abbildung 79: ^1H -NMR Spektrum für den Liganden $m\text{-CF}_3\text{ppz}$ in DMSO.

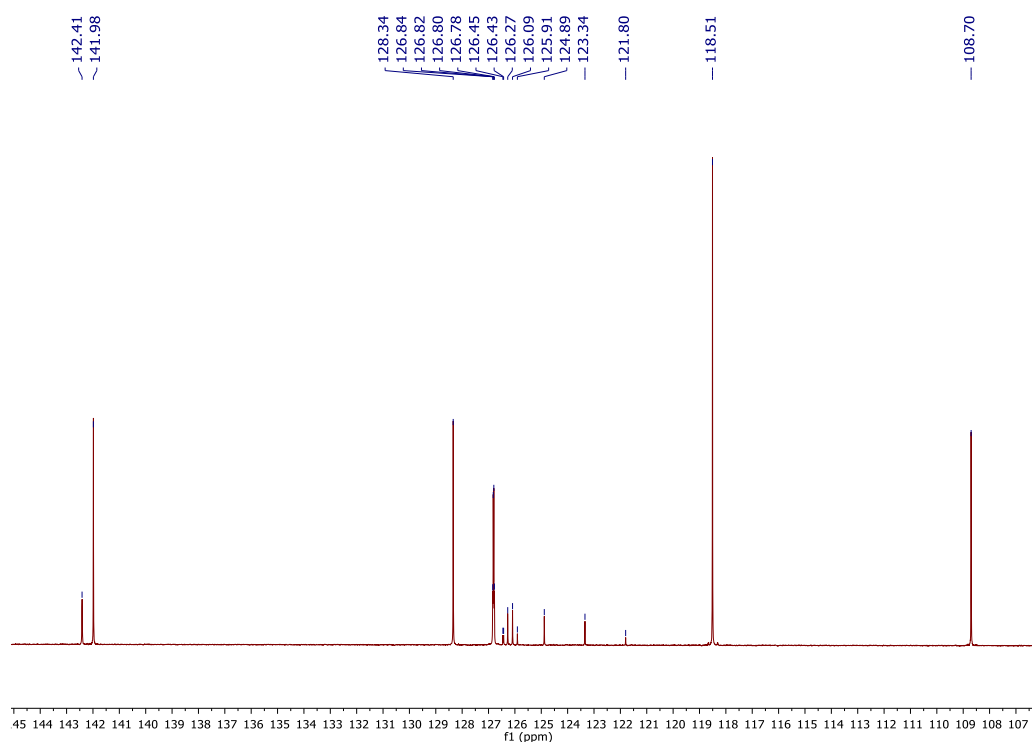


Abbildung 80: ^{13}C -NMR Spektrum für den Liganden *m*- CF_3ppz in DMSO.

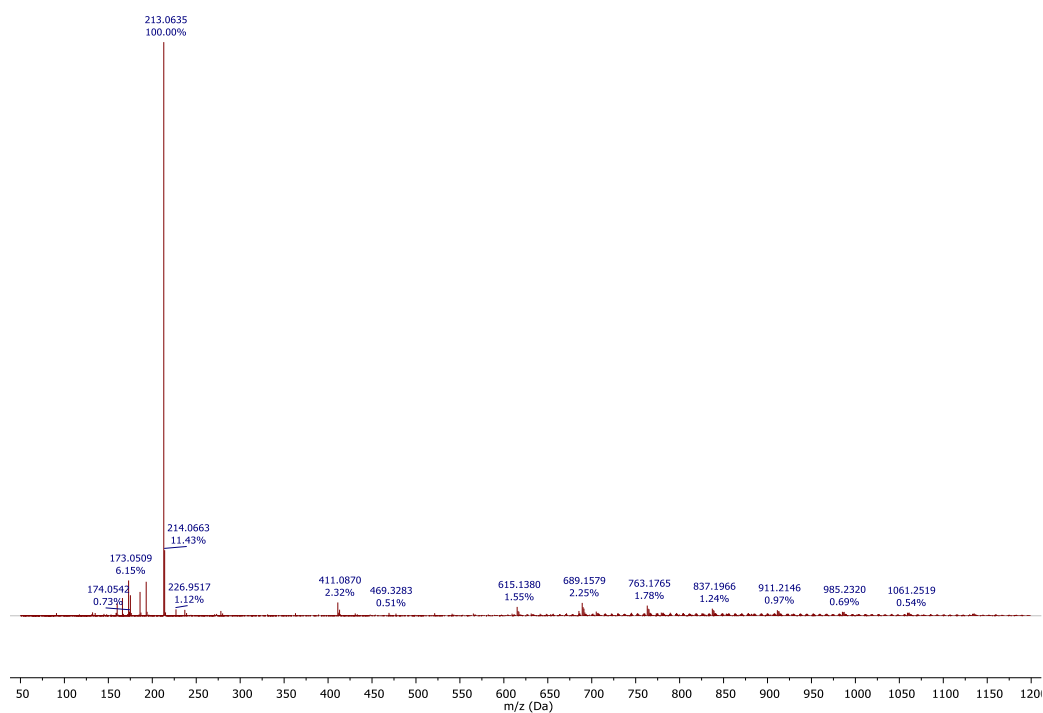
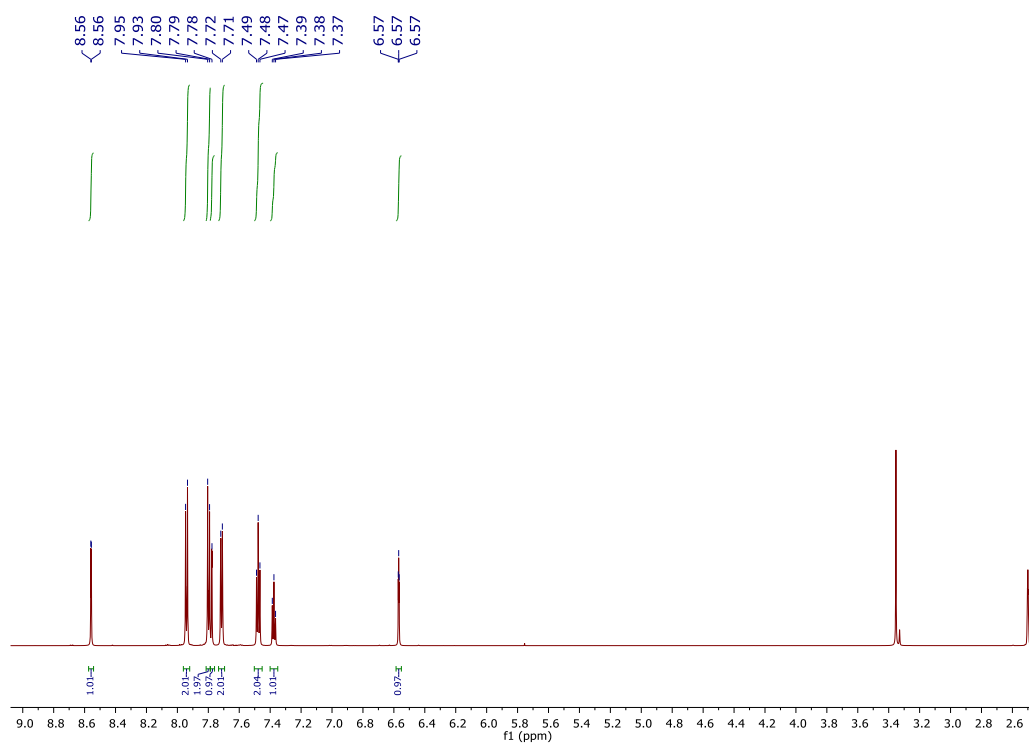
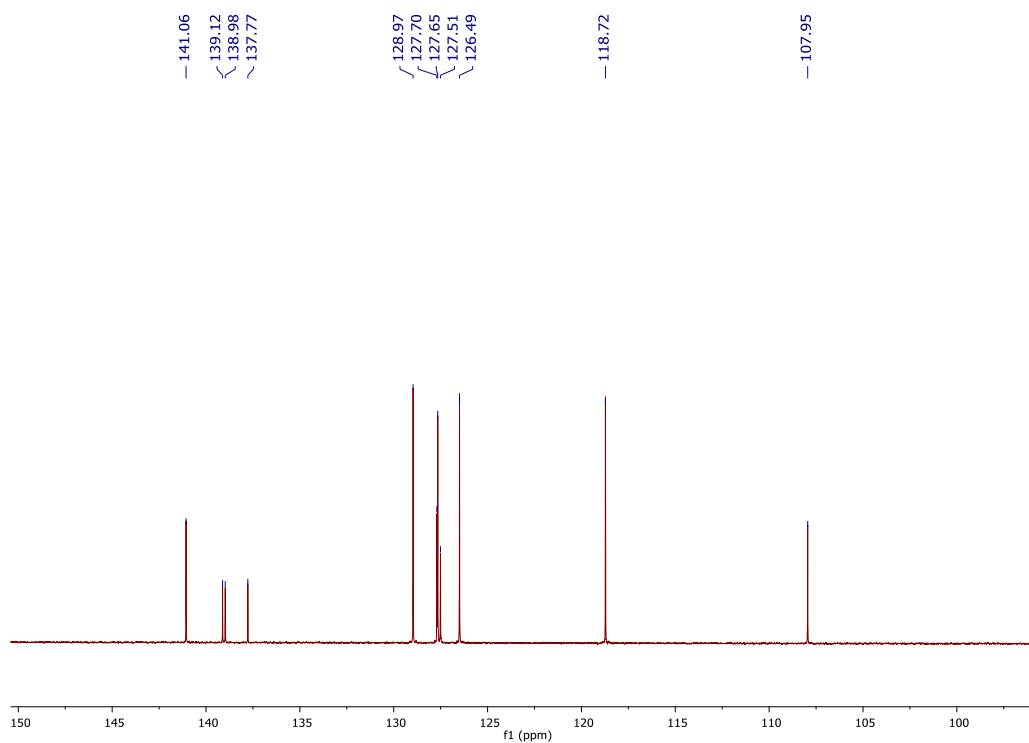


Abbildung 81: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *m*- CF_3ppz in MeCN.

m-bppzAbbildung 82: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden *m*-bppz in DMSO.Abbildung 83: ¹³C-NMR Spektrum für den Liganden *m*-bppz in DMSO

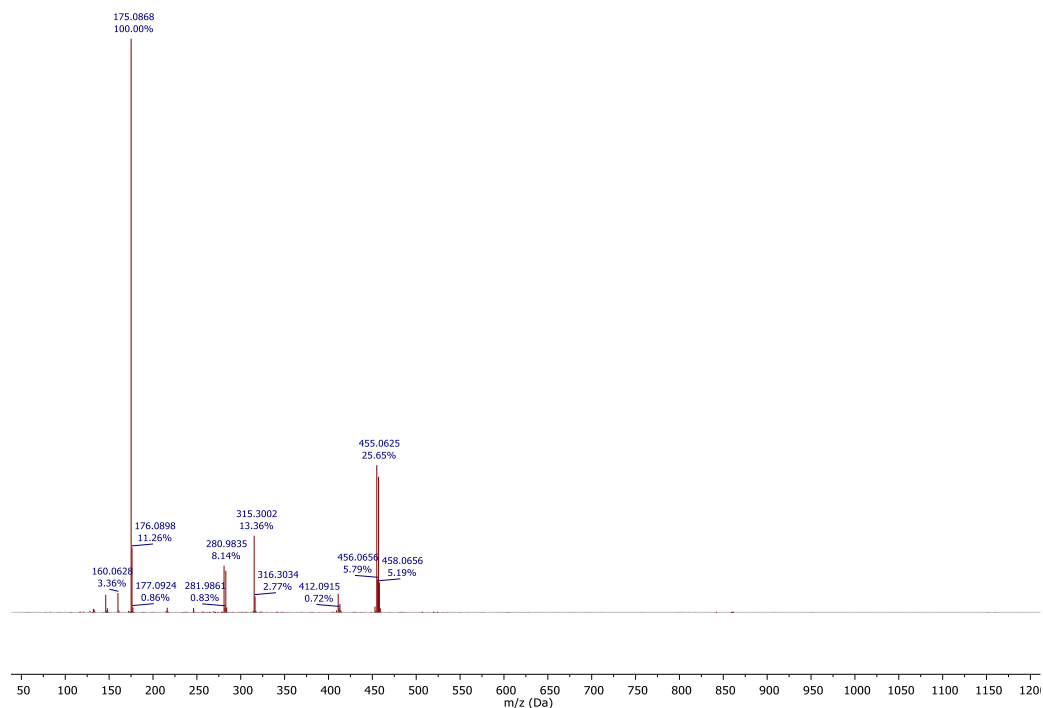


Abbildung 84: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *m*-bppz in MeCN.

***m*-Fppz**

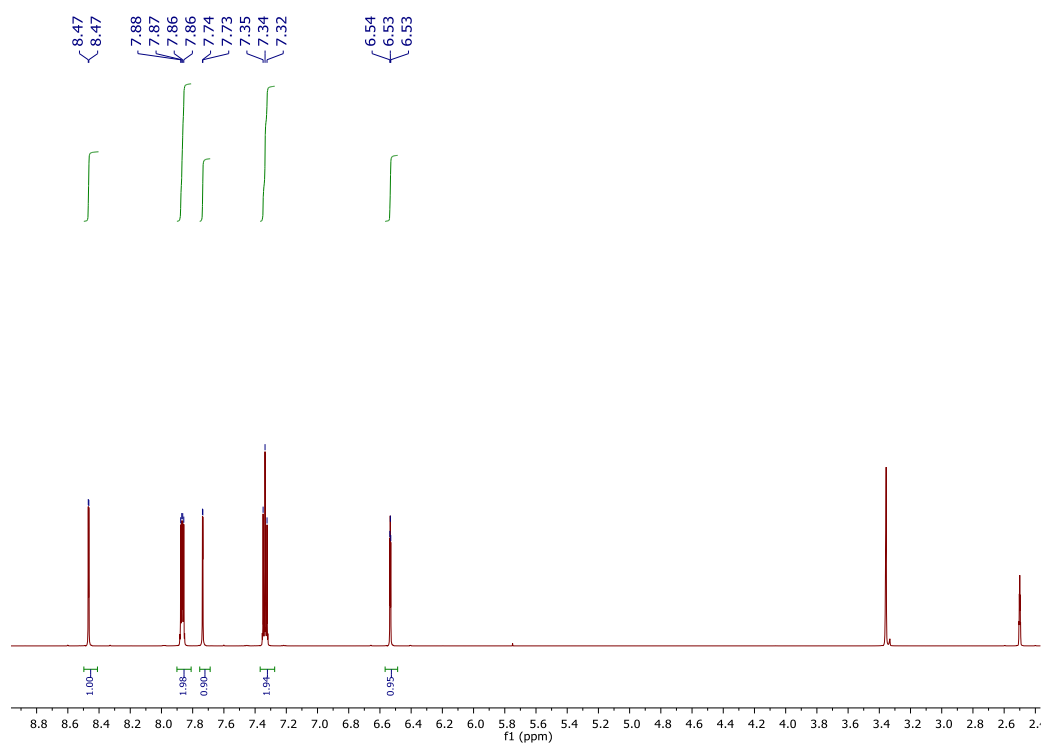


Abbildung 85: ^1H -NMR Spektrum für den Liganden *m*-Fppz in DMSO

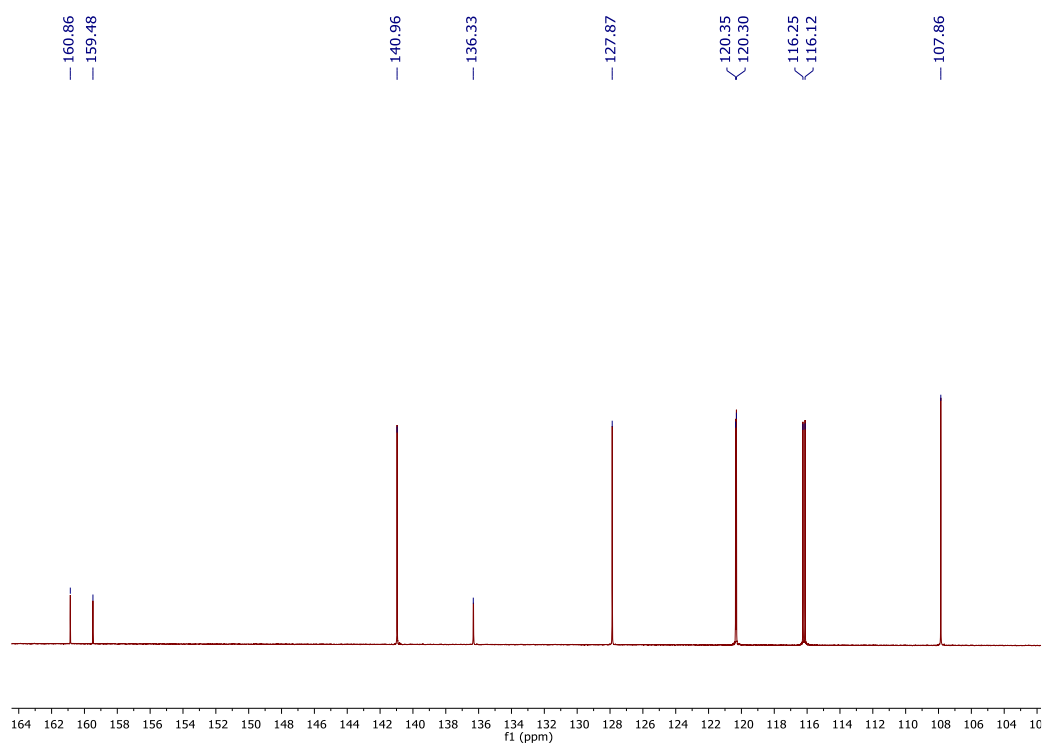
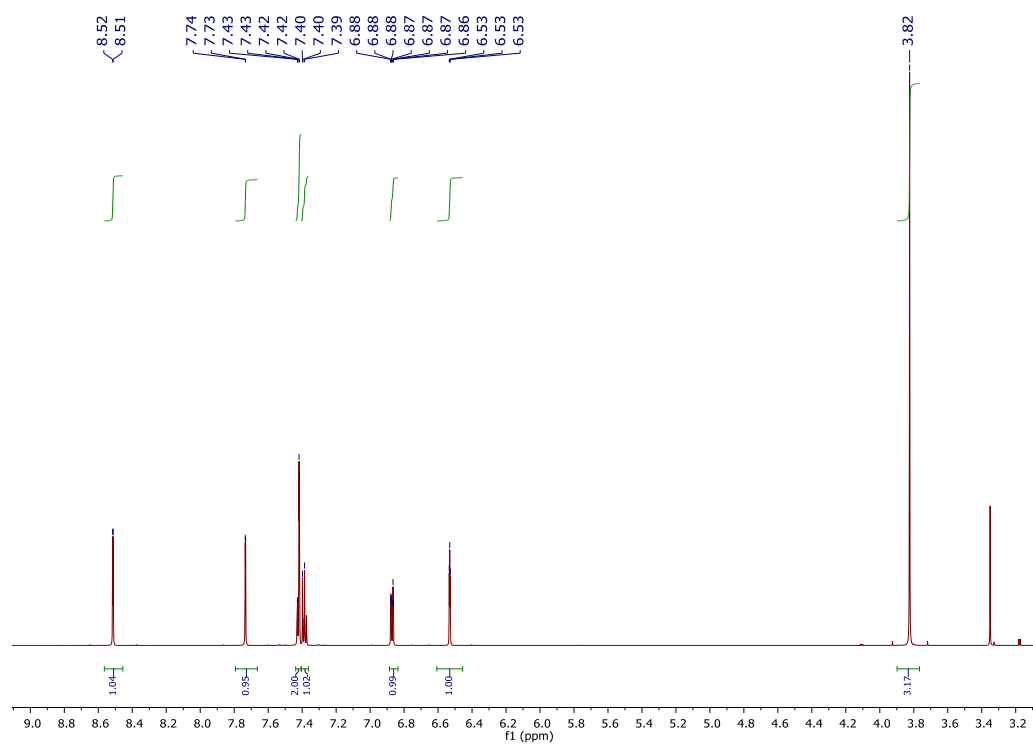
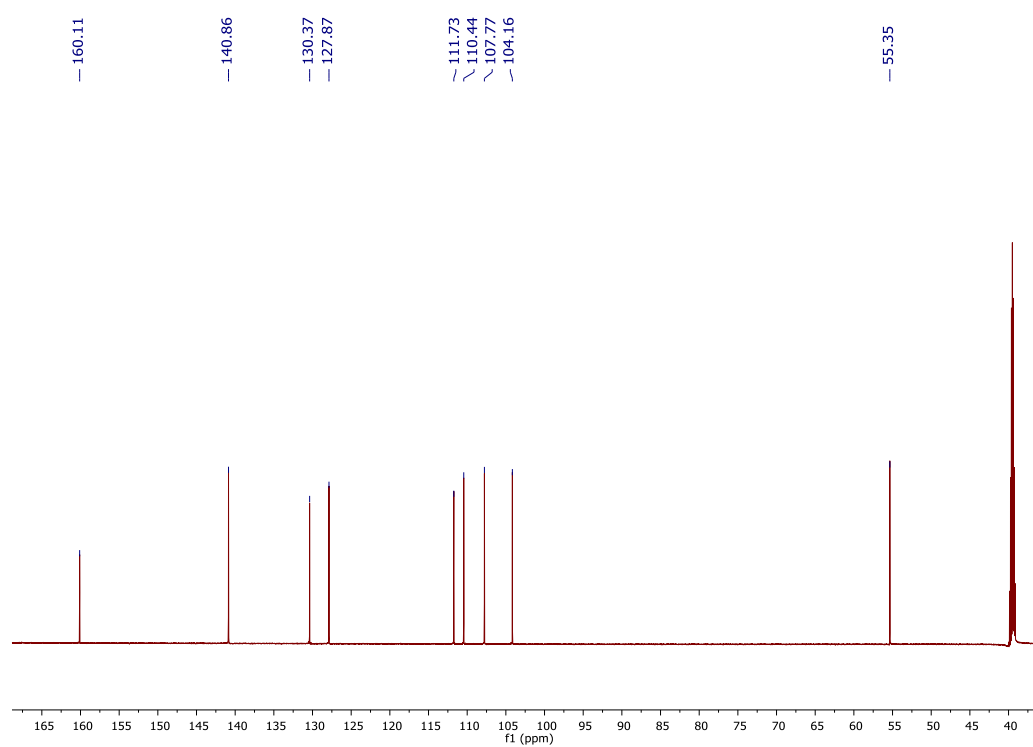


Abbildung 86: ^{13}C -NMR Spektrum für den Liganden *m*-Fppz in DMSO.



Abbildung 87: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *m*-Fppz in MeCN.

***m*-OMeppz**Abbildung 88: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden *m*-OMeppz in DMSO.Abbildung 89: ¹³C-NMR Spektrum für den Liganden *m*-OMeppz in DMSO.

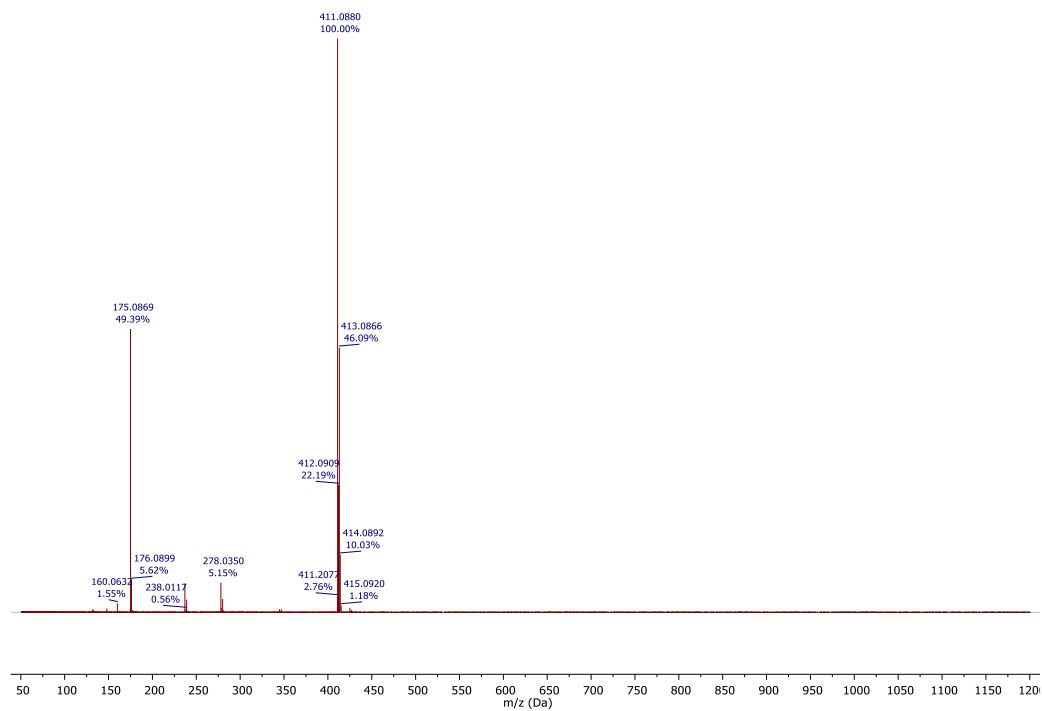
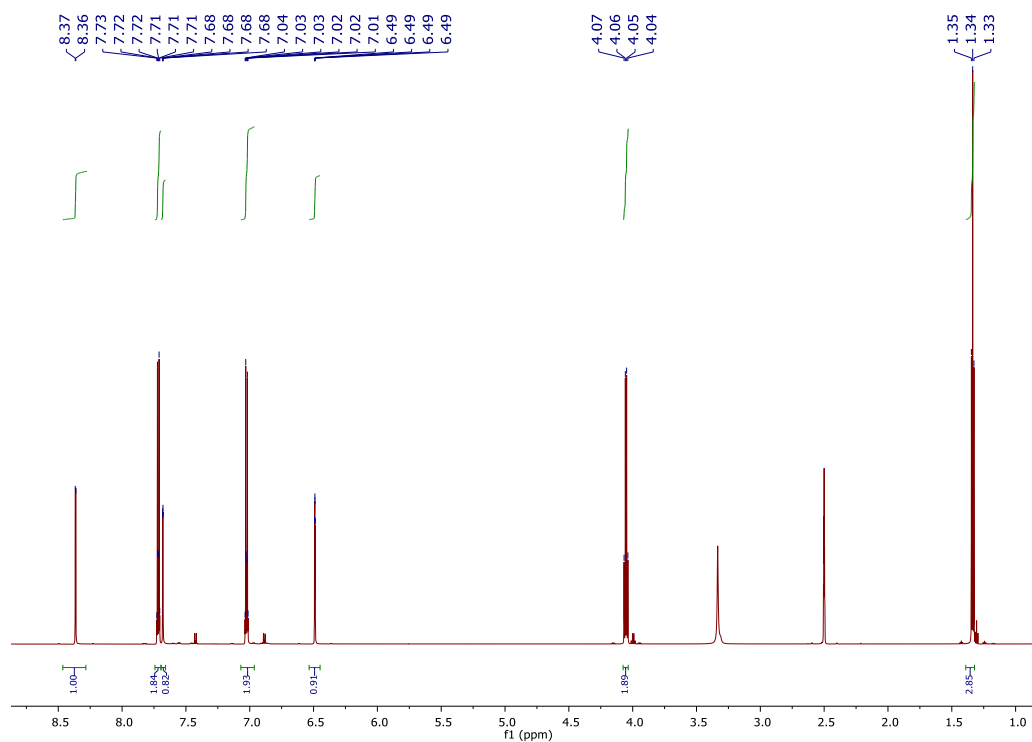
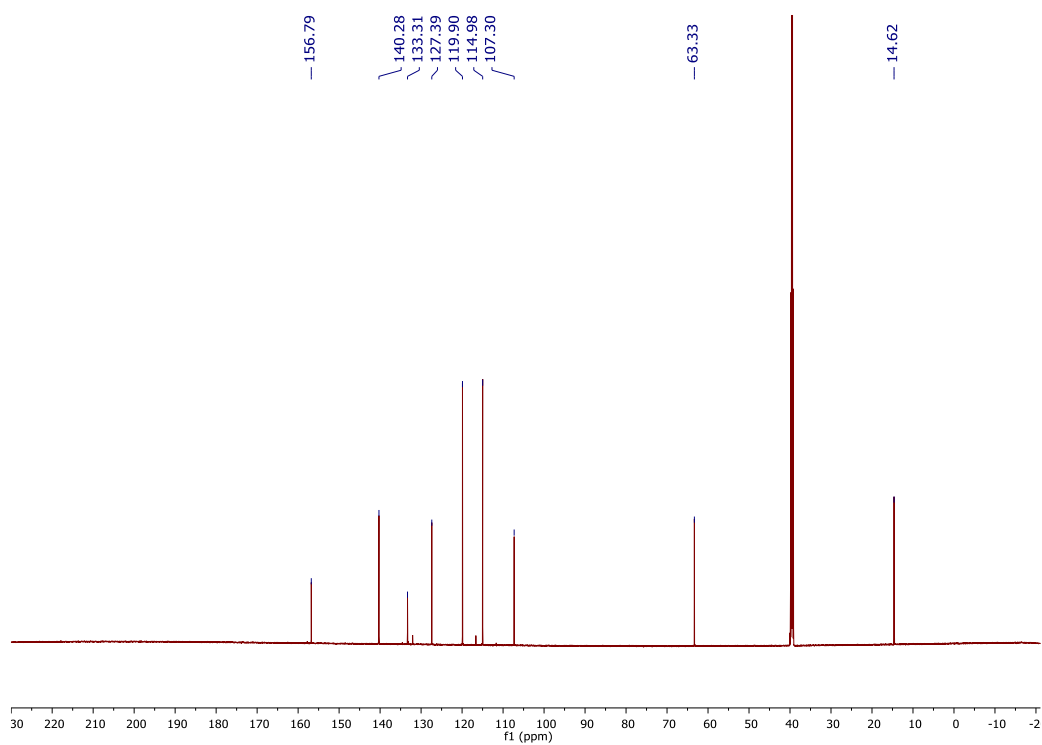
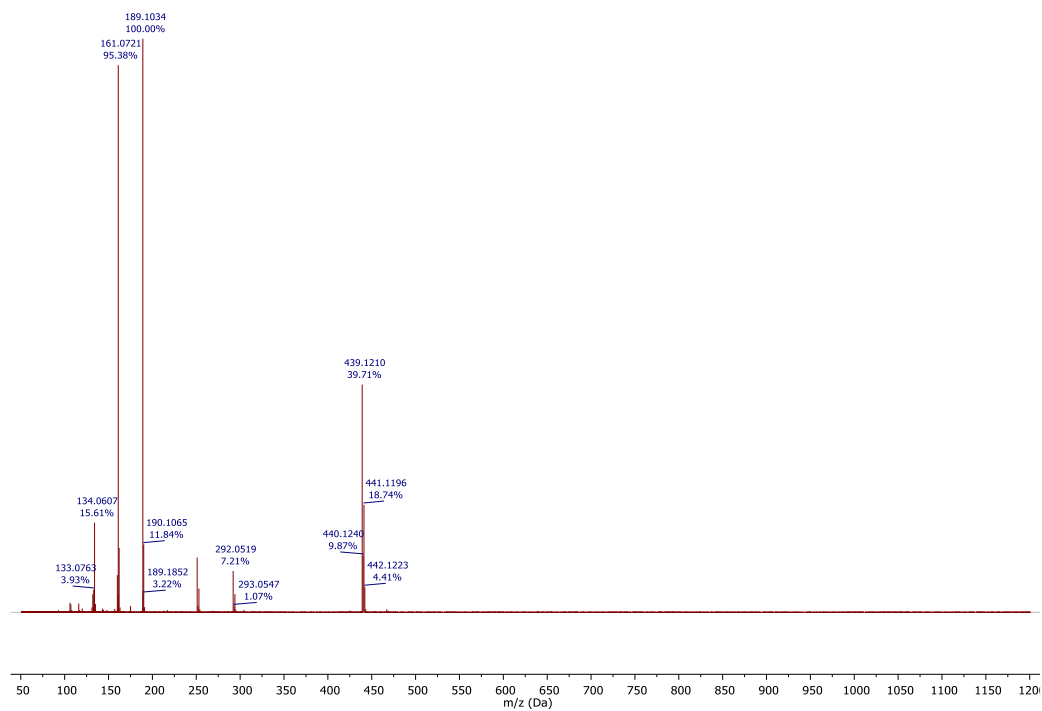
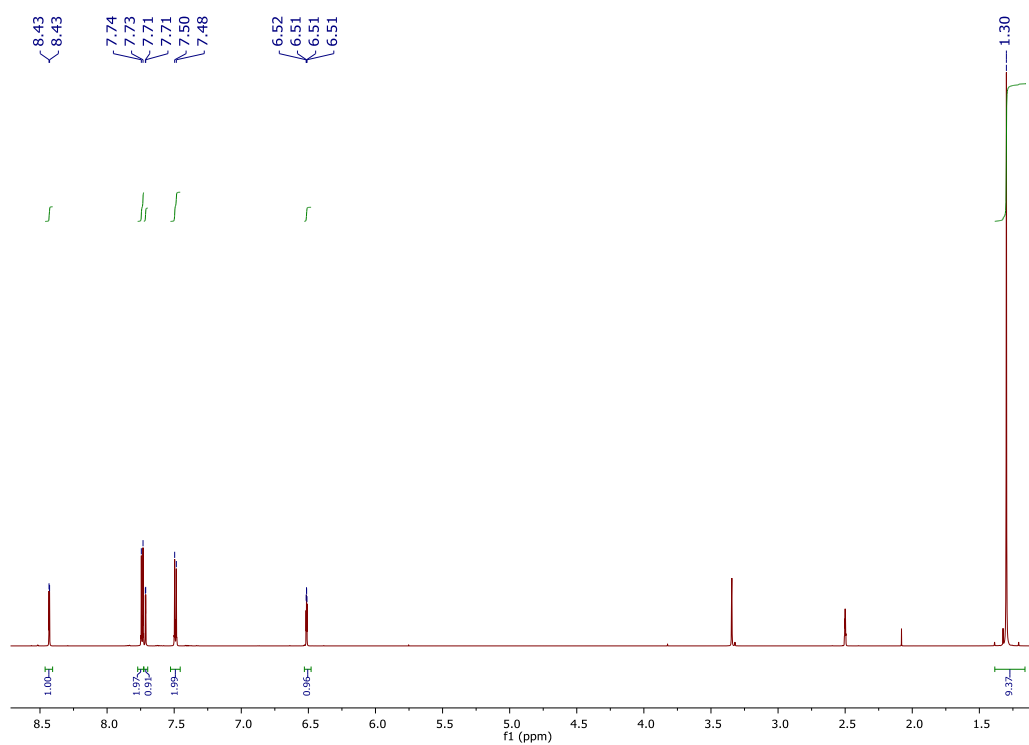


Abbildung 90: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *m*-OMeppz in MeCN.

***m*-OEtppz**Abbildung 91: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden *m*-OEtppz in DMSO.Abbildung 92: ¹³C-NMR Spektrum für den Liganden *m*-OEtppz in DMSO.

Abbildung 93: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *m*-OEtppz in MeCN.***m*-tbuppz**Abbildung 94: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden *m*-tbuppz in DMSO.

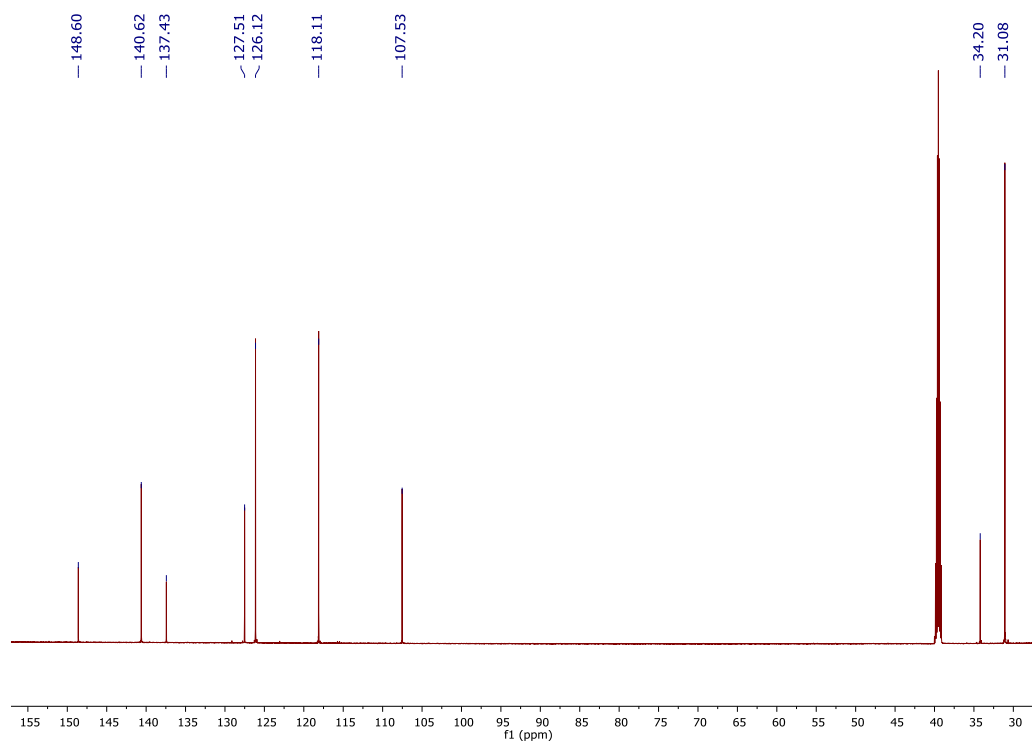
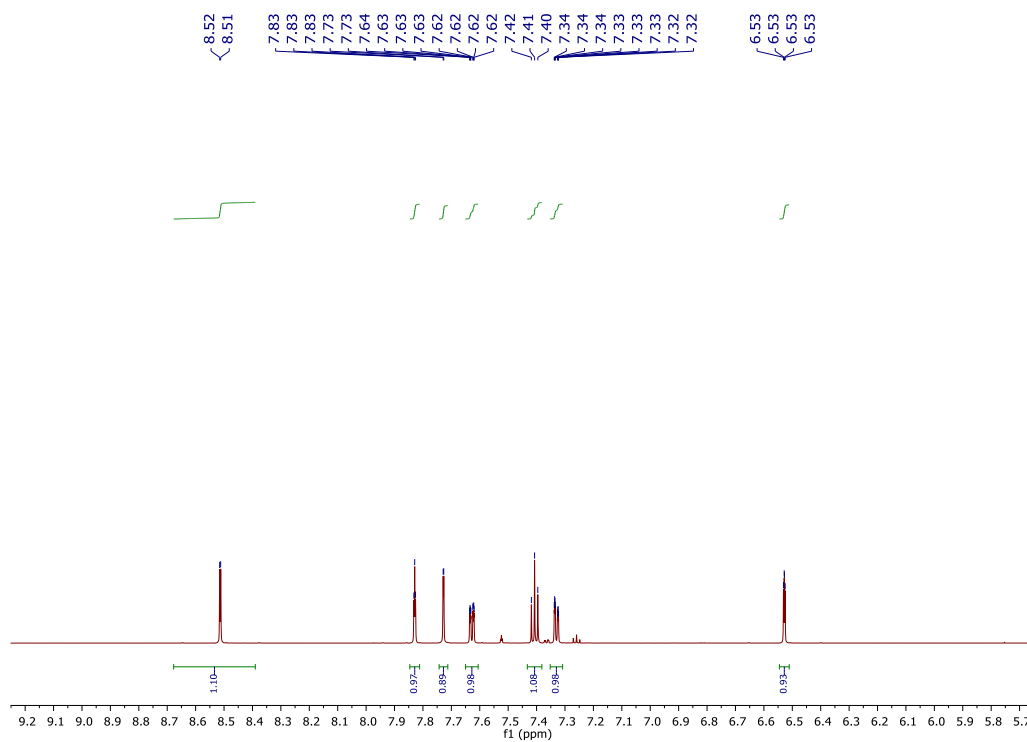
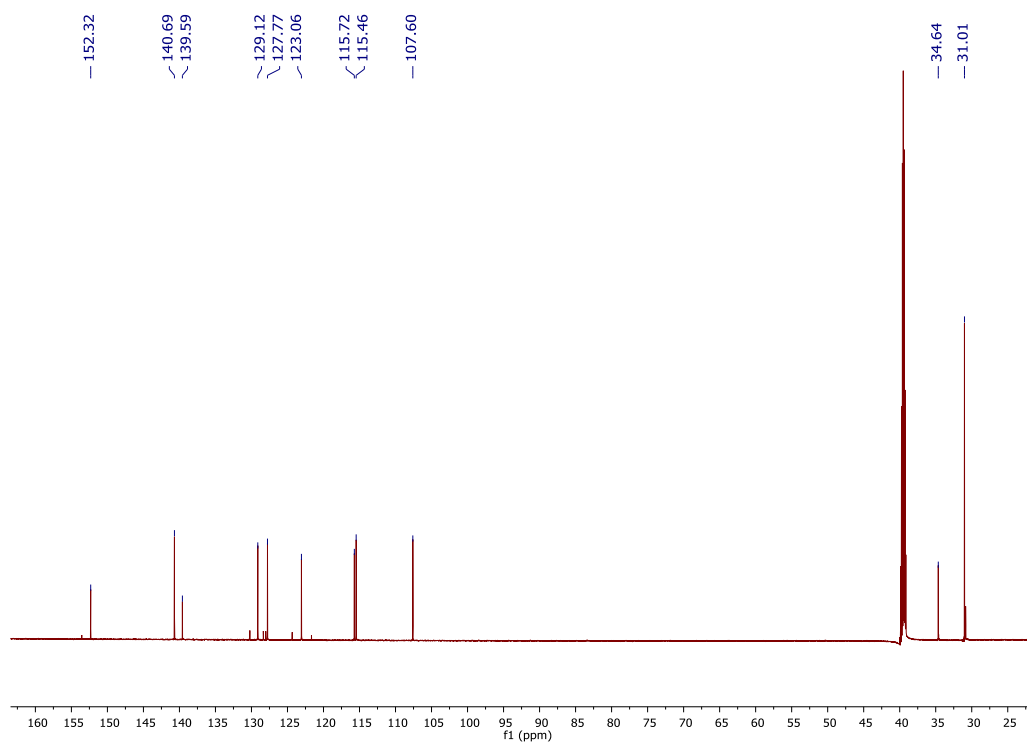


Abbildung 95: ^{13}C -NMR Spektrum für den Liganden *m*-tbuppz in DMSO.



Abbildung 96: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *m*-tbuppz in MeCN.

***p*-tbuppz**Abbildung 97: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden *p*-tbuppz in DMSO.Abbildung 98: ¹³C-NMR Spektrum für den Liganden *p*-tbuppz in DMSO

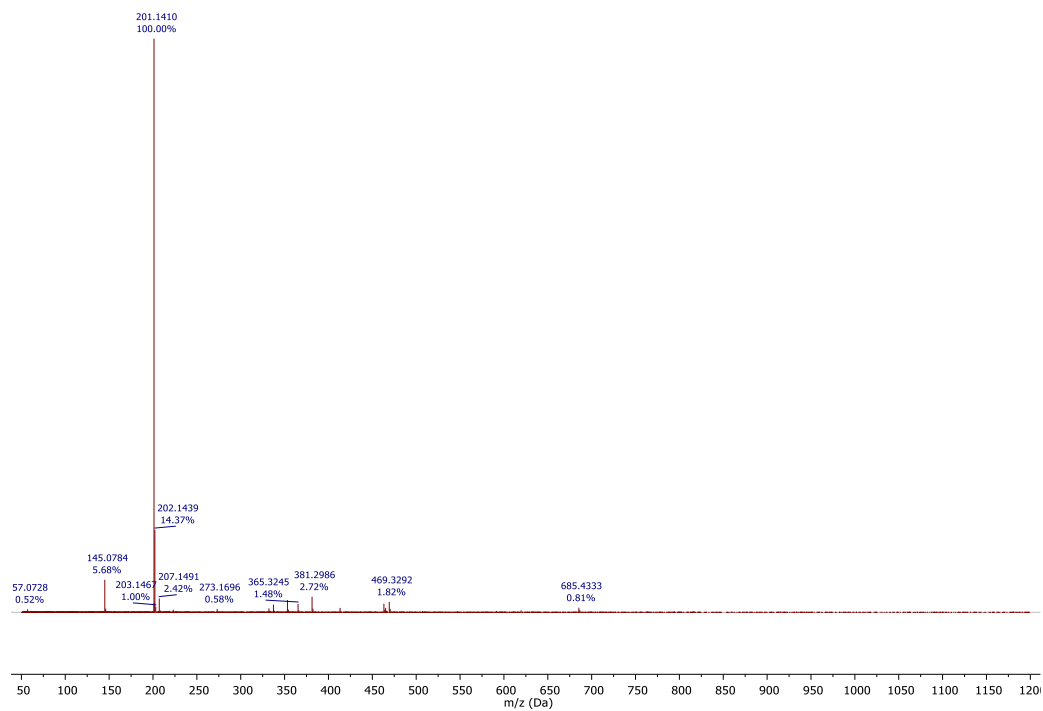


Abbildung 99: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *p*-tbuppz in MeCN.

***p*-OMeppz**

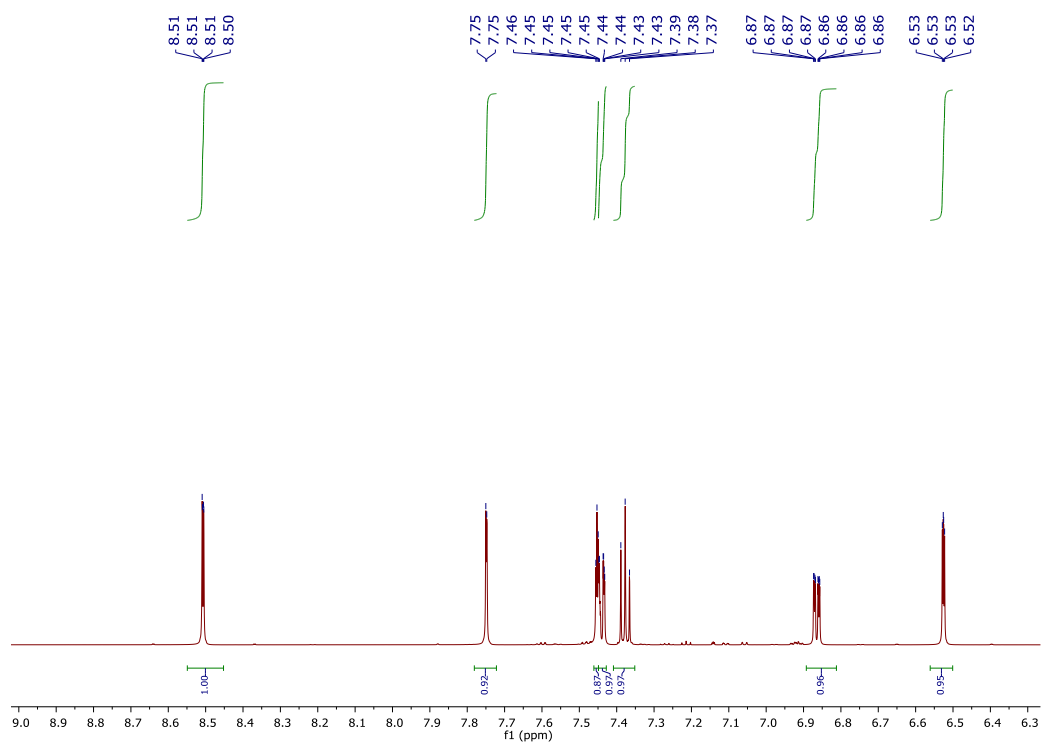
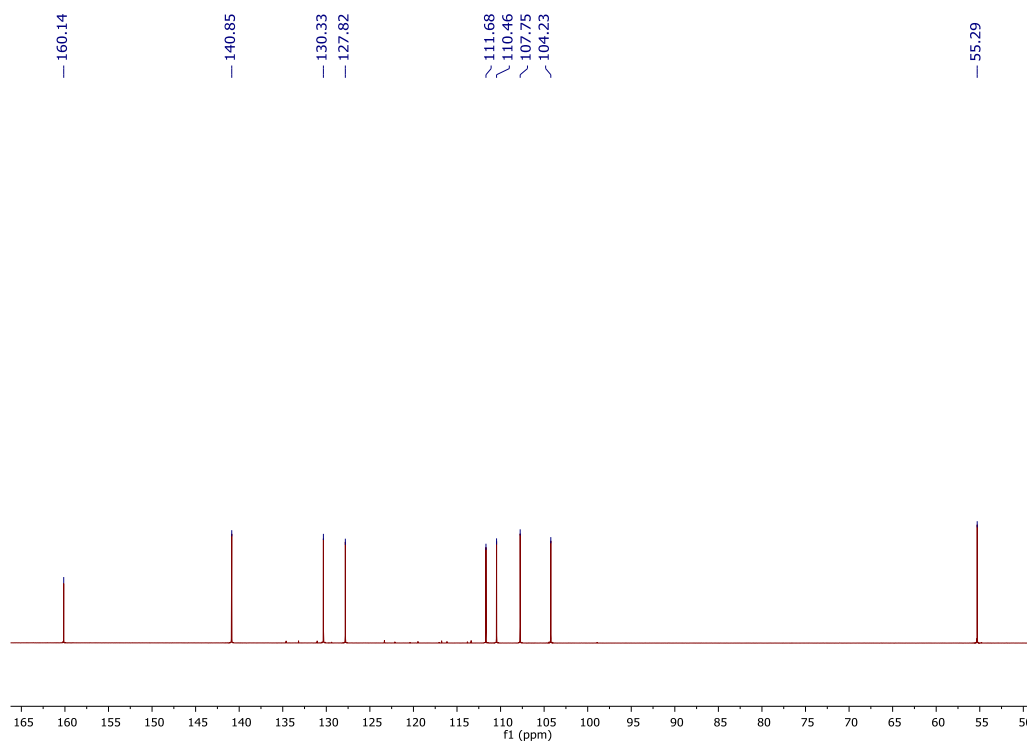
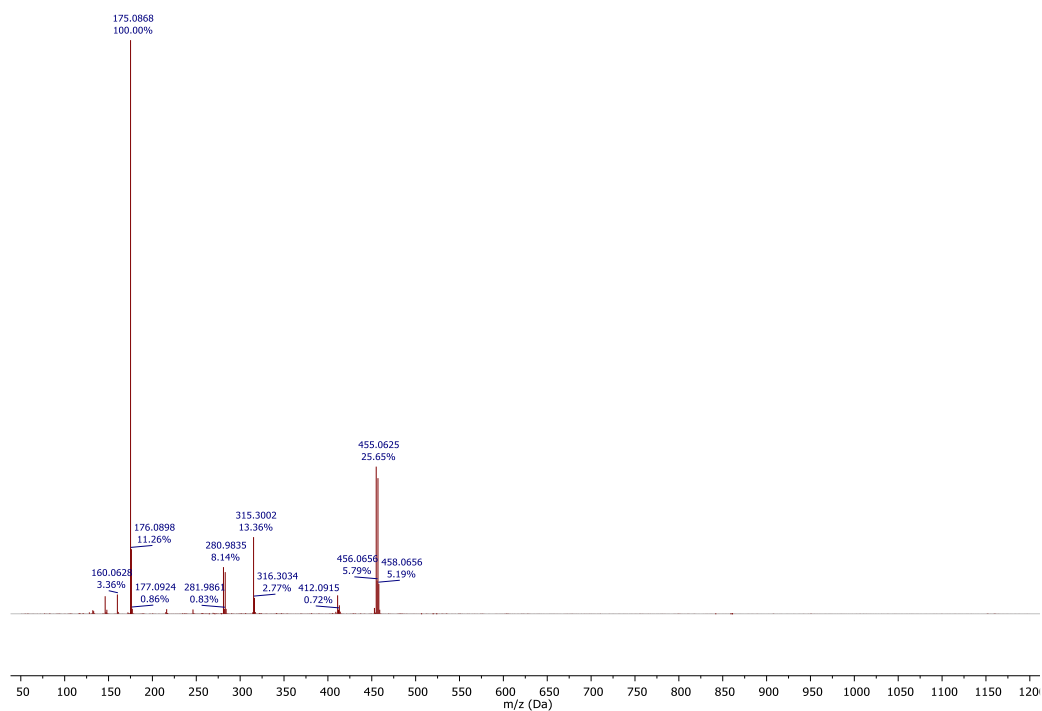
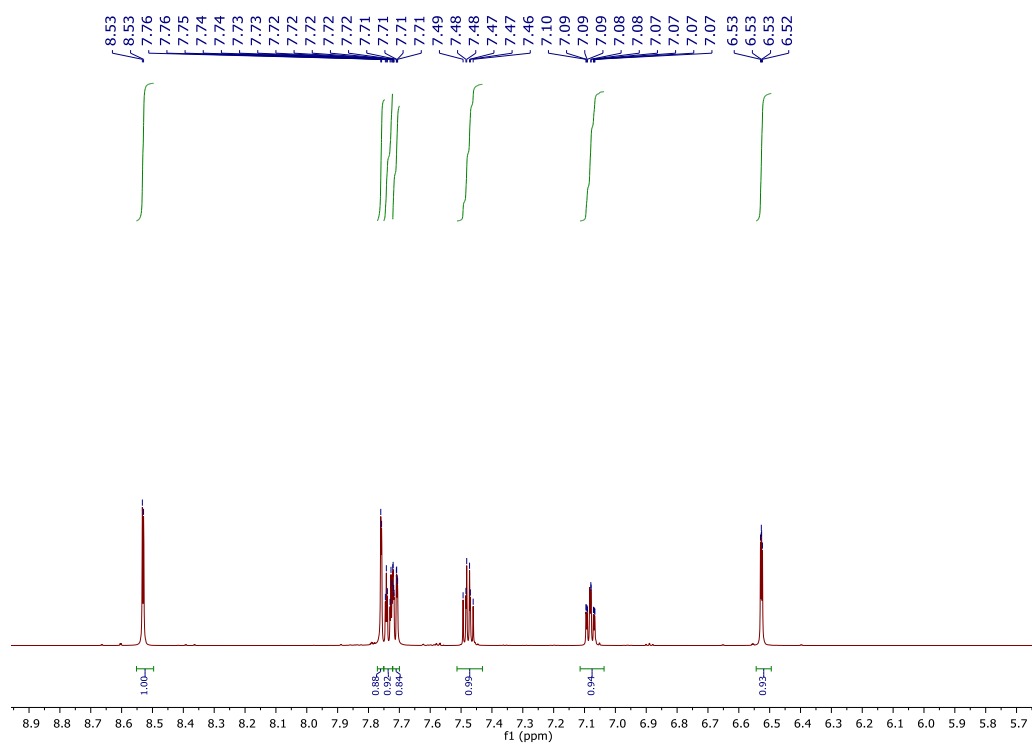
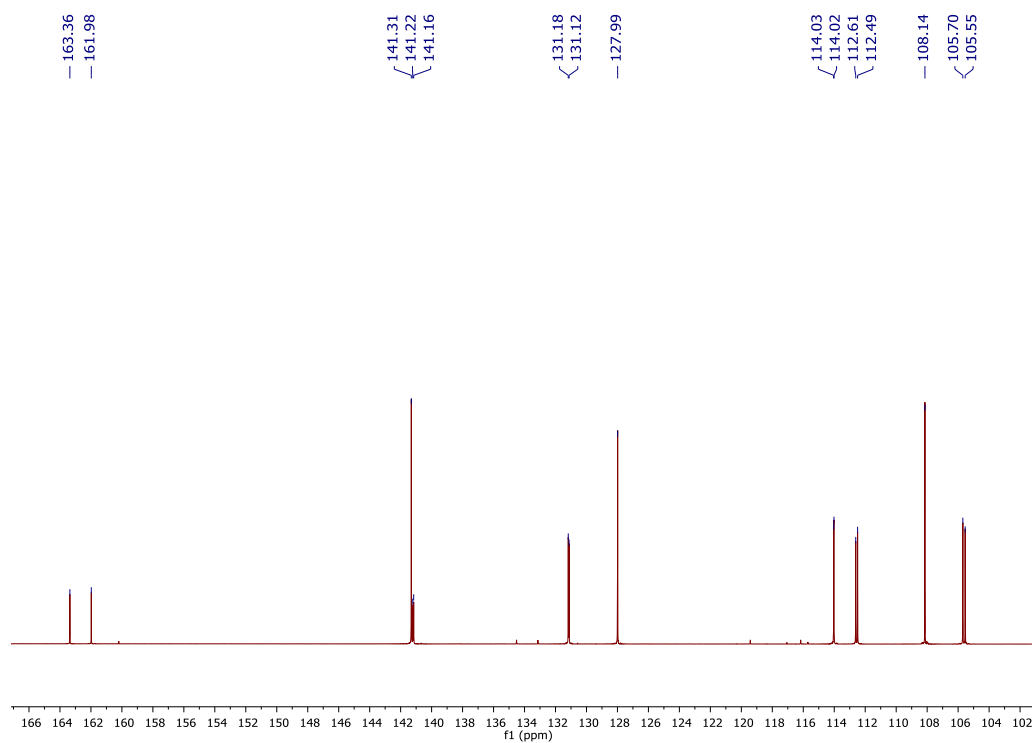


Abbildung 100: ^1H -NMR Spektrum für den Liganden *p*-OMeppz in DMSO.

Abbildung 101: ^{13}C -NMR Spektrum für den Liganden *p*-OMeppz in DMSO.Abbildung 102: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *p*-OMeppz in MeCN.

***p*-Fppz**Abbildung 103: ¹H-NMR Spektrum für den Liganden *p*-Fppz in DMSO.Abbildung 104: ¹³C-NMR Spektrum für den Liganden *p*-Fppz in DMSO.

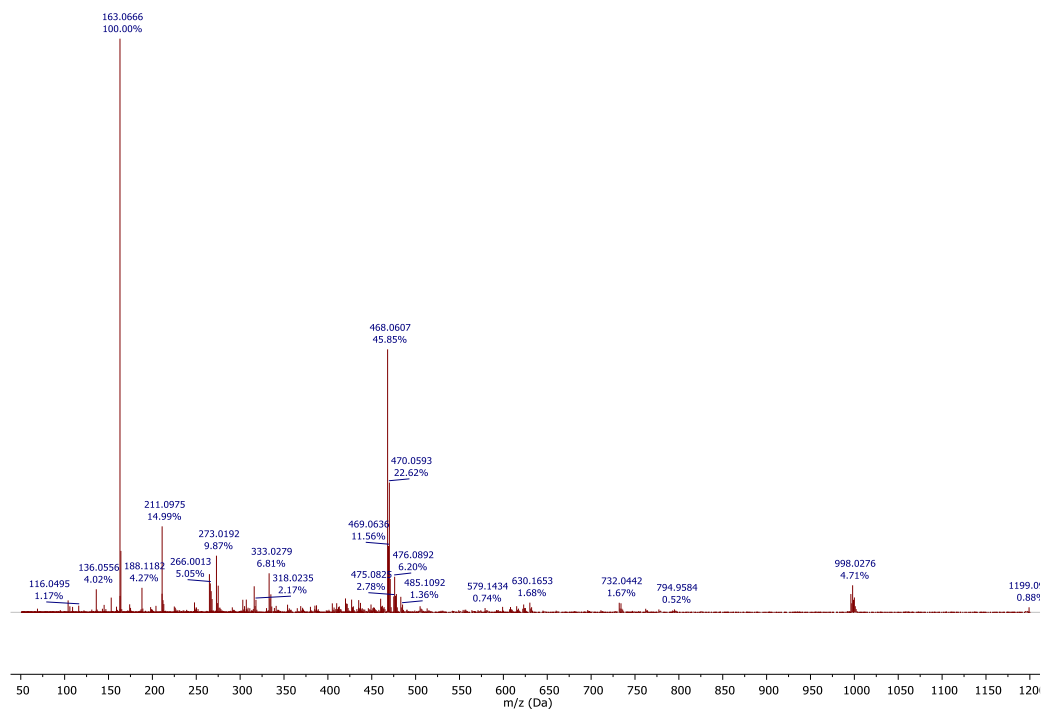
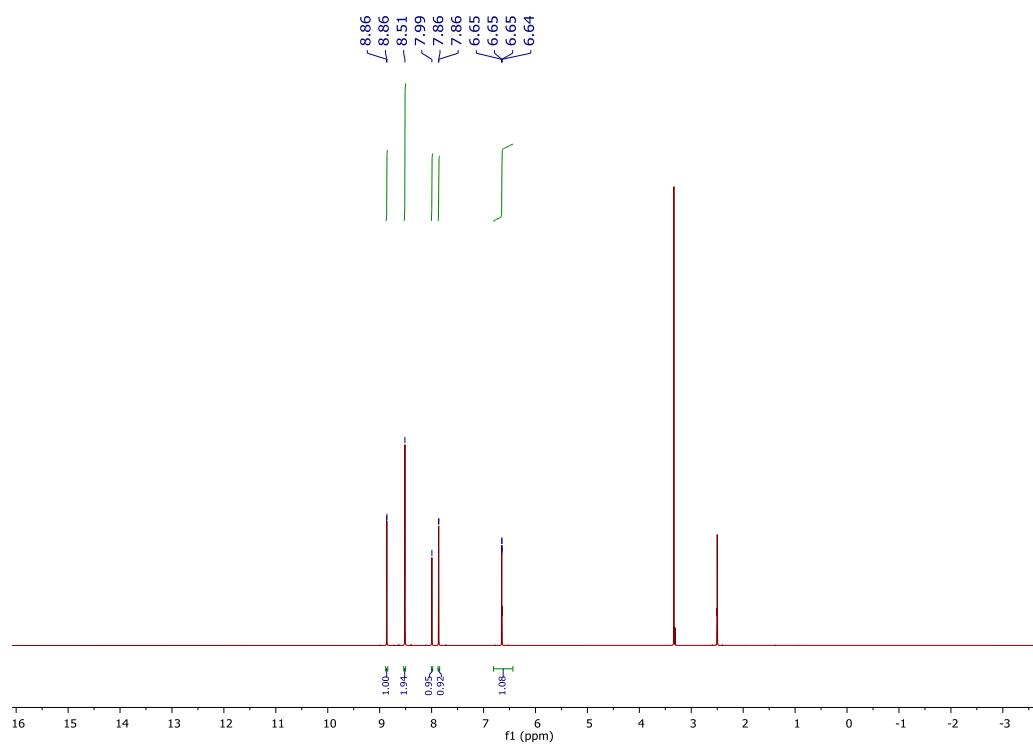
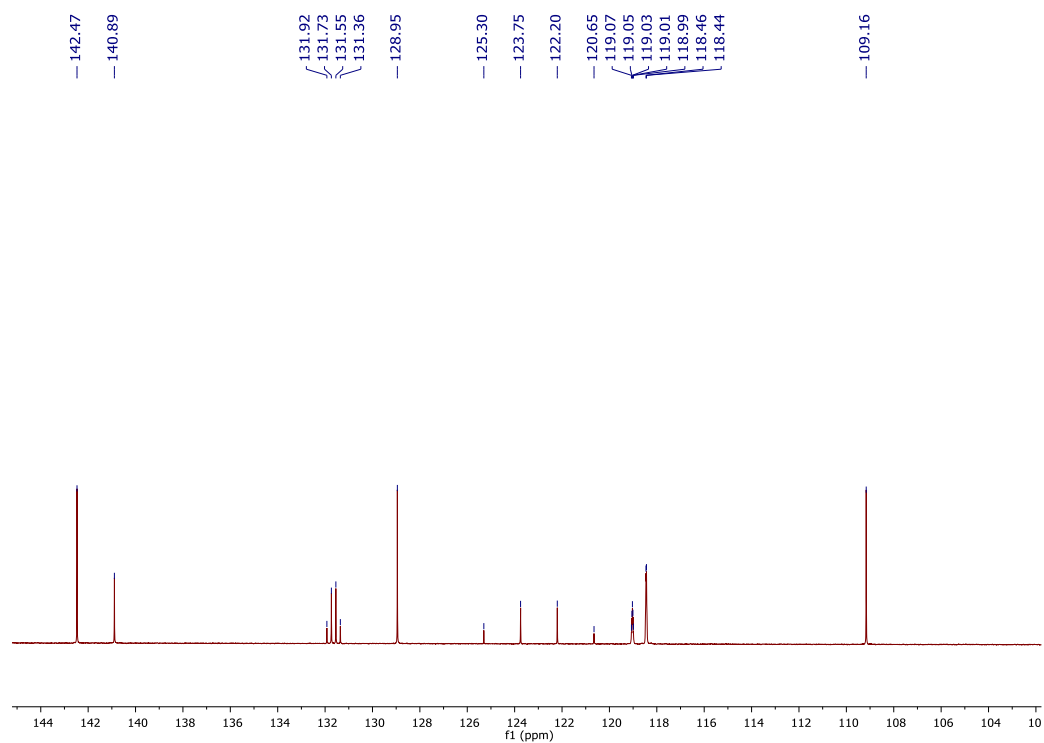


Abbildung 105: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *p*-Fppz in MeCN.

(CF₃)₂ppz**Abbildung 106:** ¹H-NMR Spektrum für den Liganden (CF₃)₂ppz in DMSO.**Abbildung 107:** ¹³C-NMR Spektrum für den Liganden (CF₃)₂ppz in DMSO.

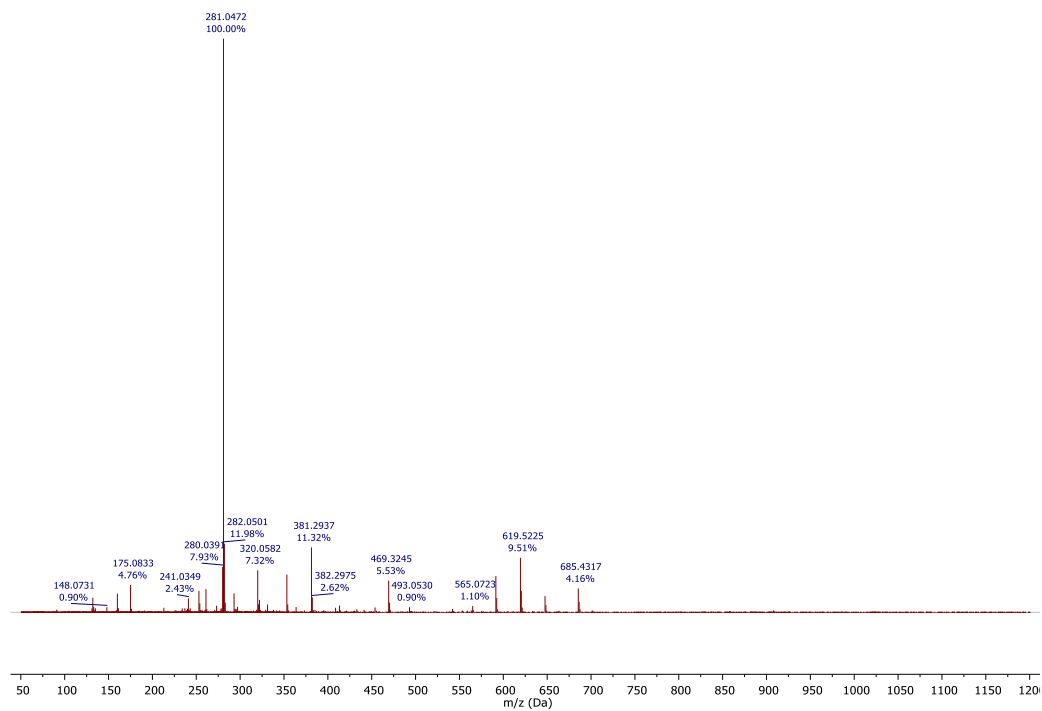


Abbildung 108: ESI-MS-Spektrum für den Liganden $(\text{CF}_3)_2\text{ppz}$ in MeCN.

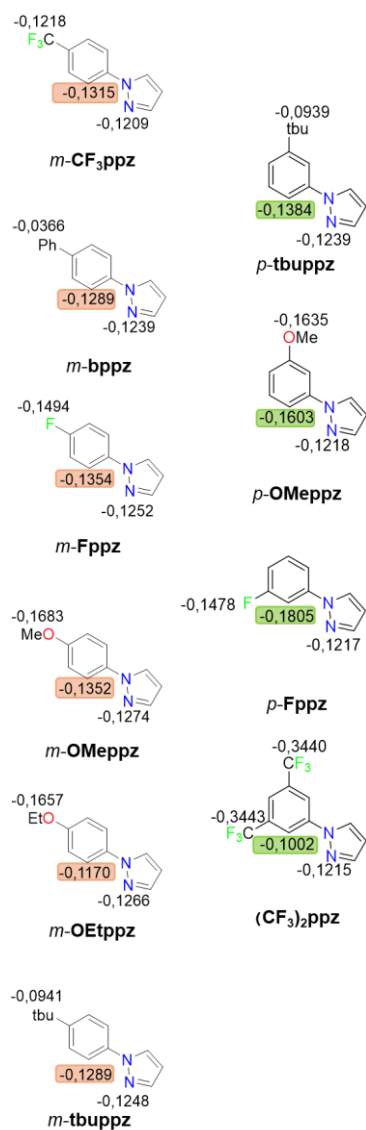
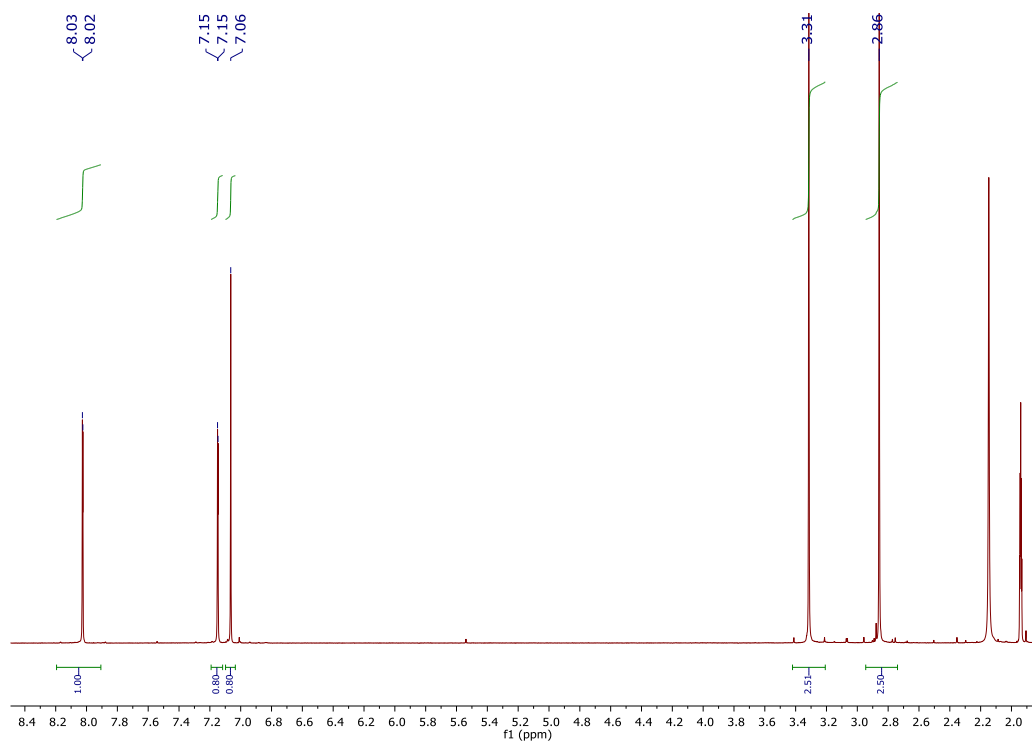
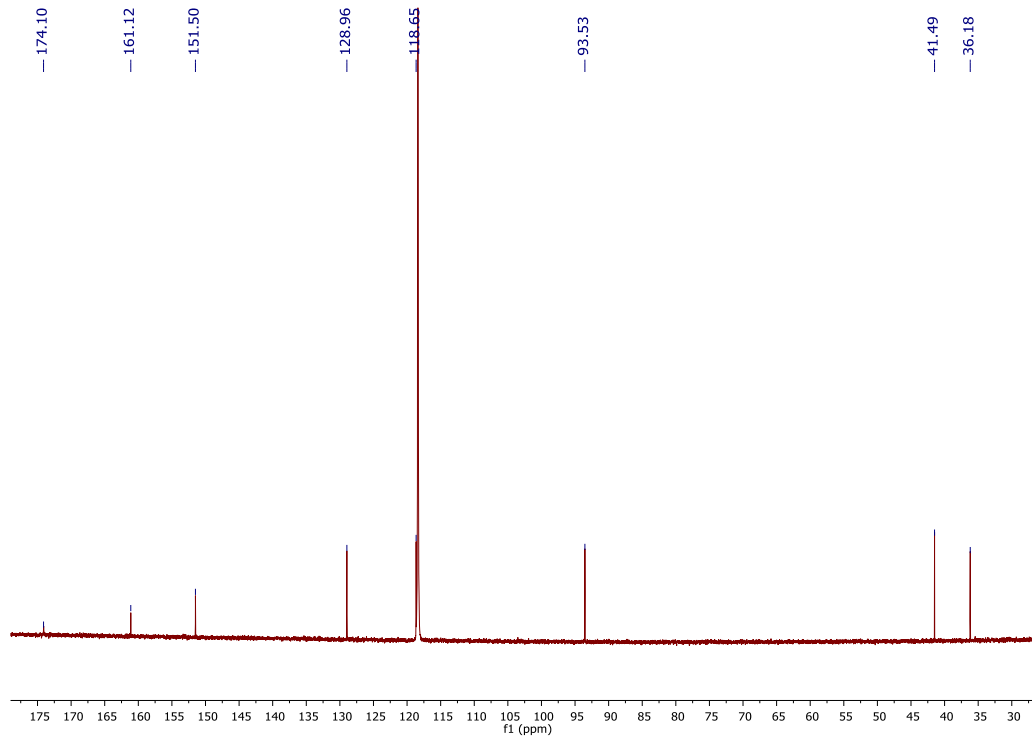


Abbildung 109: Berechnete Löwdin-Ladungen für eine PbEh-3c Optimierung der Liganden: *m*-CF₃ppz, *m*-bppz, *m*-Fppz, *m*-OMeppz, *m*-OEtppz, *m*-tbuppz, *p*-tbuppz, *p*-OMeppz, *p*-Fppz, (CF₃)₂ppz.

Komplexspektren

Abbildung 110: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ in MeCN.Abbildung 111: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ in MeCN.

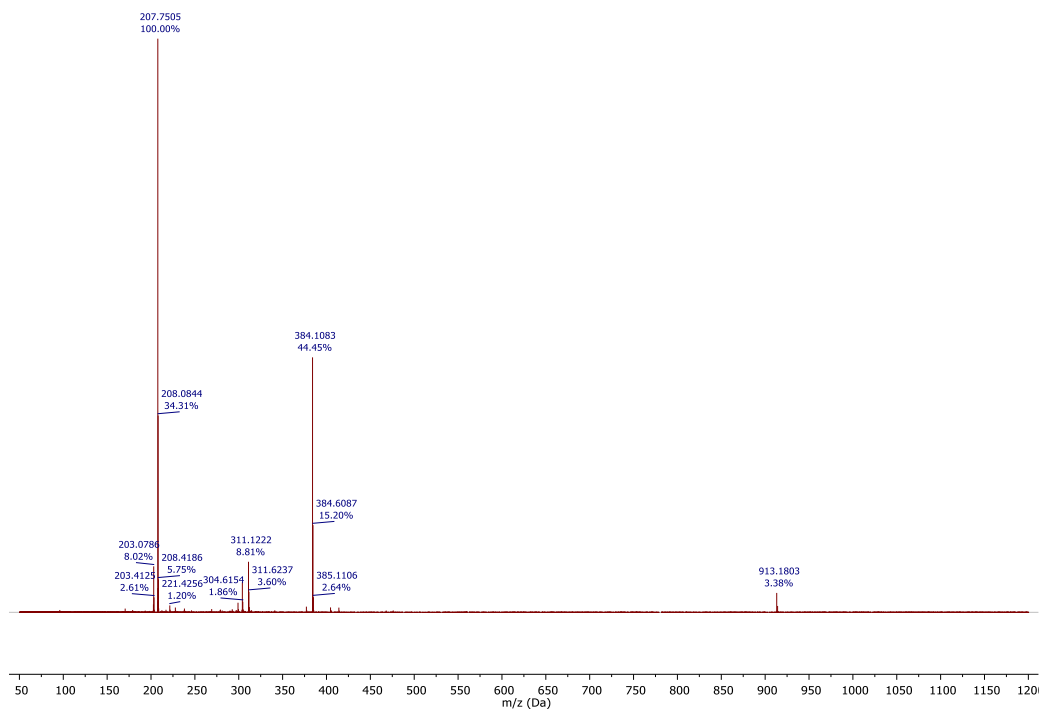


Abbildung 112: ESI-MS-Spektrum für den Liganden $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_2$ in MeCN.

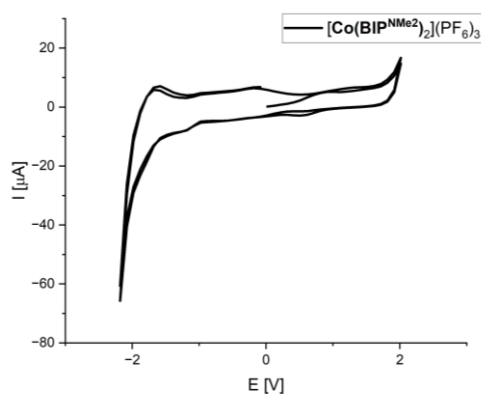


Abbildung 113: Cyclovoltammetriespektrum für den Komplex $[\text{Co}(\text{BIP}^{\text{NMe}_2})_2](\text{PF}_6)_3$ in MeCN.

fac-[Co(ppz)₃]

Identification code	mo_AnaMil_0265_0m_a
Empirical formula	C ₅₅ H ₄₄ Cl ₂ Co ₂ N ₁₂
Formula weight	1061.78
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 13.6165(13) Å a = 90°. b = 15.5643(15) Å b = 90°. c = 22.536(2) Å c = 90°.
Volume	4776.1(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.477 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.860 mm ⁻¹
F(000)	2184
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.183 to 31.525°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 22, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	153870
Independent reflections	15891 [R(int) = 0.0901]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15891 / 0 / 641
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0857
R indices (all data)	R1 = 0.0571, wR2 = 0.0975
Absolute structure parameter	0.503(13)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.542 and -0.615 e.Å ⁻³

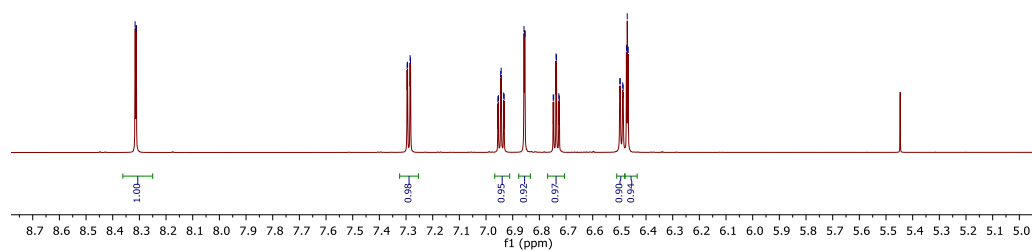
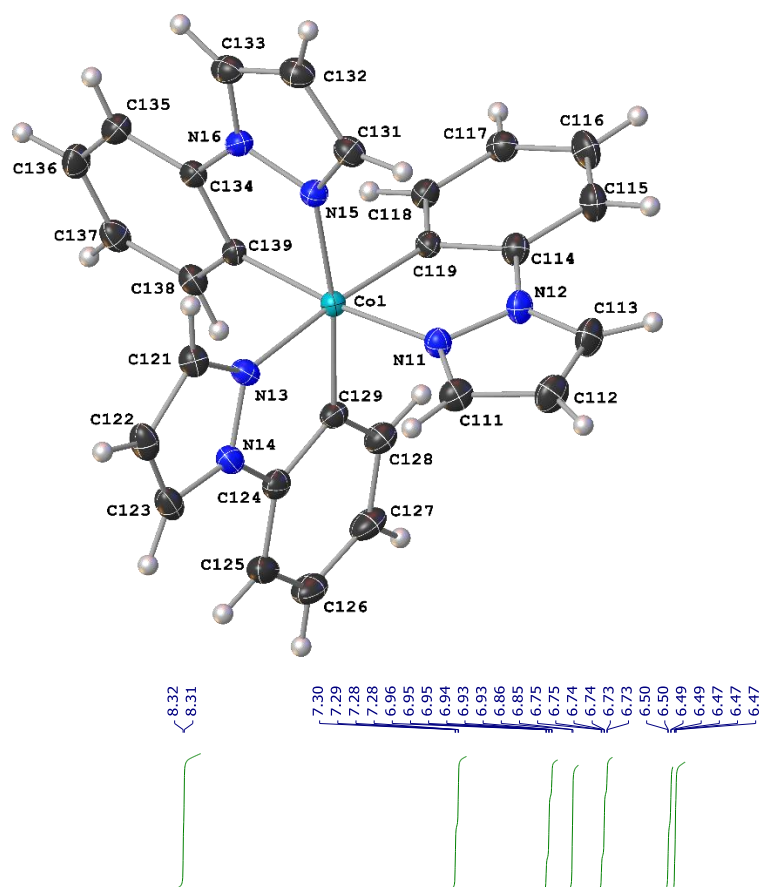


Abbildung 114: ¹H-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(ppz)₃] in MeCN.

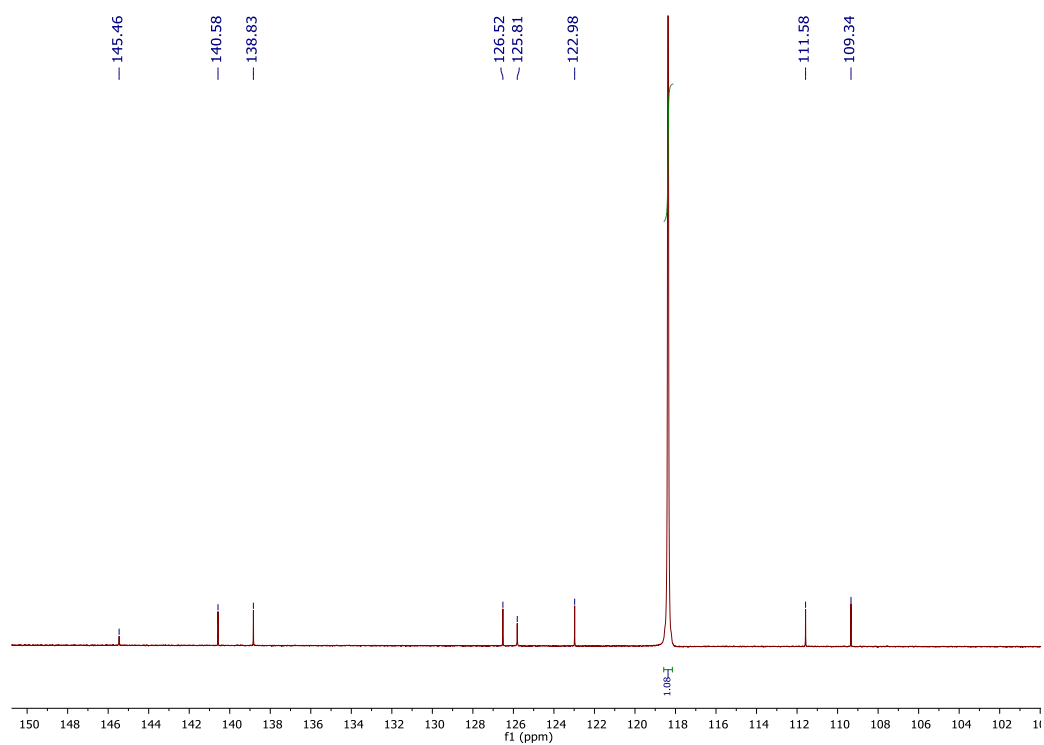


Abbildung 115: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ in MeCN.

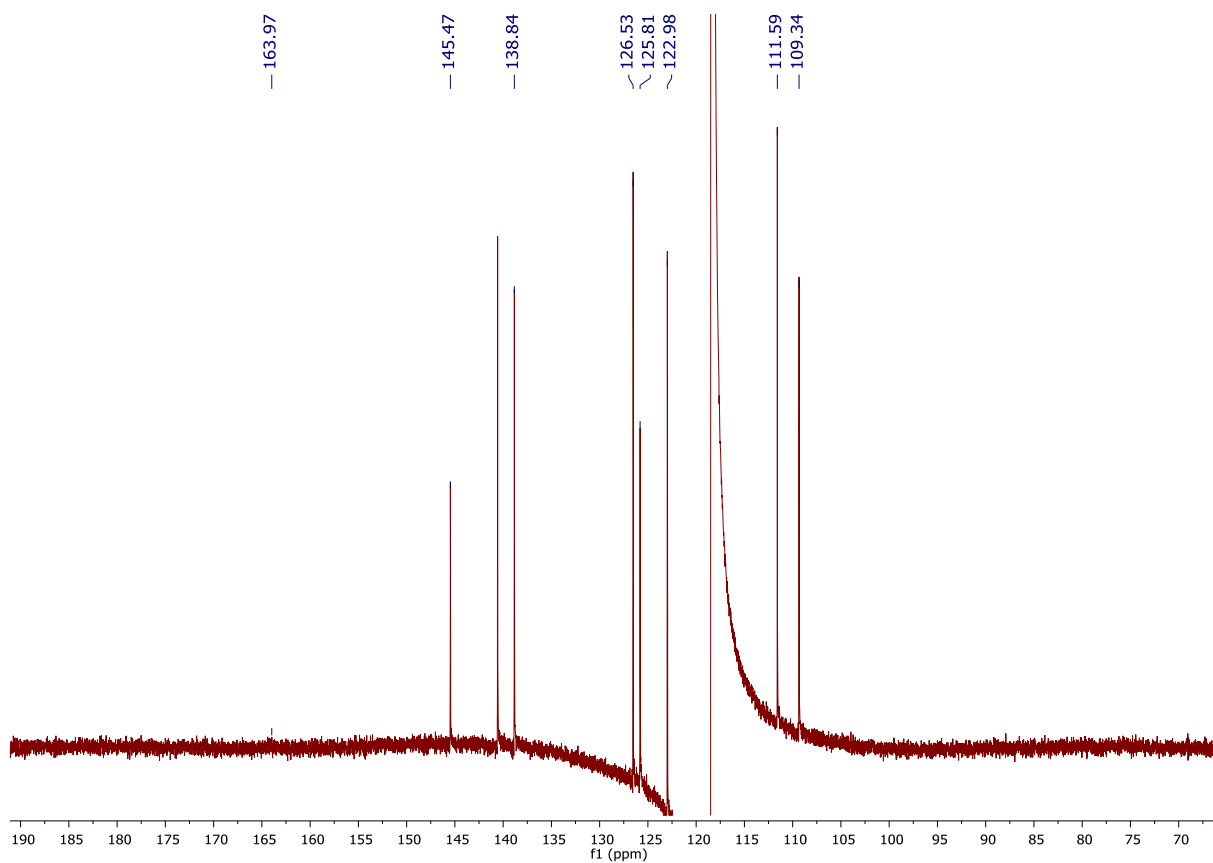


Abbildung 116: Optimierte ^{13}C -Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{ppz})_3]$ mit 90° -Puls und 20-k-Scans ohne Protonen-Breitband-Entkopplung in MeCN.

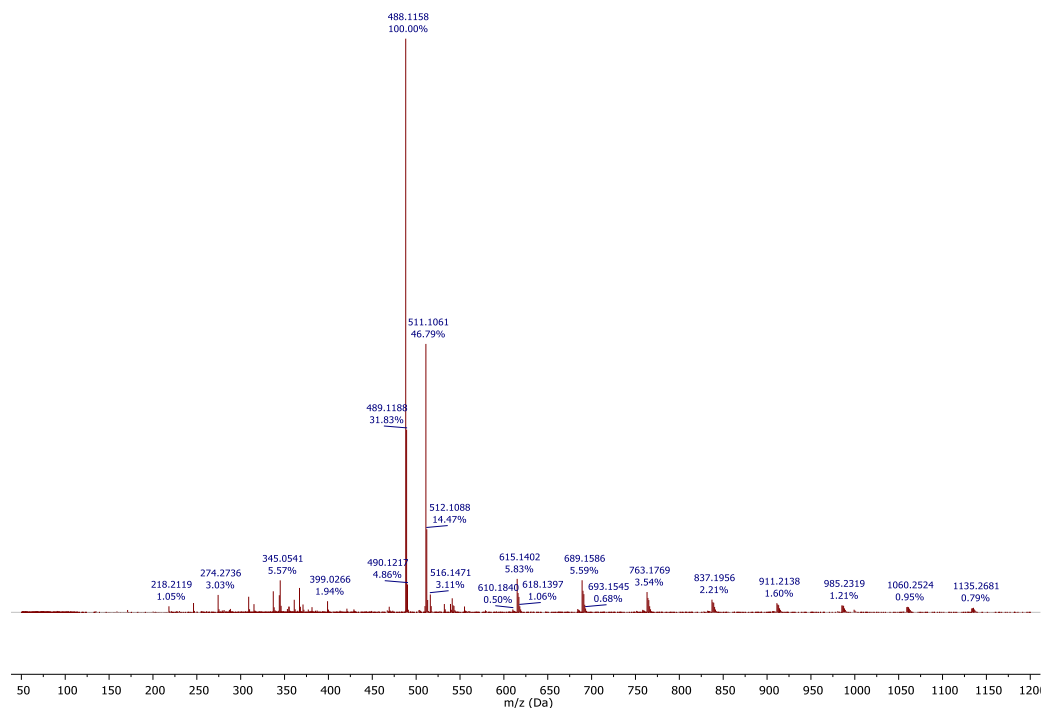


Abbildung 117: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *fac*-[Co(ppz)₃] in MeCN.

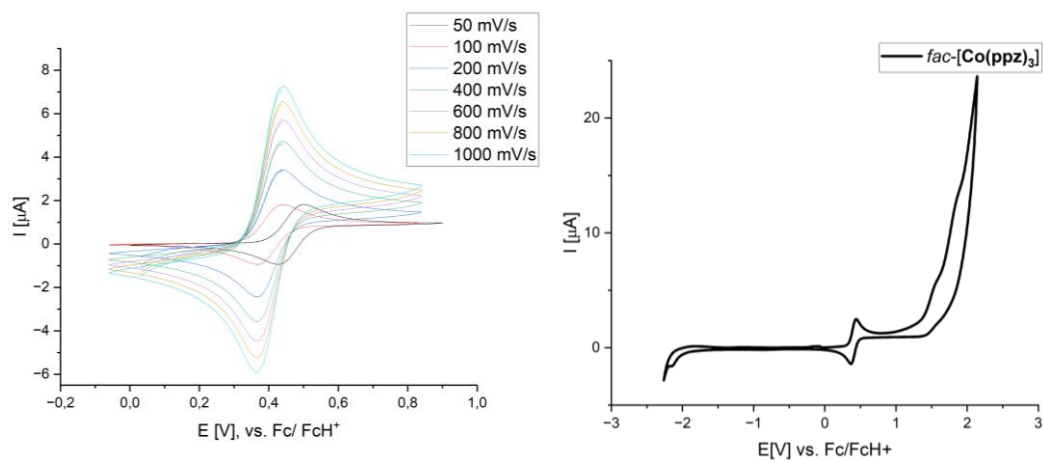


Abbildung 118: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex *fac*-[Co(ppz)₃] in MeCN.

Tabelle 15: Cyclovoltammetriedaten für *fac*-[Co(ppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
E _{an.}	[V]	0.49	0.44	0.44	0.44	0.44	0.45	0.44
E _{kath.}	[V]	0.43	0.37	0.36	0.37	0.36	0.36	0.37
E _{1/2}	[V]	0.46	0.405	0.4	0.405	0.4	0.405	0.405
ΔE	[V]	0.06	0.07	0.08	0.07	0.08	0.09	0.07
I _{kath.}	[A]	-8.60E-07	-9.50E-07	-2.40E-06	-3.55E-06	-4.44E-06	-5.20E-06	-5.91E-06
I _{an.}	[A]	1.81E-06	1,81E-06	3.44E-06	4.76E-06	5.68E-06	6.37E-06	7.27E-06
I _{an.} /I _{kath.}	[-]	-2.10	-1.91	-1.43	-1.34	-1.28	-1.23	-1,23

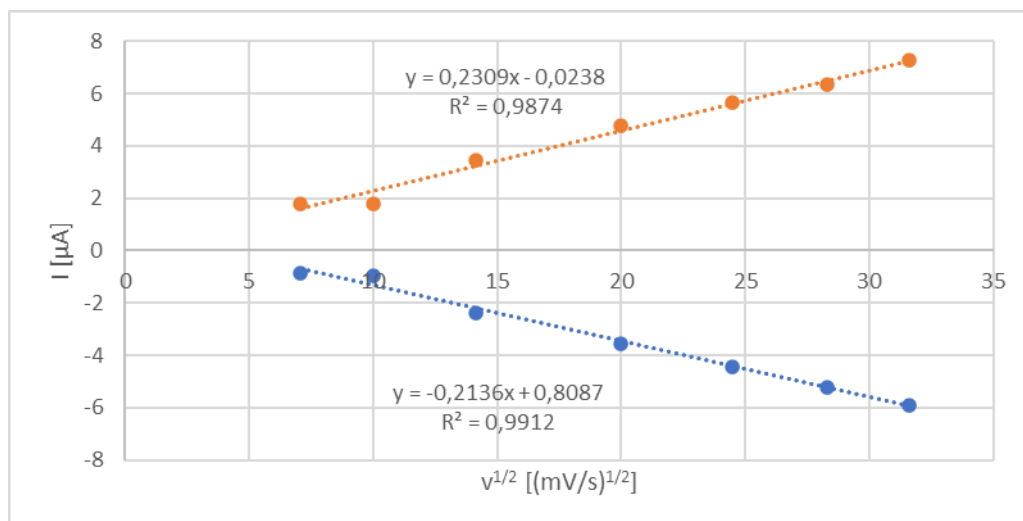
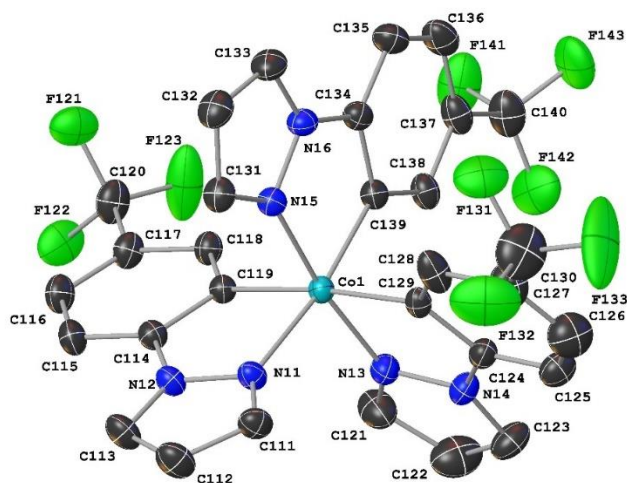


Abbildung 119: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung $fac-[Co(ppz)_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

fac/mer-[Co(m-CF₃ppz)₃]**mer-[Co(m-CF₃ppz)₃]**

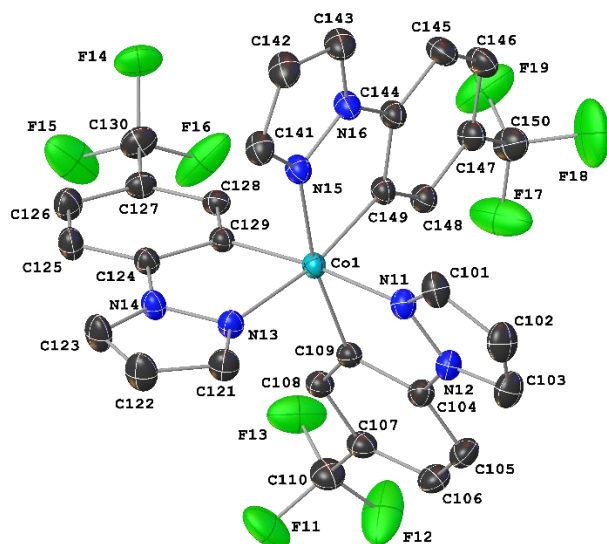
Identification code	mo_AM_0242n_0m_c	
Empirical formula	C60 H36 Co2 F18 N12	
Formula weight	1384.87	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 11.4767(6) Å	a = 90°.
	b = 33.2053(19) Å	b = 104.1930(10)°.
	c = 15.3292(8) Å	g = 90°.
Volume	5663.4(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.624 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.699 mm ⁻¹	
F(000)	2784	
Crystal size	0.300 x 0.150 x 0.100 mm ³	
Theta range for data collection	1.930 to 32.100°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -49<=k<=49, -22<=l<=22	
Reflections collected	349752	
Independent reflections	19769 [R(int) = 0.0675]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19769 / 25 / 883	
Goodness-of-fit on F ²	1.185	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0767, wR2 = 0.1795	
R indices (all data)	R1 = 0.0972, wR2 = 0.1928	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.096 and -0.788 e.Å ⁻³	



fac-[Co(*m*-CF₃ppz)₃]

CCDC number	
Empirical formula	C ₆₀ H ₃₆ CoF ₁₈ N ₁₂
Formula weight	1384.87
Temperature [K]	120(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group (number)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> [Å]	17.0212(7)
<i>b</i> [Å]	16.5558(7)
<i>c</i> [Å]	40.4454(16)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	11397.5(8)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.614
μ [mm ⁻¹]	0.695
<i>F</i> (000)	5568
Crystal size [mm ³]	0.200×0.200×0.300
Crystal colour	yellow
Crystal shape	prism
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	3.98 to 66.41 (0.65 Å)
Index ranges	$-26 \leq h \leq 26$ $-25 \leq k \leq 25$ $-62 \leq l \leq 62$
Reflections collected	1516394
Independent reflections	21779

	$R_{\text{int}} = 0.0411$
	$R_{\text{sigma}} = 0.0076$
Completeness to	99.9 %
$\theta = 25.242^\circ$	
Data / Restraints /	21779 / 0 / 857
Parameters	
Absorption correction	0.6953 / 0.7465
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ (method)	(multi-scan)
Goodness-of-fit on F^2	1.110
Final R indexes	$R_1 = 0.0401$
$[I \geq 2\sigma(I)]$	$wR_2 = 0.1031$
Final R indexes	$R_1 = 0.0489$
[all data]	$wR_2 = 0.1124$
Largest peak/hole [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.81/−0.81



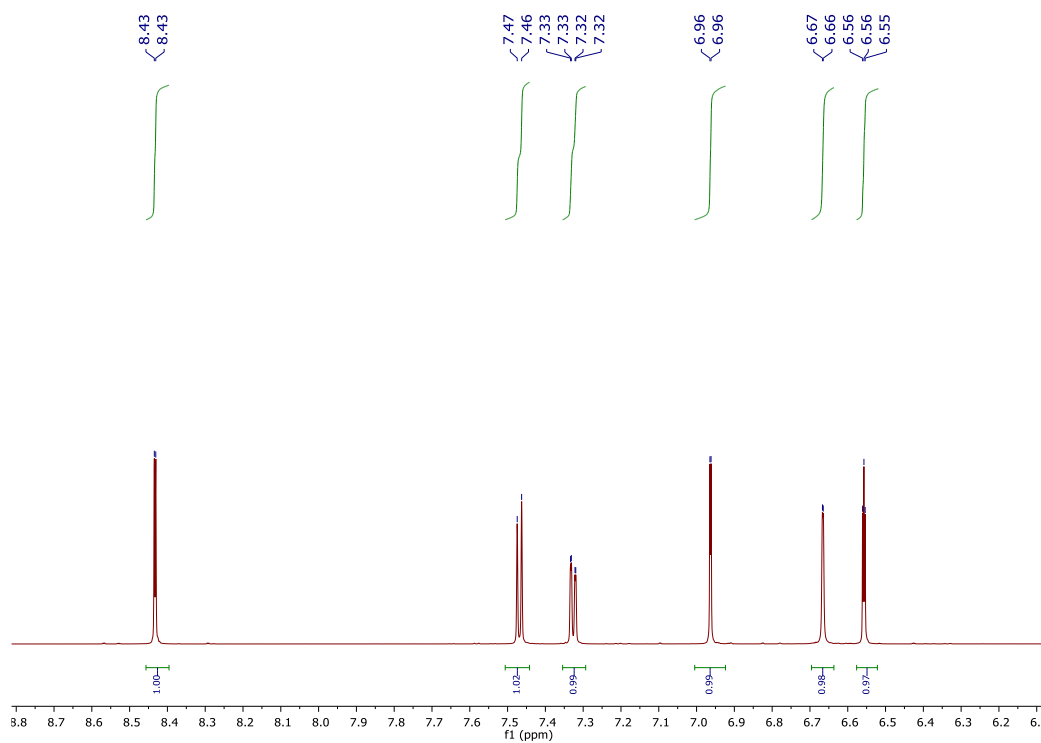


Abbildung 120 : ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ in MeCN.

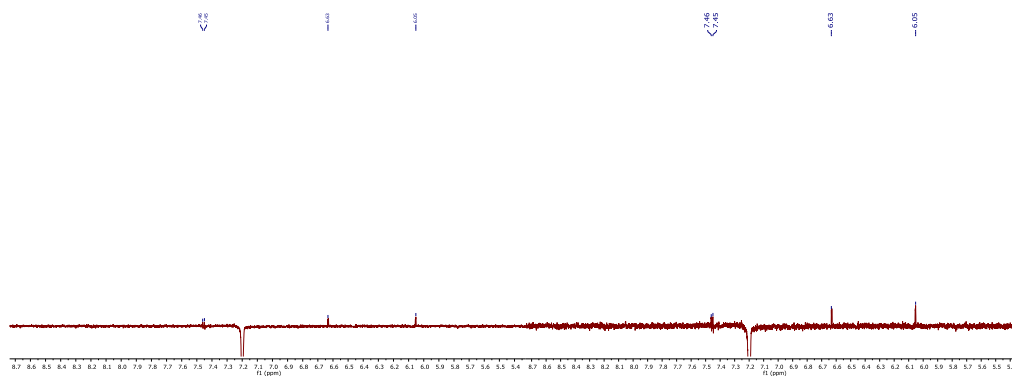


Abbildung 121: NOE-Spektrum für die Komplexe $\text{fac/mer-}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ in MeCN bei einer Frequenz von 7.22 ppm (links) und 6.08 ppm (rechts).

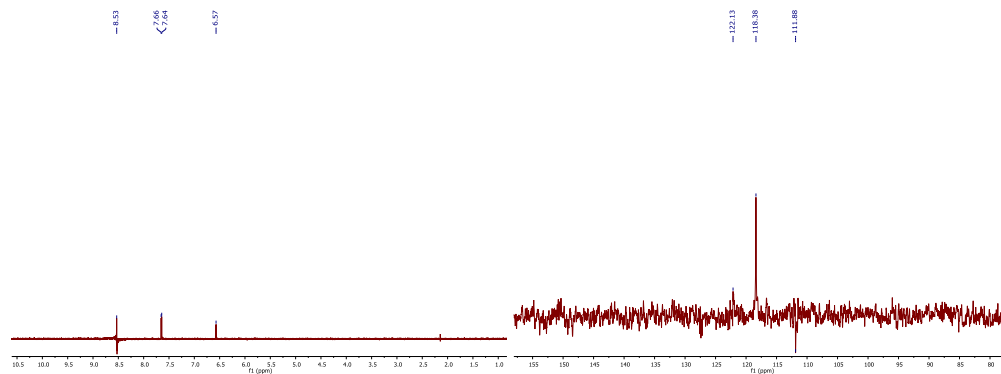


Abbildung 122: NOE-Spektren für die Komplexe $\text{fac/mer-}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ in MeCN bei einer Frequenz 8.55 ppm (links) und 7.65 ppm (rechts).

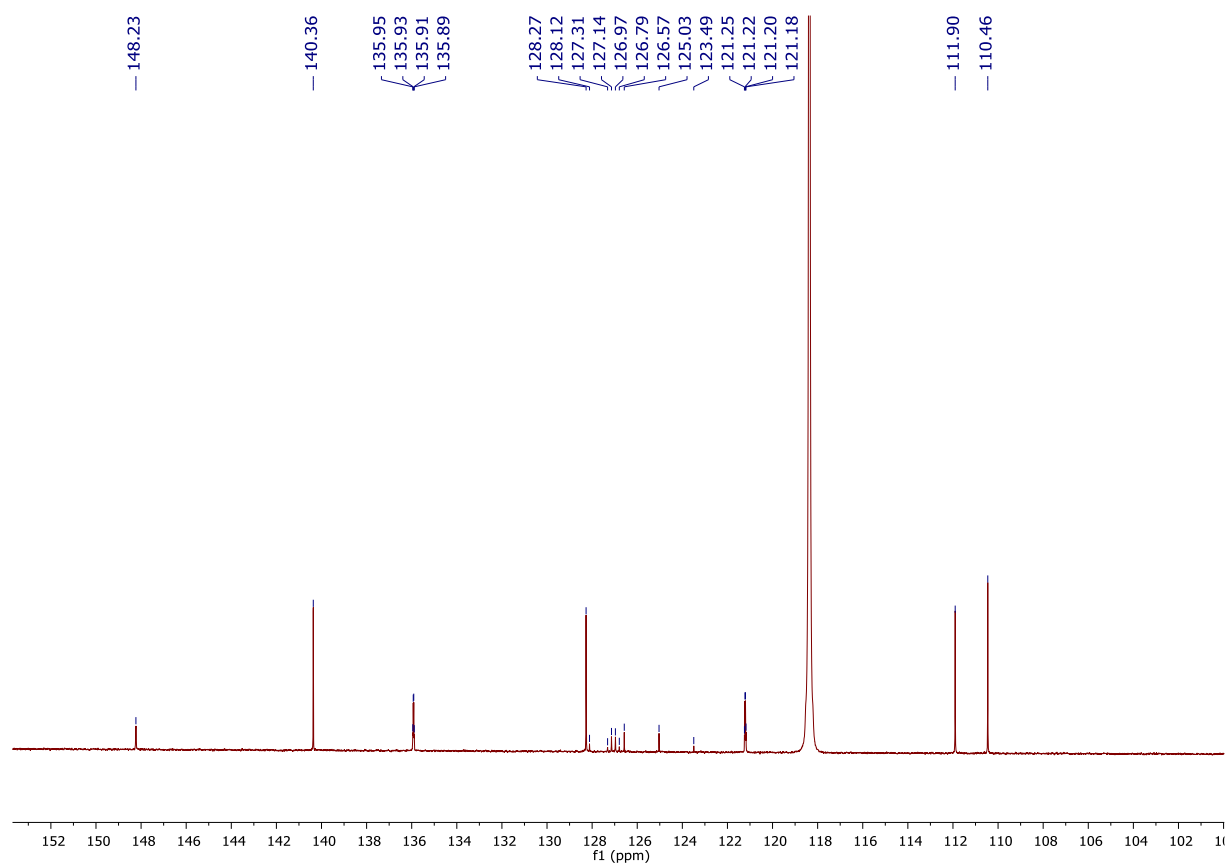


Abbildung 123: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] in MeCN

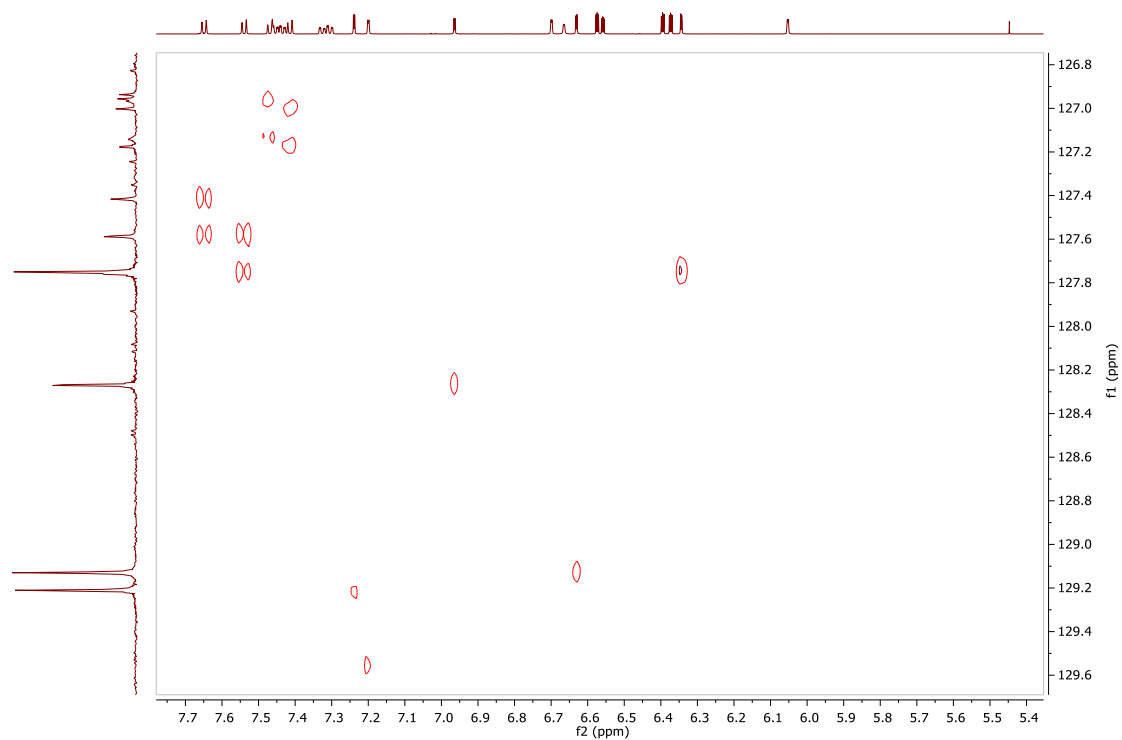


Abbildung 124: HSQC-Spektrum für den Komplex *fac/mer*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] in MeCN.

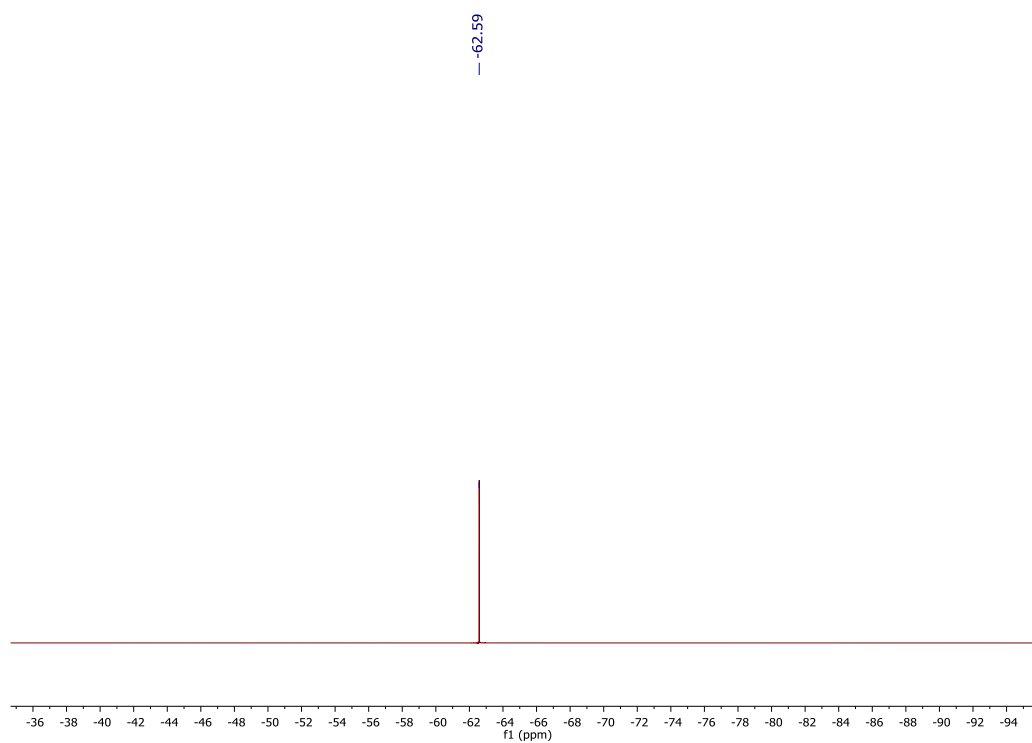


Abbildung 125: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] in MeCN.

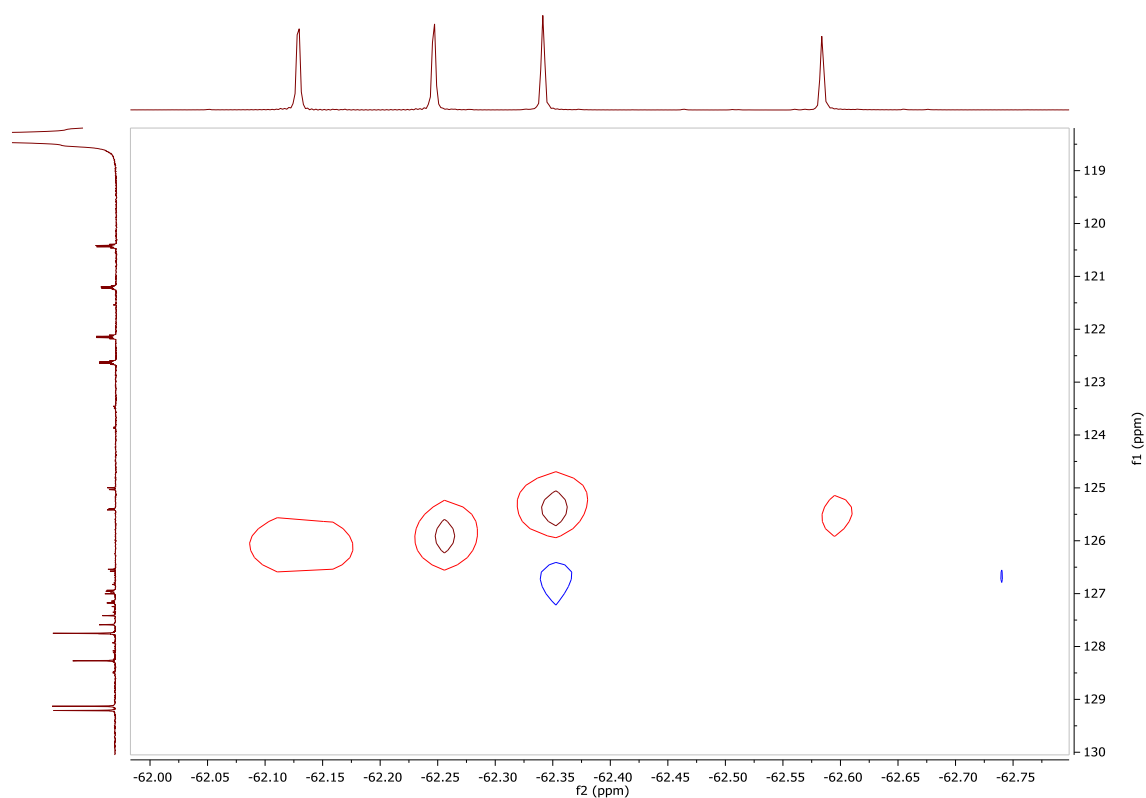


Abbildung 126: ^{19}F /HSQC-Spektrum für die Komplexe *fac/mer*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] in MeCN.

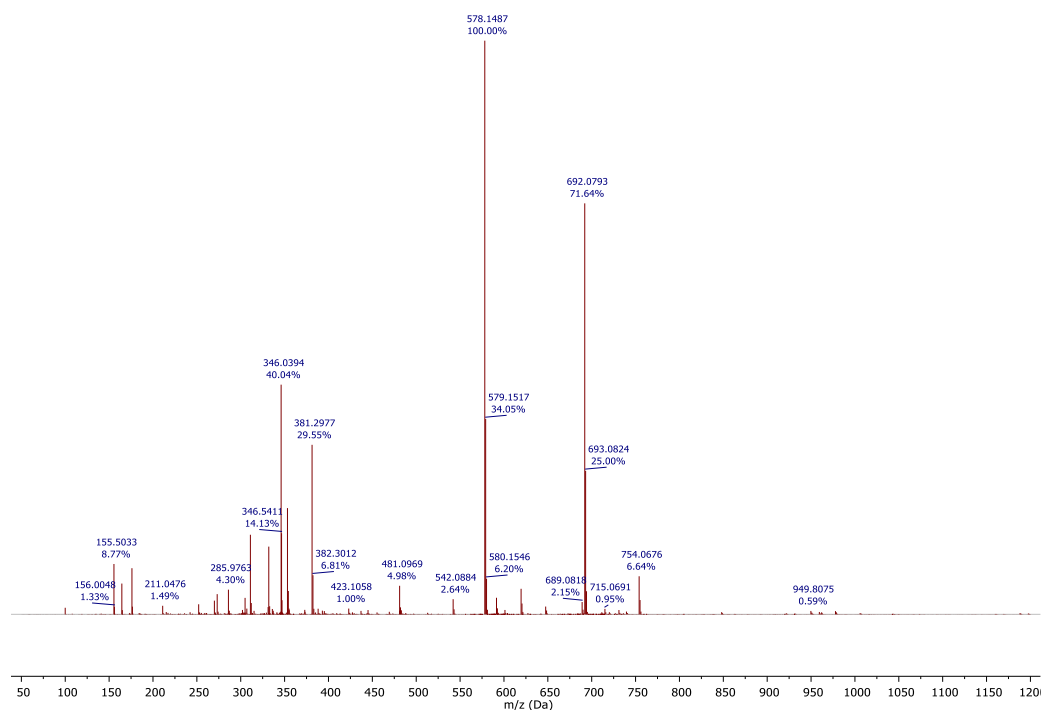


Abbildung 127: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] in MeCN.

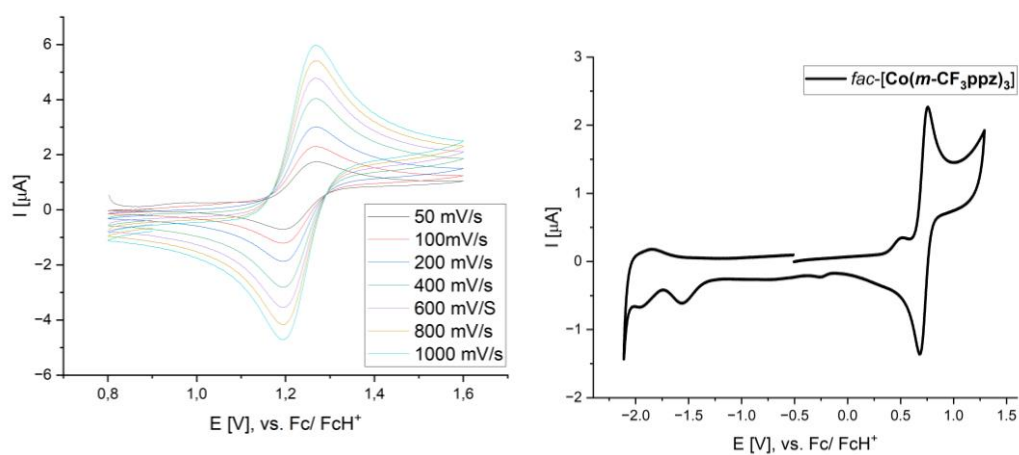


Abbildung 128: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] in MeCN.

Tabelle 16: Cyclovoltammetriedaten für *fac*-[Co(*m*-CF₃ppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
E _{an.}	[V]	1.27	1.27	1.26	1.26	1.27	1.26	1.26
E _{kath.}	[V]	1.19	1.19	1.19	1.19	1.2	1.19	1.19
E _{1/2}	[V]	1.23	1.23	1.225	1.225	1.235	1.225	1.225
ΔE	[V]	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
I _{kath.}	[μA]	1.73	2.3	3.01	4.03	4.78	5.4	5.97
I _{an.}	[μA]	-0.7	-1.19	-1.86	-2.77	-3.54	-4.17	-4.71

$I_{an.}/I_{kath.}$	[-]	-4.05E-01	-5.17E-01	-6.18E-01	-6.87E-01	-7.41E-01	-7.72E-01	-7.89E-01
---------------------	-----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

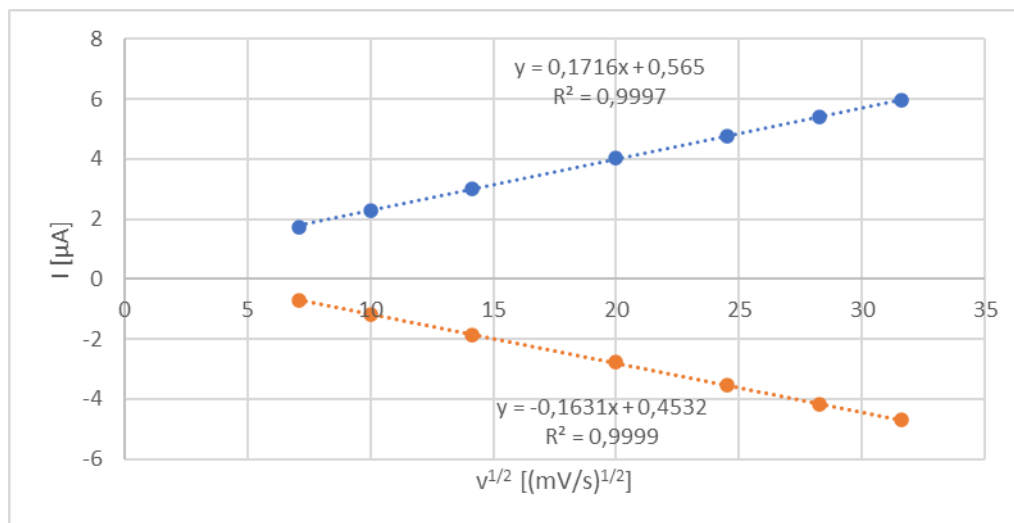


Abbildung 129: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung fac -[Co(*m*-CF₃ppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

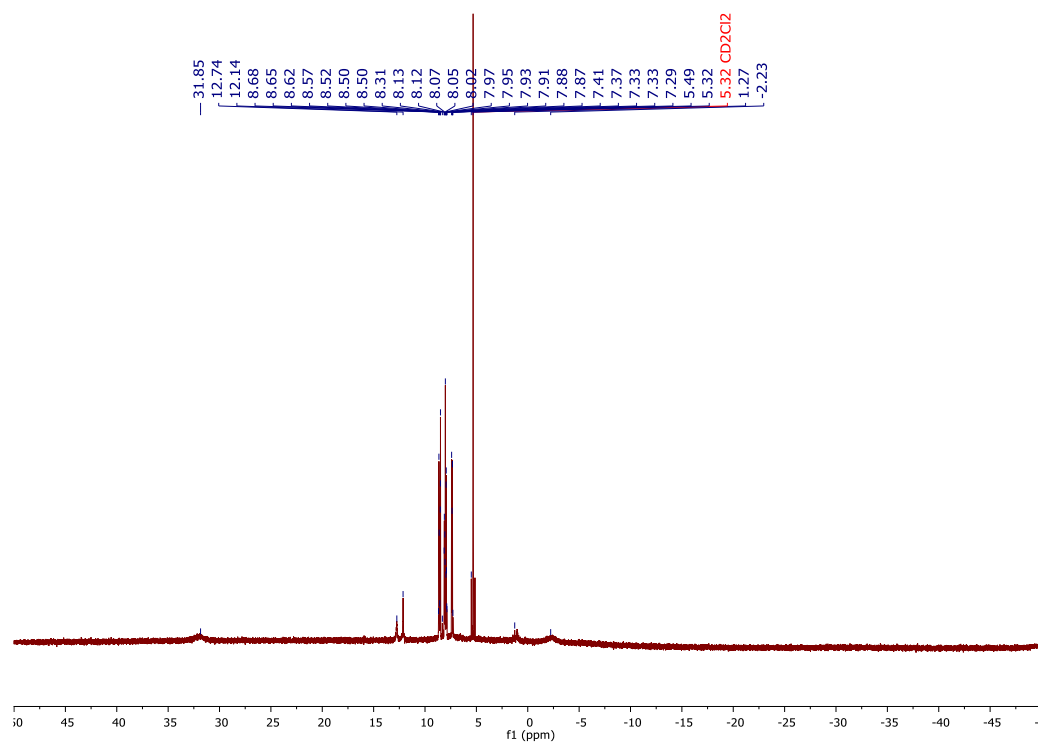


Abbildung 130: ¹H-Spektrum des Komplexes fac -[Co(*m*-CF₃ppz)₃] nach der Verwendung des Oxidationsmittels WCl₆ in DCM.

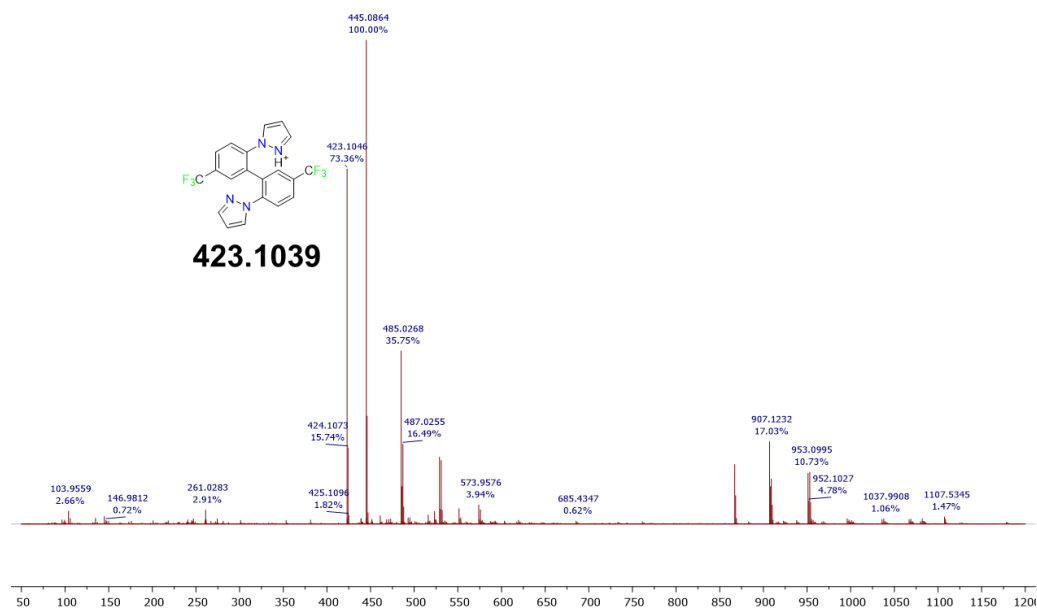


Abbildung 131: ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-CF}_3\text{ppz})_3]$ nach der Verwendung des Oxidationsmittels WCl_6 in DCM.

fuc-[Co(m-bppz)₃]

Identification code	mo_anamil_0264_0m_a_sq
Empirical formula	C ₄₅ H ₃₃ Co N ₆
Formula weight	716.70
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 14.3660(7) Å a = 90°. b = 14.3660(7) Å b = 90°. c = 32.087(3) Å c = 120°.
Volume	5735.0(7) Å ³
Z	6
Density (calculated)	1.245 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.488 mm ⁻¹
F(000)	2232
Crystal size	0.180 x 0.160 x 0.140 mm ³
Theta range for data collection	2.836 to 31.518°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -47 ≤ l ≤ 47
Reflections collected	179725
Independent reflections	4237 [R(int) = 0.0835]
Completeness to theta = 25.242°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4237 / 0 / 157
Goodness-of-fit on F ²	1.112
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.1108
R indices (all data)	R ₁ = 0.0439, wR ₂ = 0.1144
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.516 and -0.500 e.Å ⁻³

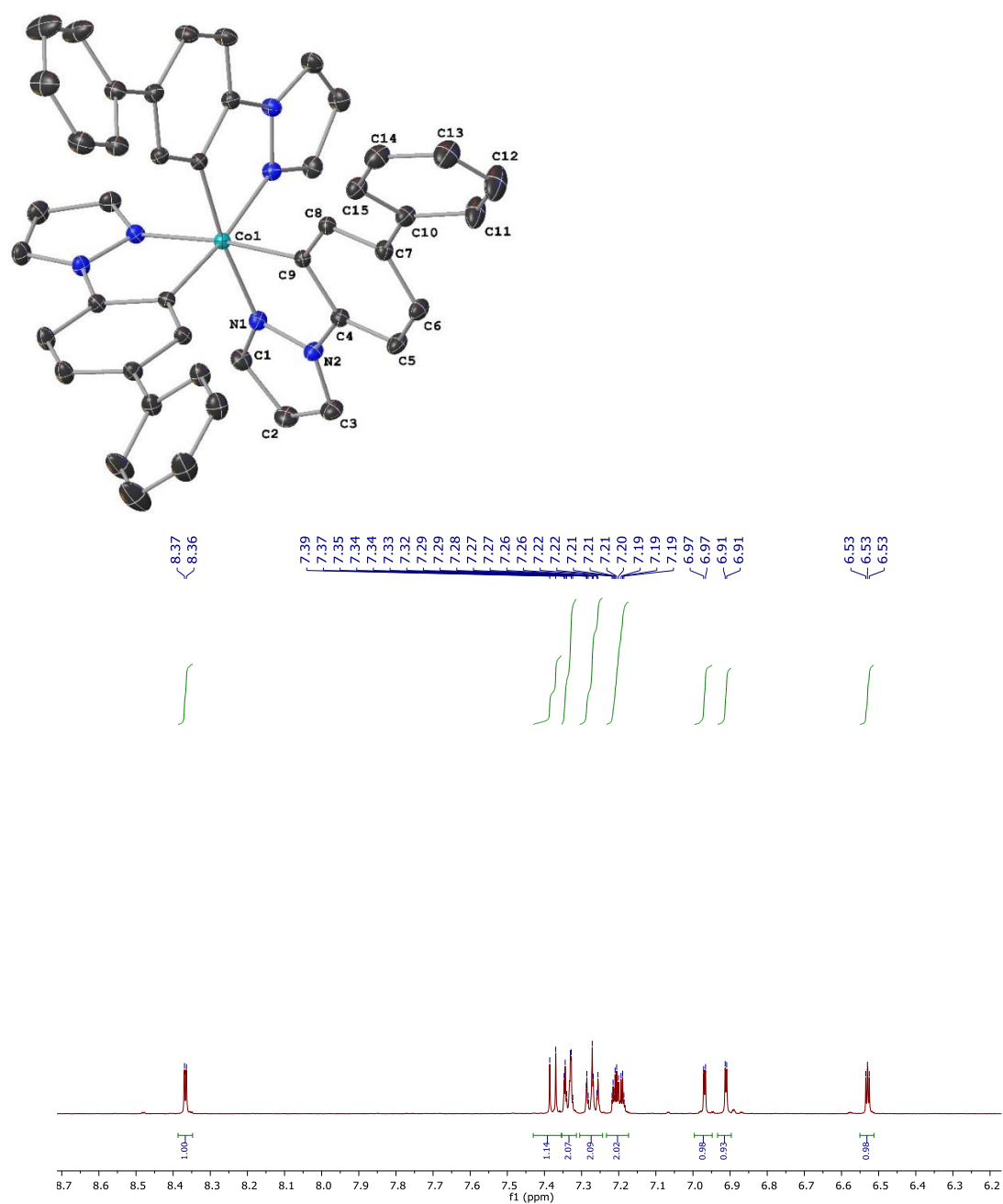


Abbildung 132: ¹H-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*m*-bppz)₃] in MeCN.

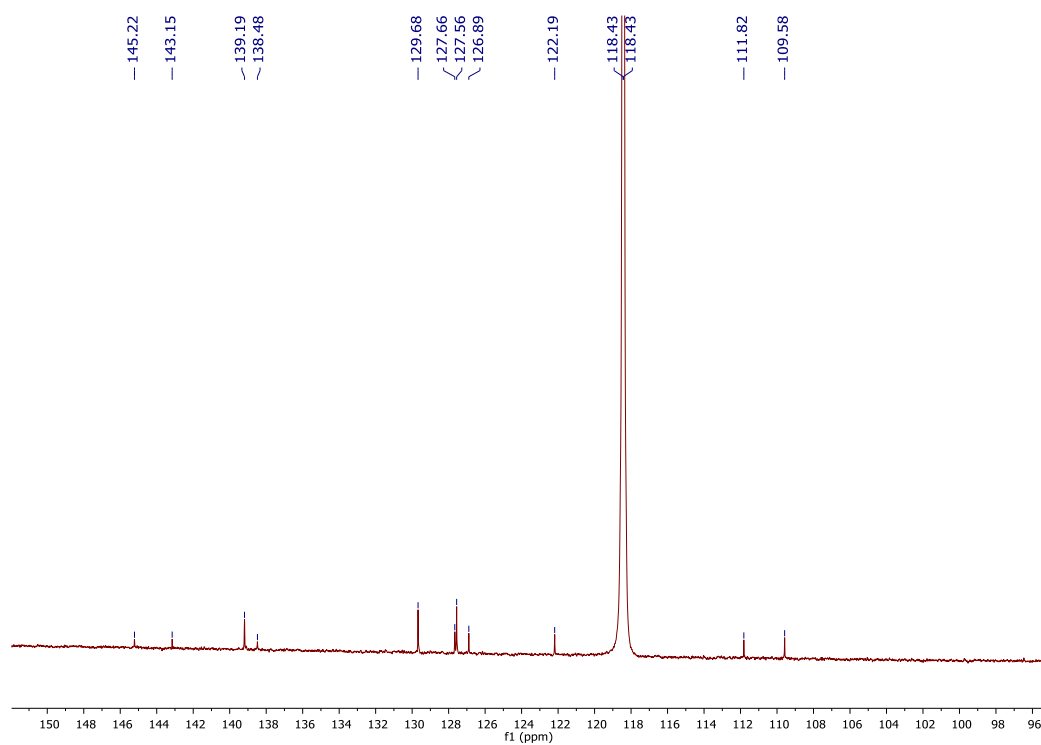


Abbildung 133: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ in MeCN.

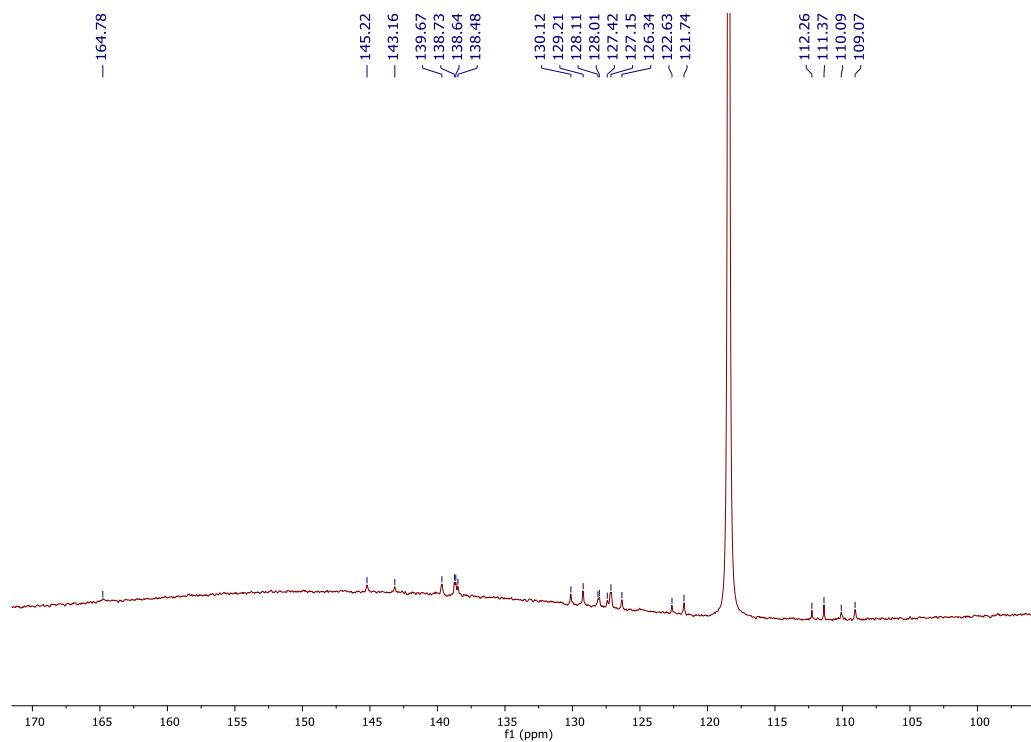


Abbildung 134: Optimierte ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ in MeCN. Schnelle Relaxation der CH-Kopplung mit einem zusätzlichen Signal bei 164.8 pm.

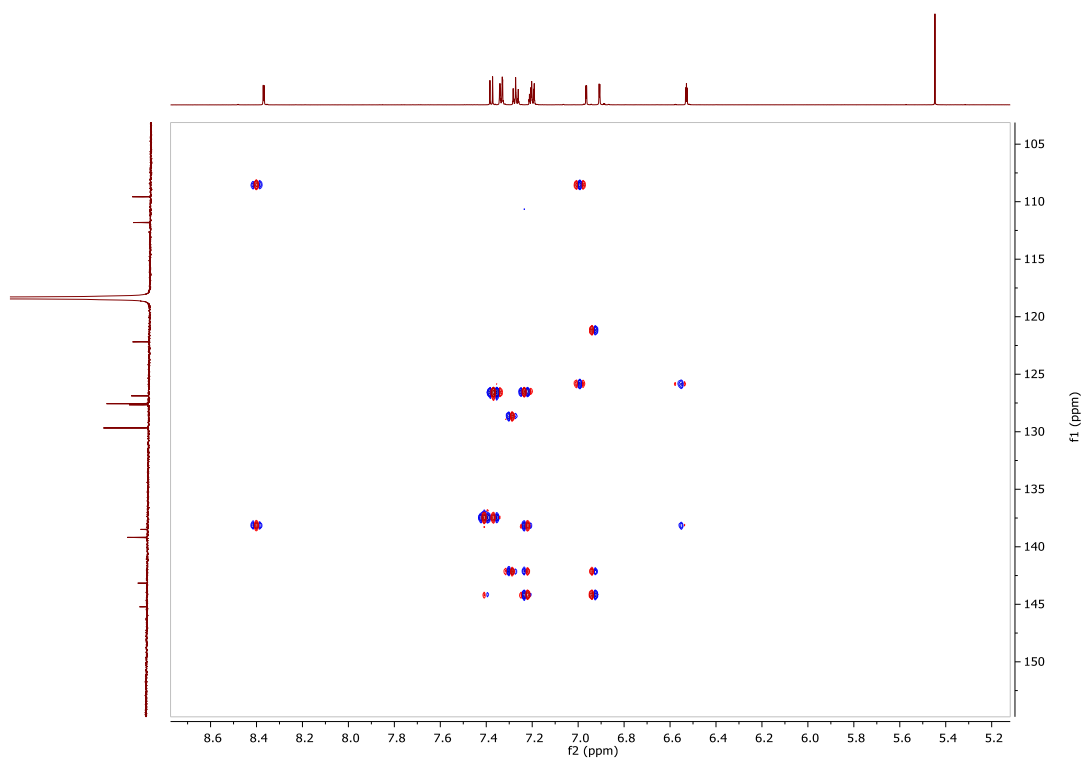


Abbildung 135: HMBC-Spektrum für den Komplex $fac-[Co(m-bppz)_3]$ in MeCN.

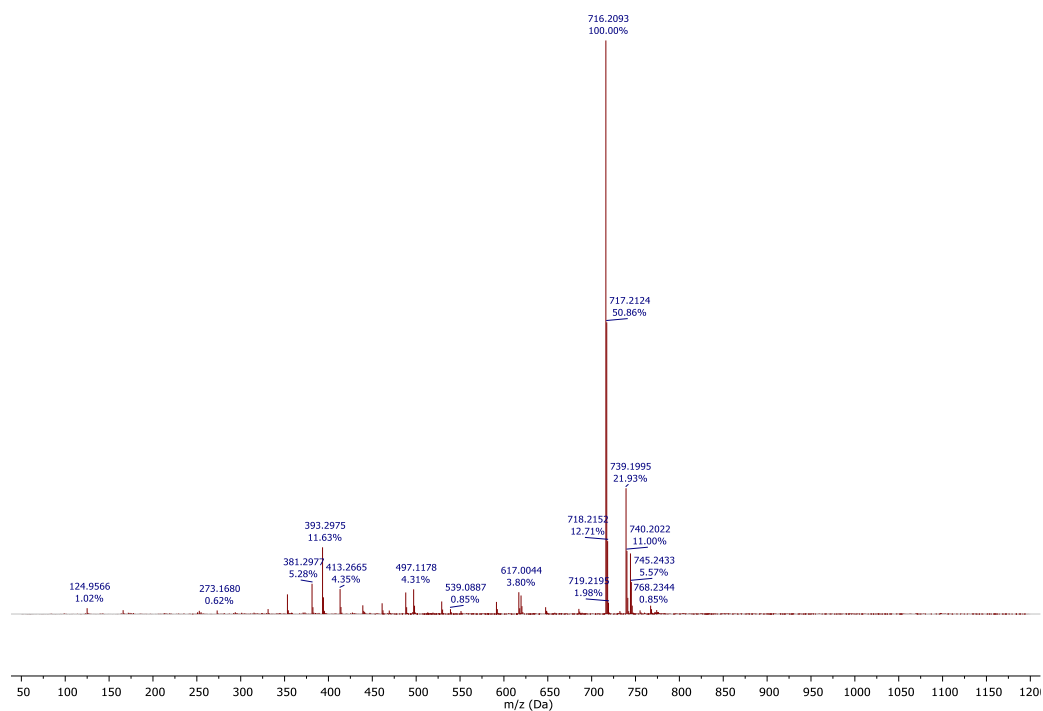


Abbildung 136: ESI-MS-Spektrum für den Liganden $fac-[Co(m-bppz)_3]$ in MeCN.

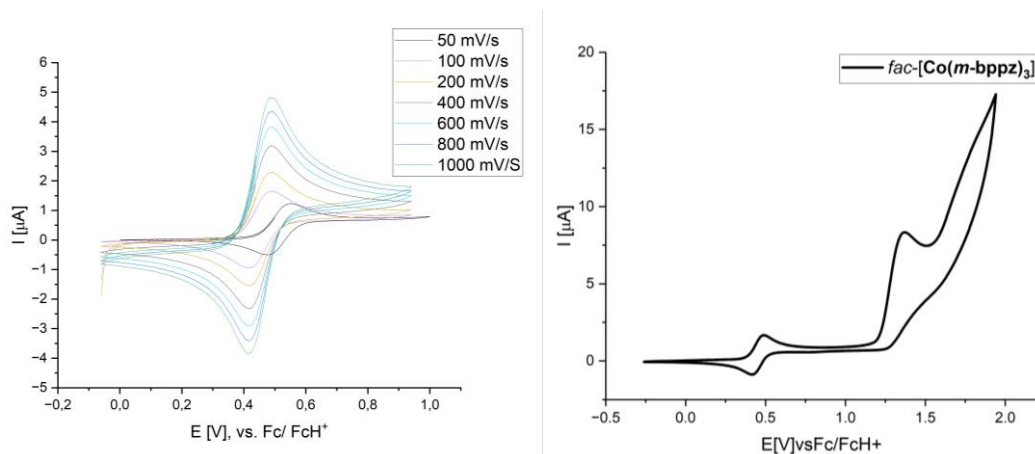


Abbildung 137: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ in MeCN.

Tabelle 17: Cyclovoltammetriedaten für $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
$E_{\text{an.}}$	[V]	0.54	0.48	0.48	0.49	0.48	0.49	0.48
$E_{\text{kath.}}$	[V]	0.47	0.42	0.41	0.42	0.41	0.42	0.42
$E_{1/2}$	[V]	0.505	0.45	0.445	0.455	0.445	0.455	0.45
ΔE	[V]	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06
$I_{\text{kath.}}$	[µA]	1.36	1.64	2.29	3.16	3.79	4.36	4.83
$I_{\text{an.}}$	[µA]	-0.45	-0.94	-1.53	-2.29	-2.88	-3.37	-3.81
$I_{\text{an.}}/I_{\text{kath.}}$	[-]	-3.31E-01	-5.73E-01	-6.68E-01	-7.25E-01	-7.60E-01	-7.73E-01	-7.89E-01

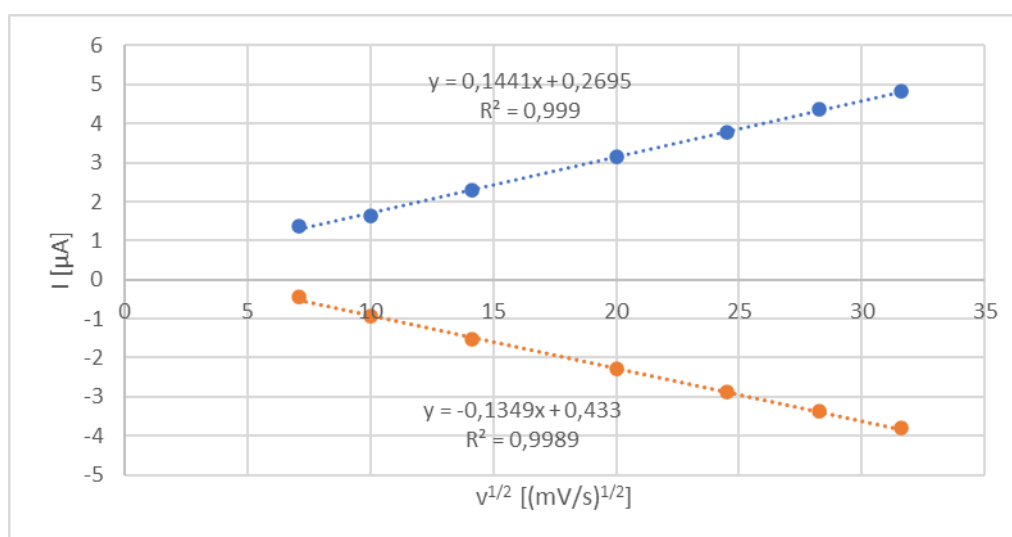


Abbildung 138: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung für $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

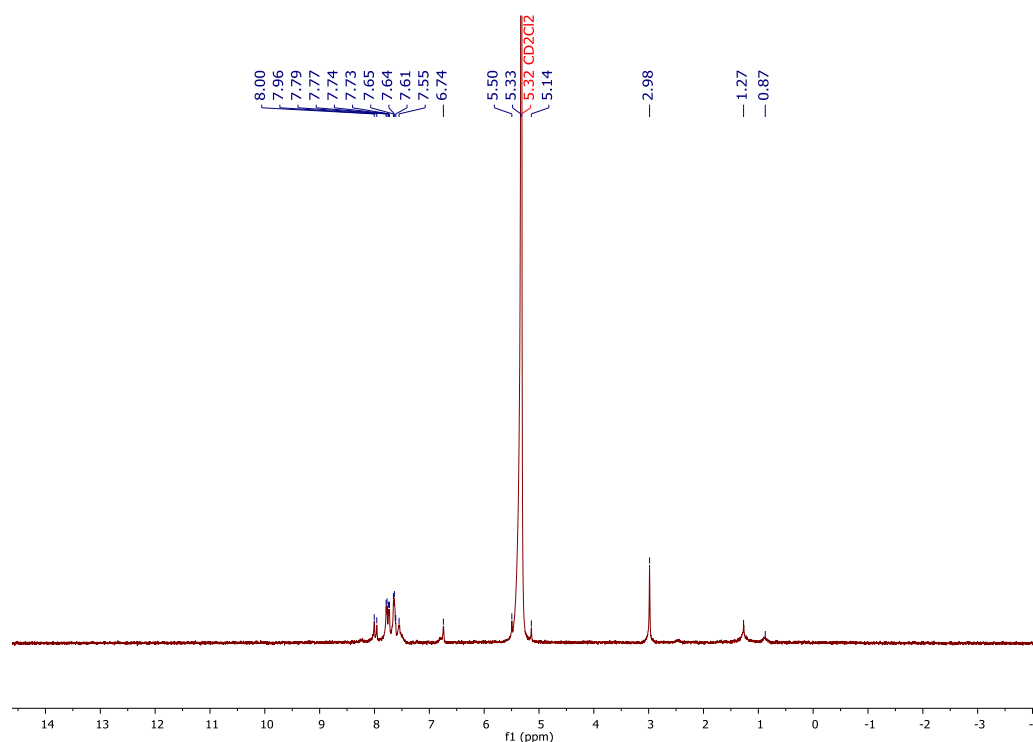


Abbildung 139: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF_6 in DCM.

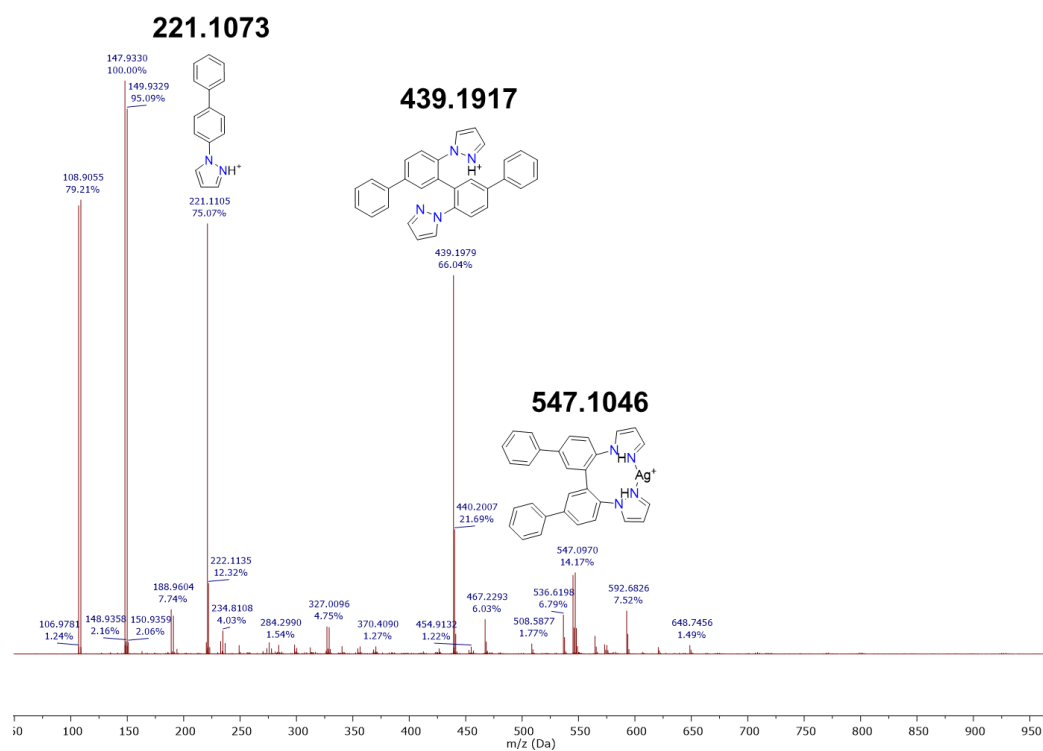
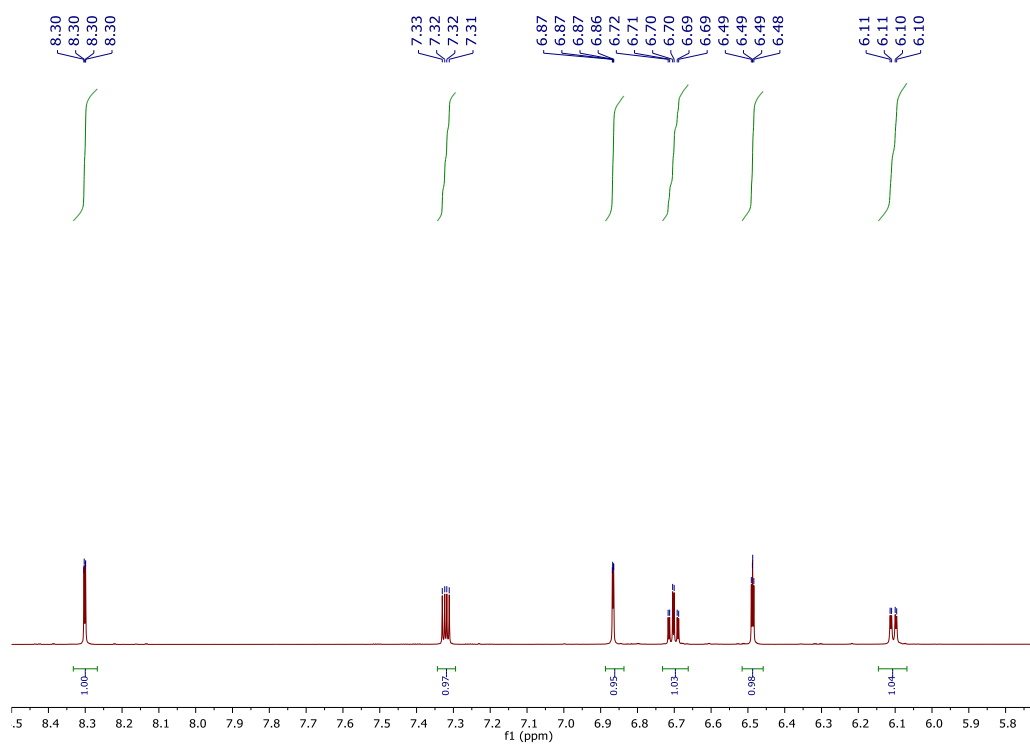
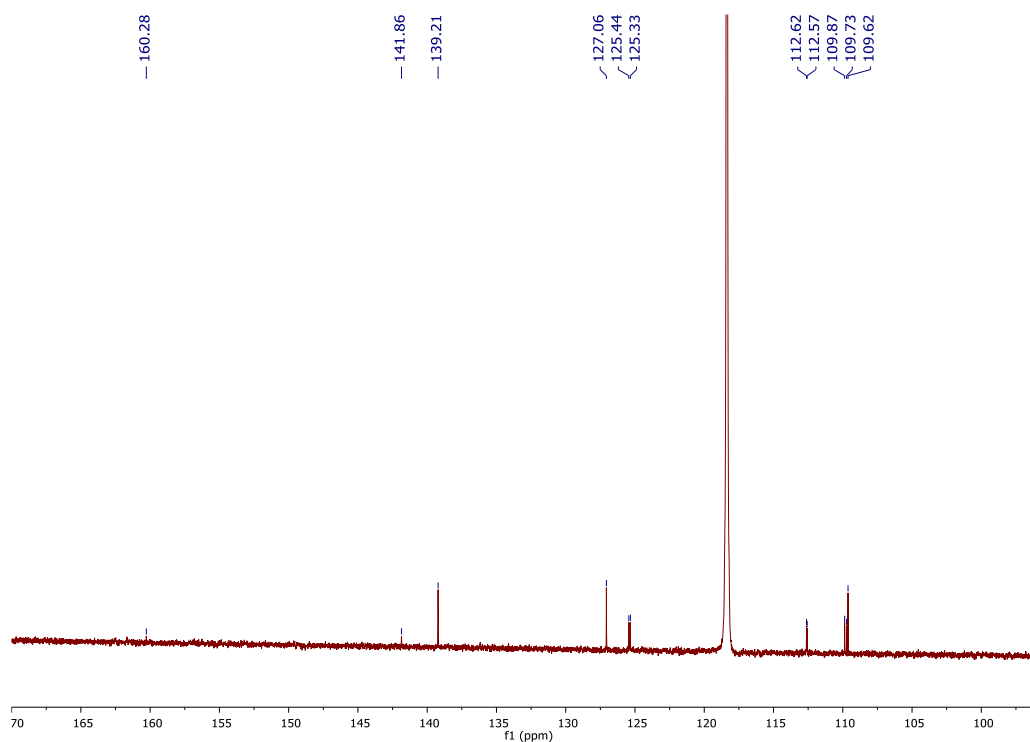


Abbildung 140: ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-bppz})_3]$ nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF_6 in DCM.

***fac*-[Co(*m*-Fppz)₃]**Abbildung 141: ¹H-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] in MeCN.Abbildung 142: ¹³C-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] in MeCN.

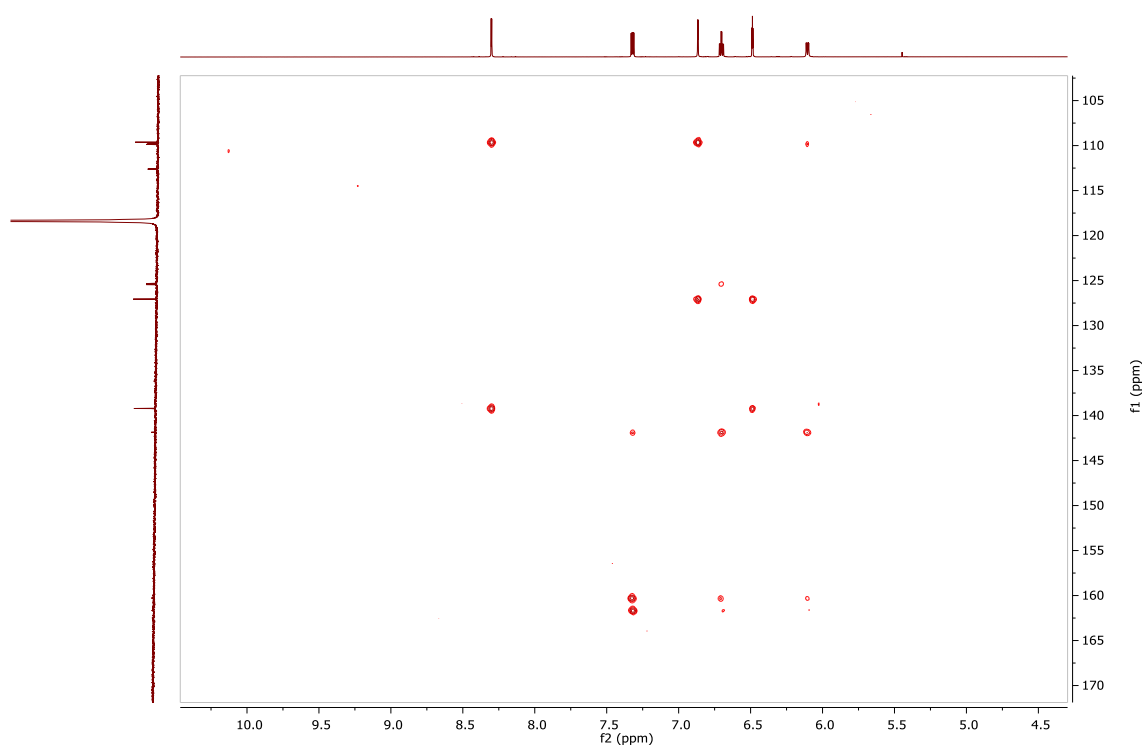


Abbildung 143: HMBC-Spektrum für den Komplex $fac-[Co(m-Fppz)_3]$ in MeCN.

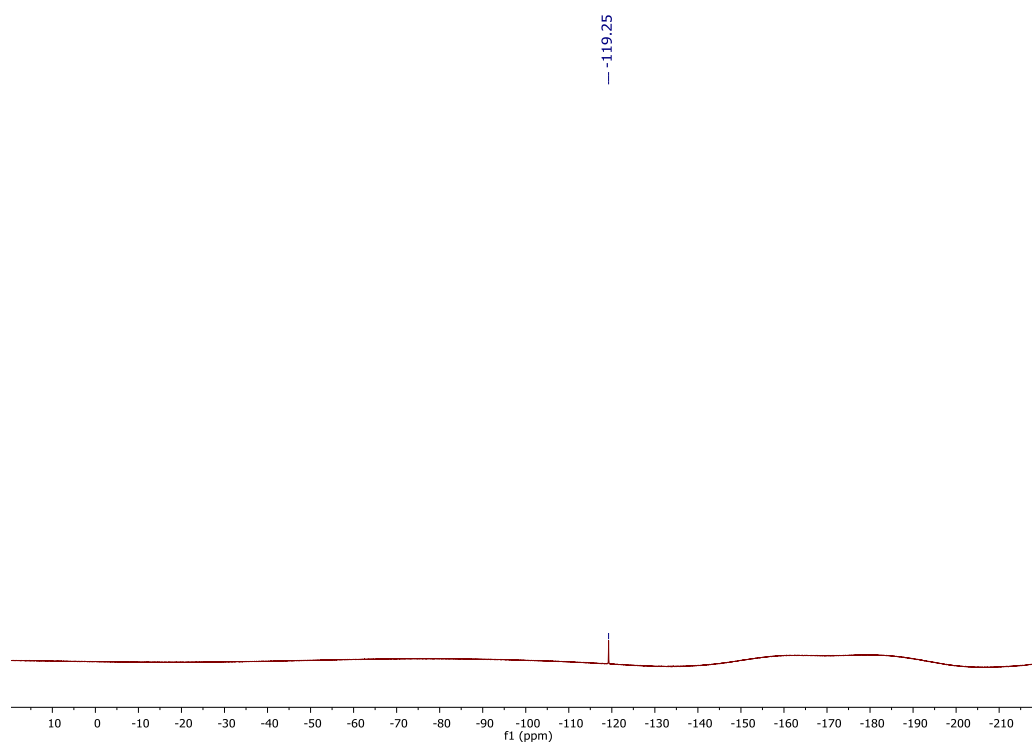


Abbildung 144: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex $fac-[Co(m-Fppz)_3]$ in MeCN.

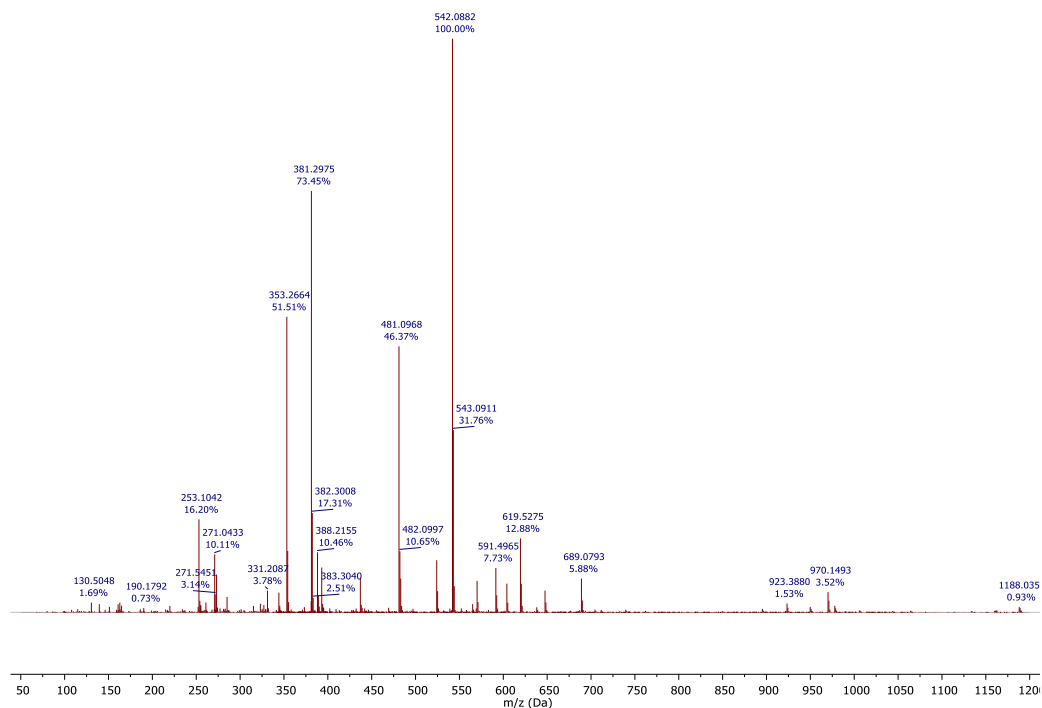


Abbildung 145: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] in MeCN.

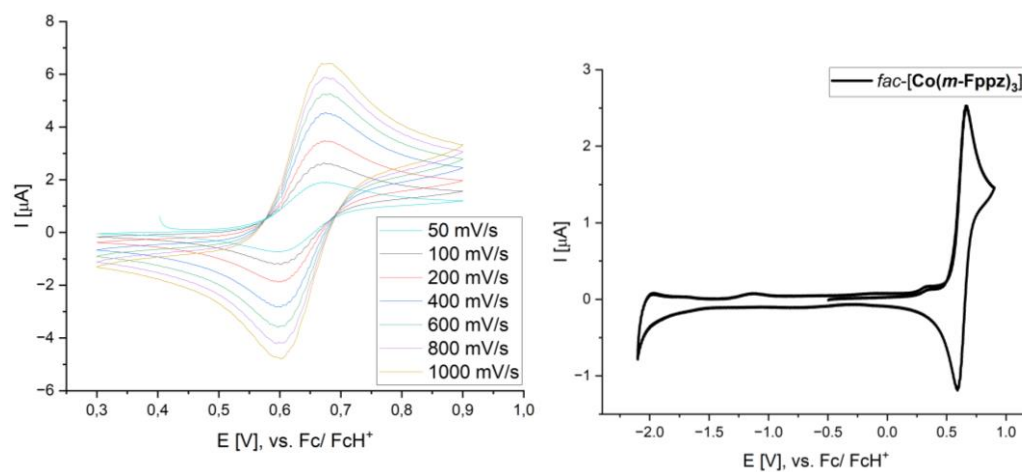
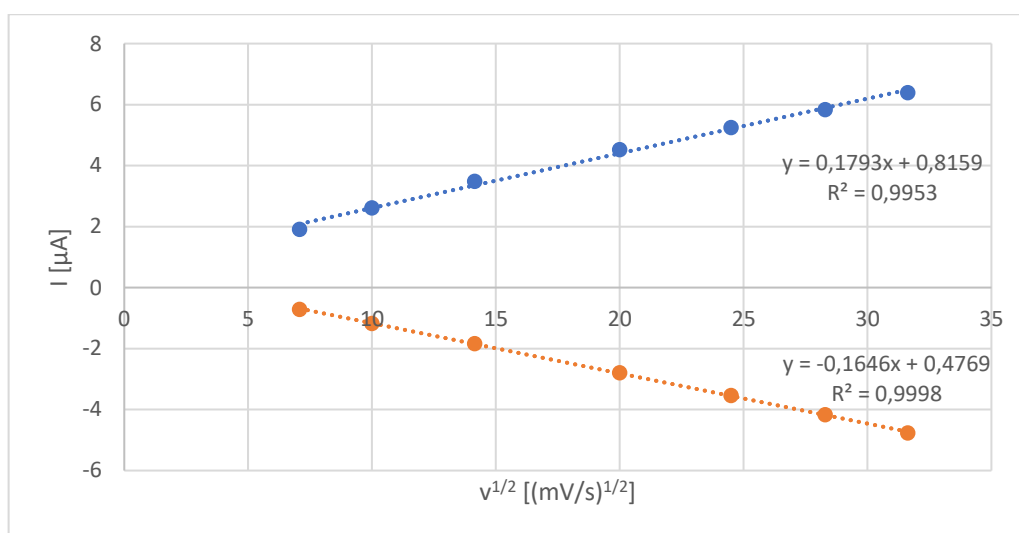


Abbildung 146: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] in MeCN.

Tabelle 18: Cyclovoltammetriedaten für *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
E_{an.}	[V]	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
E_{kath.}	[V]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.58
E_{1/2}	[V]	0.635	0.635	0.635	0.635	0.635	0.635	0.625
ΔE	[V]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09
I_{kath.}	[μA]	1.91	2.62	3.49	4.53	5.25	5.84	6.39
I_{an.}	[μA]	-0.71	-1.17	-1.84	-2.79	-3.54	-4.17	-4.76
I_{an.}/I_{kath.}	[-]	-3.72E-01	-4.47E-01	-5.27E-01	-6.16E-01	-6.74E-01	-7.14E-01	-7.45E-01

**Abbildung 147:** Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung *fac*-[Co(*m*-Fppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

fuc-[Co(m-OMeppz)₃]

Identification code	mo_anamil_0260_0m_a_sq
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₇ Co N ₆ O ₃
Formula weight	578.50
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 19.8442(16) Å a = 90°. b = 19.8442(16) Å b = 90°. c = 48.598(6) Å g = 120°.
Volume	16574(3) Å ³
Z	24
Density (calculated)	1.391 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.664 mm ⁻¹
F(000)	7200
Crystal size	0.160 x 0.140 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	2.053 to 38.597°.
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -34 ≤ k ≤ 34, -85 ≤ l ≤ 85
Reflections collected	578313
Independent reflections	20772 [R(int) = 0.0582]
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	20772 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0998
R indices (all data)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1069
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.912 and -0.753 e.Å ⁻³

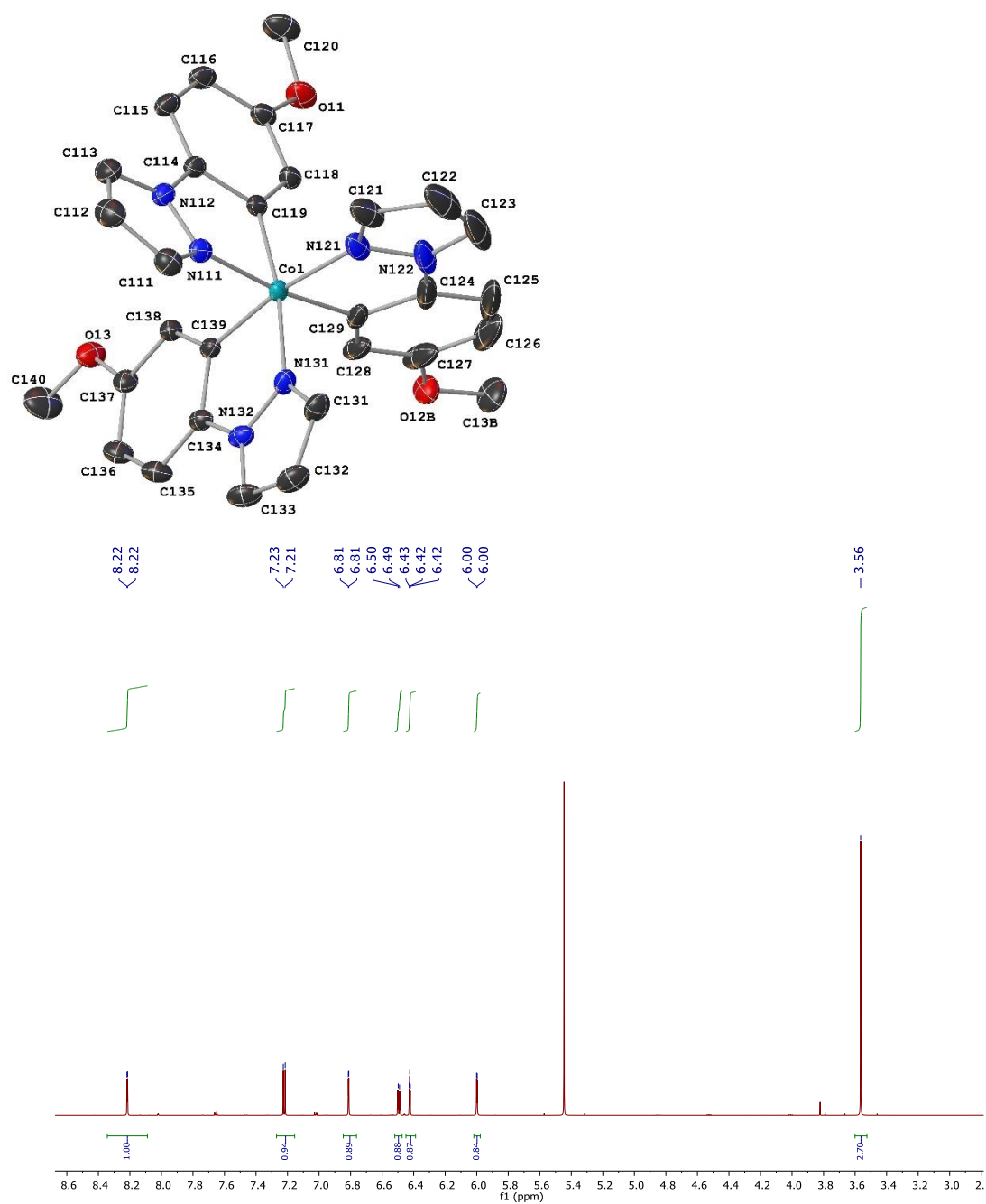


Abbildung 148: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$ in MeCN .

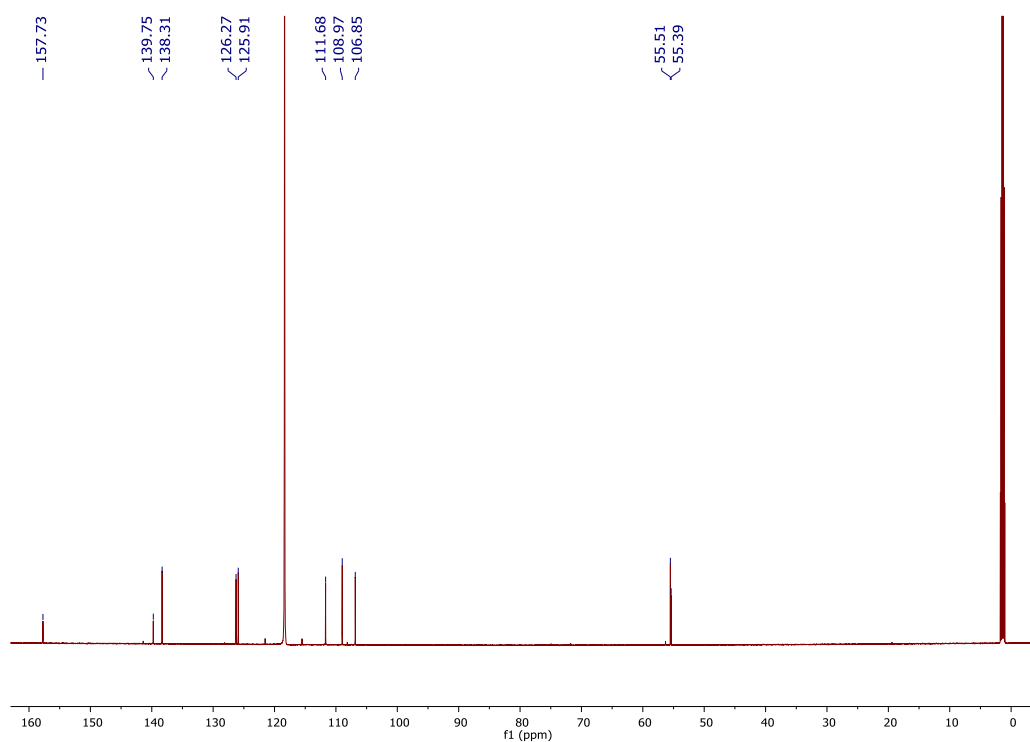


Abbildung 149: ¹³C-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] in MeCN.

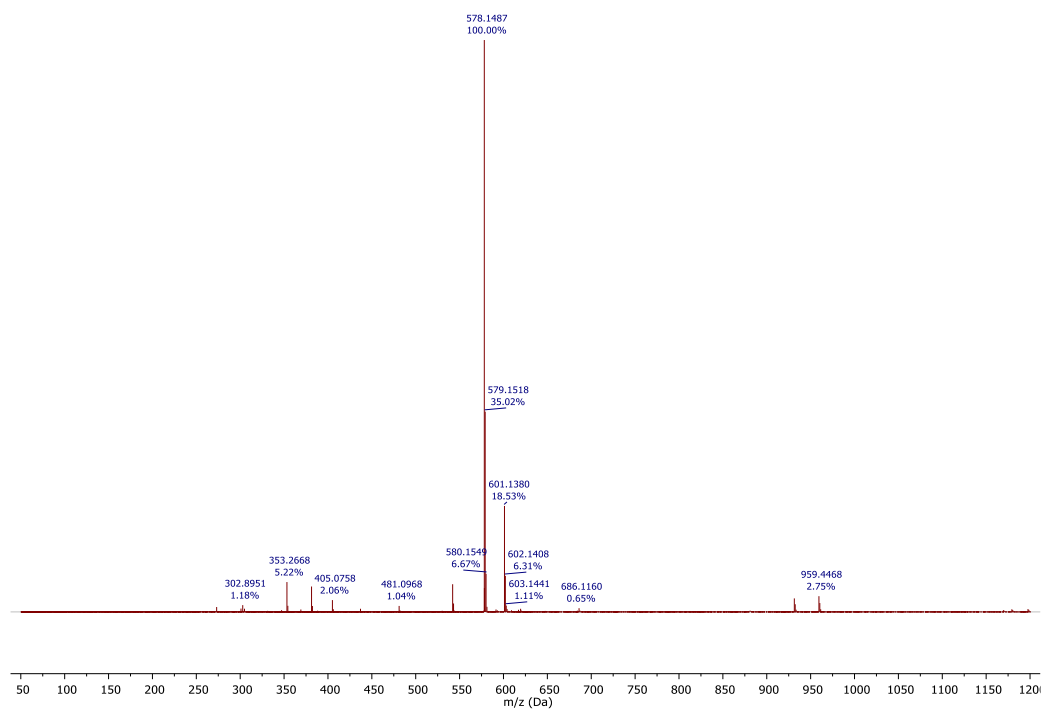


Abbildung 150: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *fac*-[Co(*m*-OMeppz)₃] in MeCN.

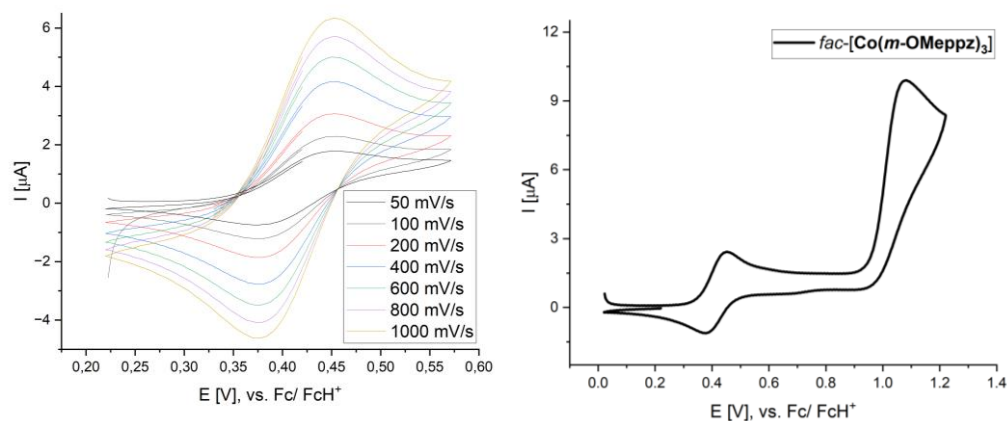


Abbildung 151: Vollständige Cyclicvoltammetriespektren für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$ in MeCN.

Tabelle 19: Cyclicvoltammetriedaten für $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
$E_{\text{an.}}$	[V]	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
$E_{\text{kath.}}$	[V]	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37
$E_{1/2}$	[V]	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.415	0.41
ΔE	[V]	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
$I_{\text{kath.}}$	[μA]	-0.74	-1.20	-1.86	-2.77	-3.47	-4.09	-4.62
$I_{\text{an.}}$	[μA]	1.75	2.27	3.05	4.15	5.00	5.69	6.32
$I_{\text{an.}}/I_{\text{kath.}}$	[-]	-2.36	-1.89	-1.64	-1.50	-1.44	-1.39	-1.37

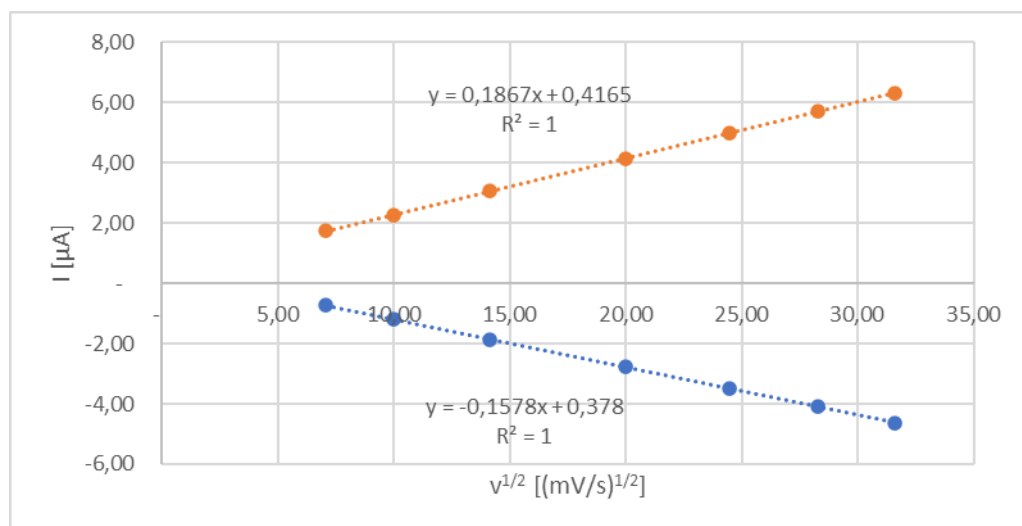


Abbildung 152: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-OMeppz})_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

fuc-[Co(m-OEtppz)₃]

Identification code	mo_AnaMil_0285_0m_a	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₅ Cl ₂ Co N ₆ O ₃	
Formula weight	705.51	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.6672(10) Å	a = 88.808(3)°.
	b = 12.0760(10) Å	b = 72.527(3)°.
	c = 13.3147(12) Å	g = 70.132(3)°.
Volume	1676.0(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.398 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.715 mm ⁻¹	
F(000)	732	
Crystal size	0.28 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.938 to 35.064°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	302629	
Independent reflections	14746 [R(int) = 0.0695]	
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14746 / 0 / 418	
Goodness-of-fit on F ²	1.073	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1107	
R indices (all data)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1192	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.235 and -1.113 e.Å ⁻³	

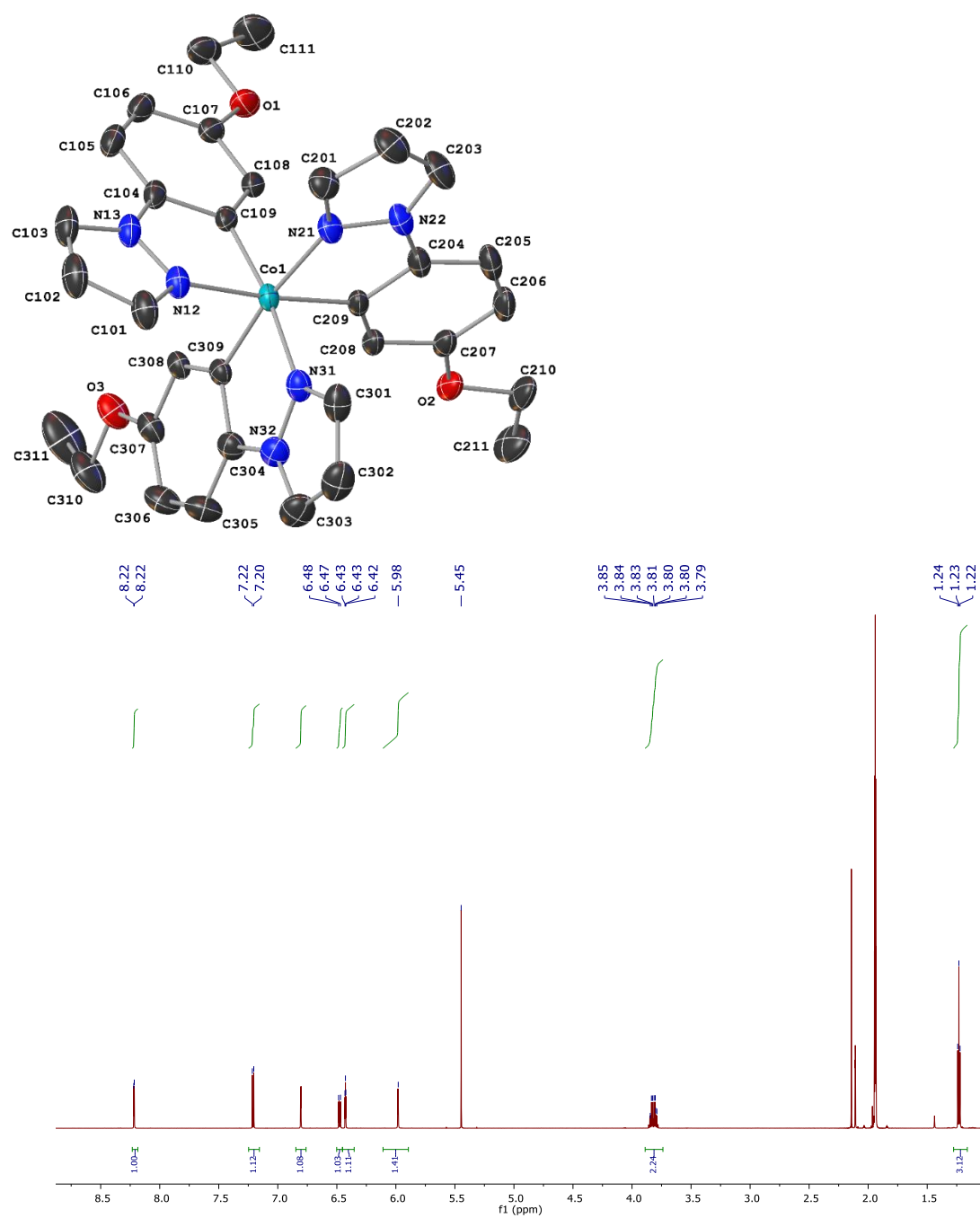


Abbildung 153: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ in MeCN .

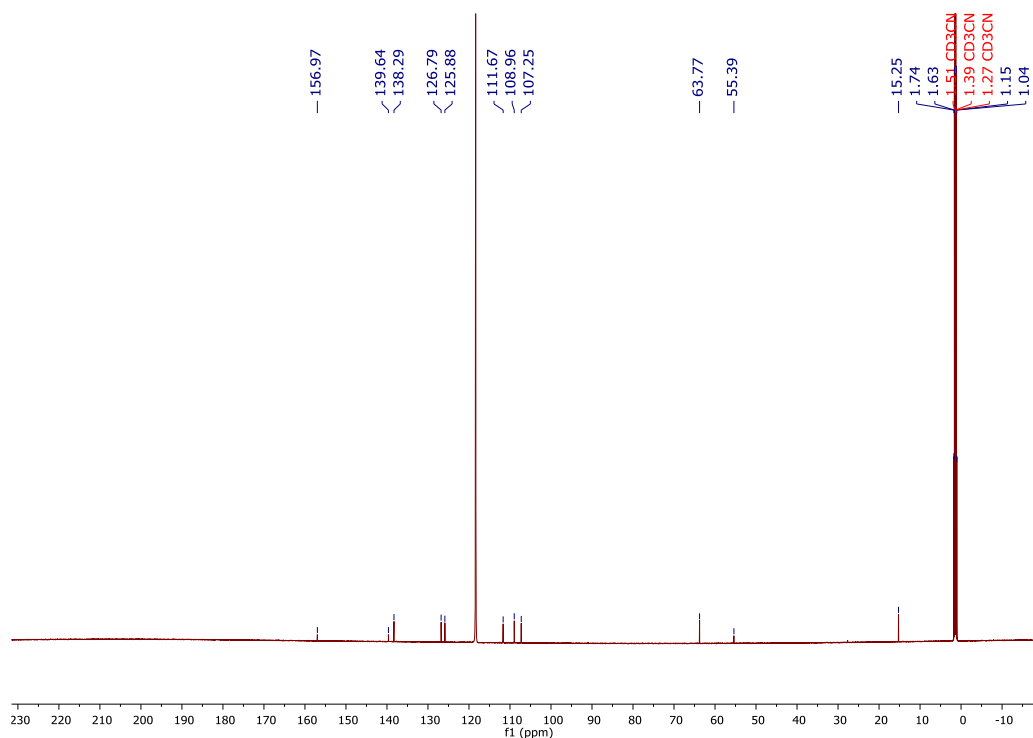


Abbildung 154: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ in MeCN.

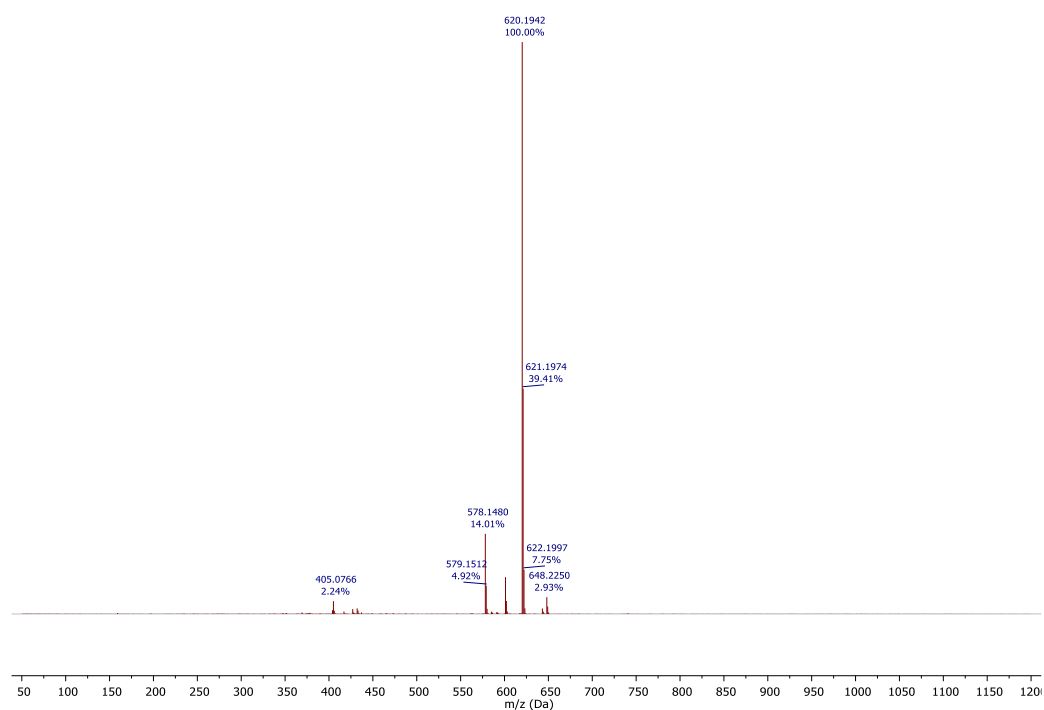


Abbildung 155: ESI-MS-Spektrum für den Liganden $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ in MeCN.

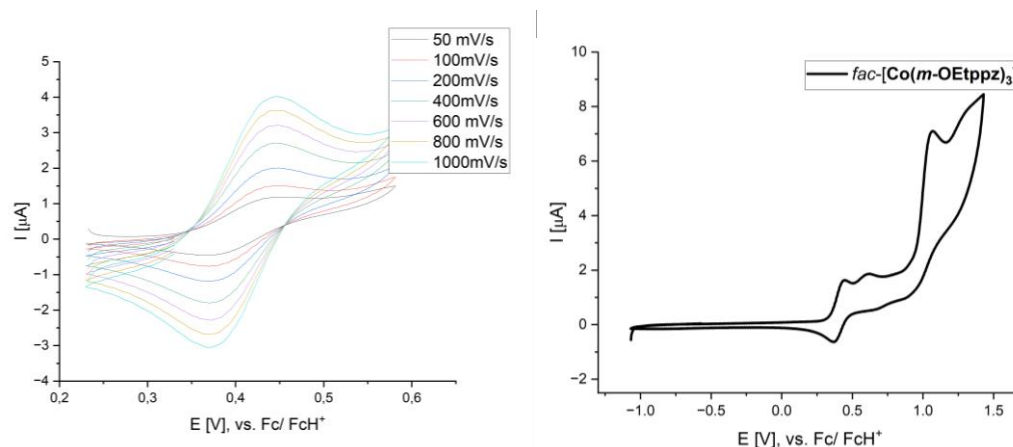


Abbildung 156: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ in MeCN.

Tabelle 20: Cyclovoltammetriedaten für $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
$E_{an.}$	[V]	0.44	0.43	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
$E_{kath.}$	[V]	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
$E_{1/2}$	[V]	0.405	0.4	0.405	0.405	0.405	0.405	0.405
ΔE	[V]	0.07	99.57	199.56	399.56	599.56	799.56	999.56
$I_{kath.}$	[μA]	-4.40E-01	-7.40E-01	-1.17	-1.79E	-2.27	-2.67	-3.05
$I_{an.}$	[μA]	1.16	1.48	1.97	2.67	3.19	3.63	4.01
$I_{an.}/I_{kath.}$	[-]	-2.64	-2.00	-1.68	-1.49	-1.41	-1.36	-1.31

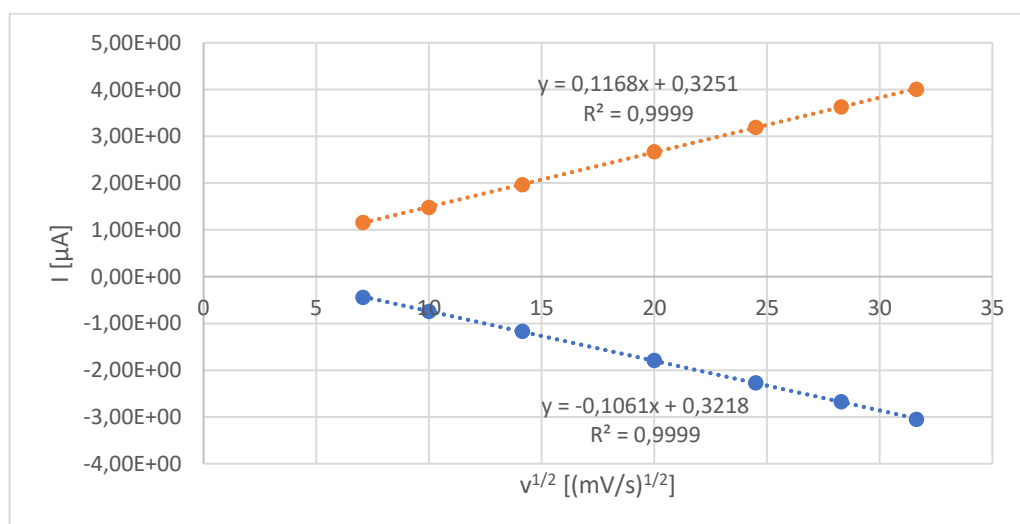


Abbildung 157: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung $fac-[Co(m-OEtppz)_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

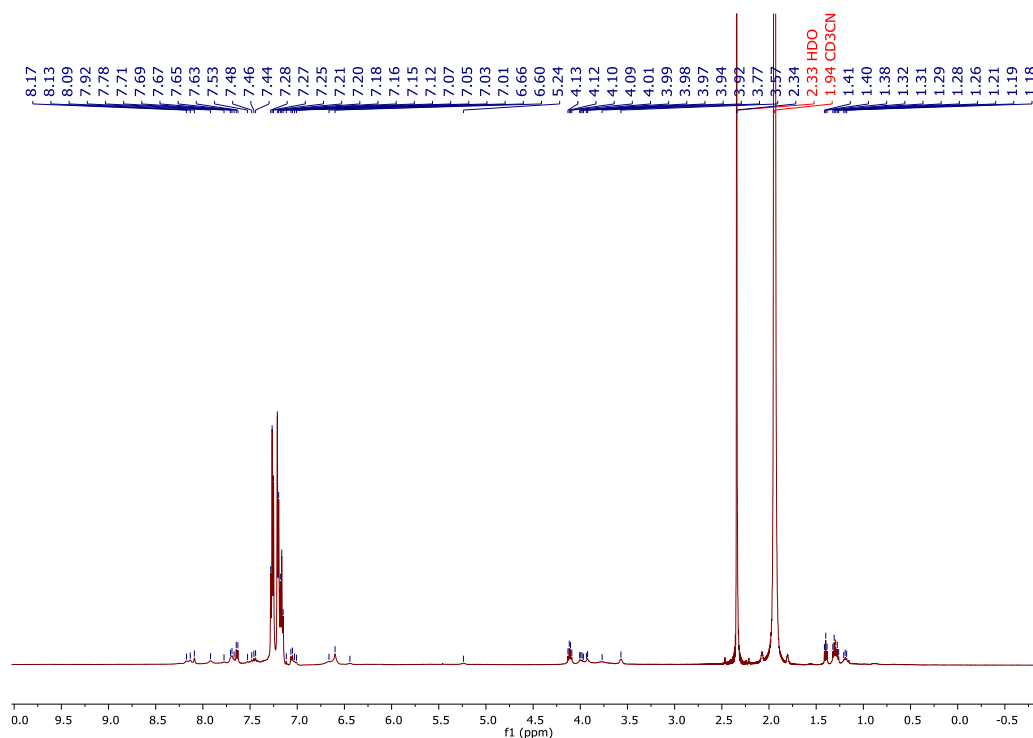


Abbildung 158: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF_6 in DCM.

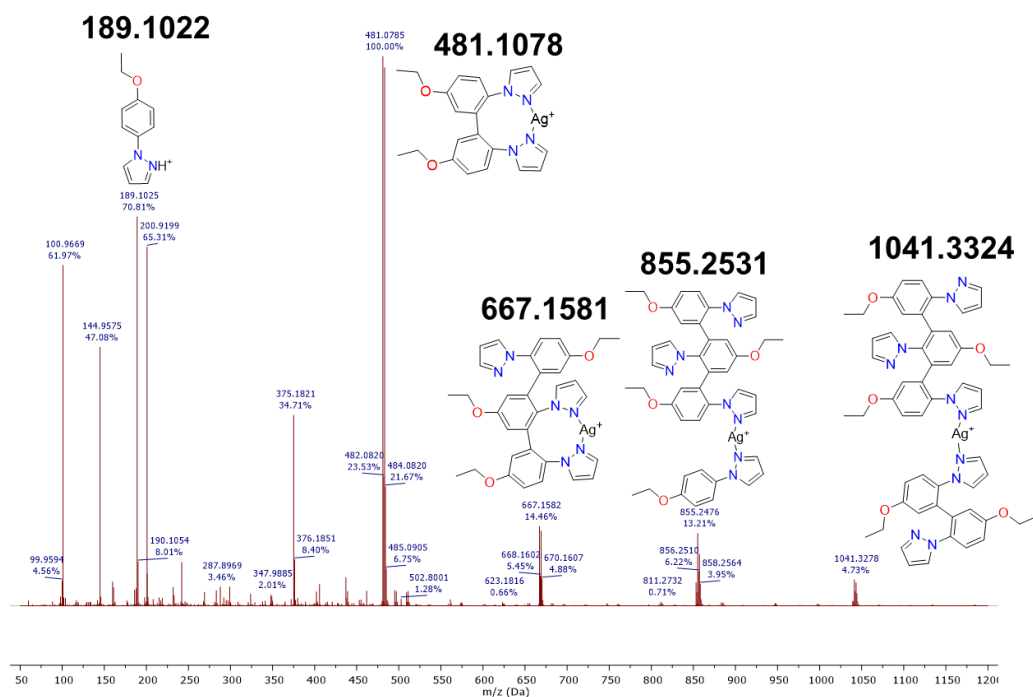


Abbildung 159: ESI-MS-Spektrum des Komplexes $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-OEtppz})_3]$ nach der Verwendung des Oxidationsmittels AgPF_6 in DCM.

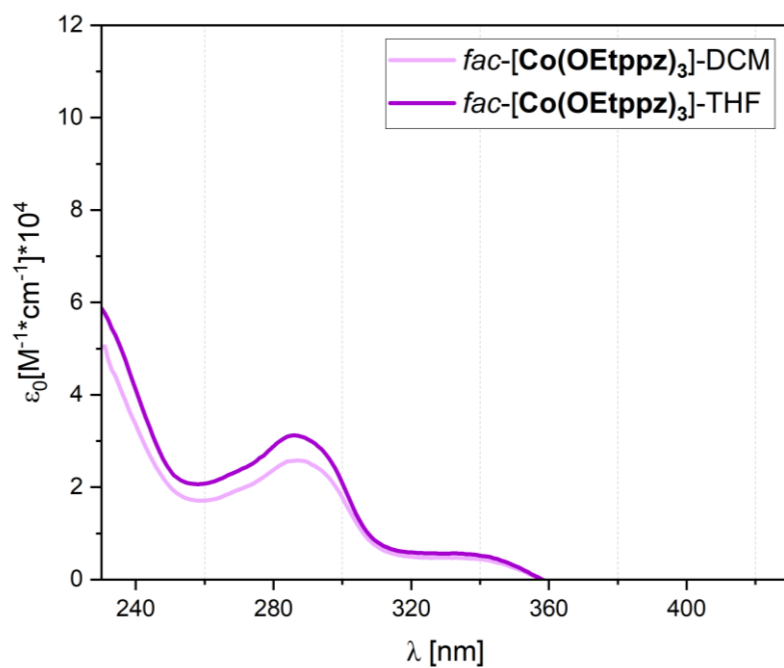


Abbildung 160: Absorptionsspektrum in DCM und THF für den Komplex $fac-[Co(OEtppz)_3]$ im Bereich 230 nm bis 430 nm mit einer Konzentration von 10^{-5} M.

fac-[Co(m-tbuppz)₃]

Identification code	mo_AnaMil_0278_0m_a
Empirical formula	C _{157.86} H ₁₈₀ Cl _{3.72} Co ₄ N ₂₄
Formula weight	2781.21
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 15.0797(7) Å a = 90°. b = 15.0797(7) Å b = 90°. c = 55.847(4) Å g = 120°.
Volume	10998.0(13) Å ³
Z	3
Density (calculated)	1.260 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.577 mm ⁻¹
F(000)	4400
Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	1.721 to 33.209°.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -23 ≤ k ≤ 23, -85 ≤ l ≤ 85
Reflections collected	216550
Independent reflections	9389 [R(int) = 0.0517]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9389 / 15 / 351
Goodness-of-fit on F ²	1.102
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1037
R indices (all data)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1169
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.687 and -0.559 e.Å ⁻³

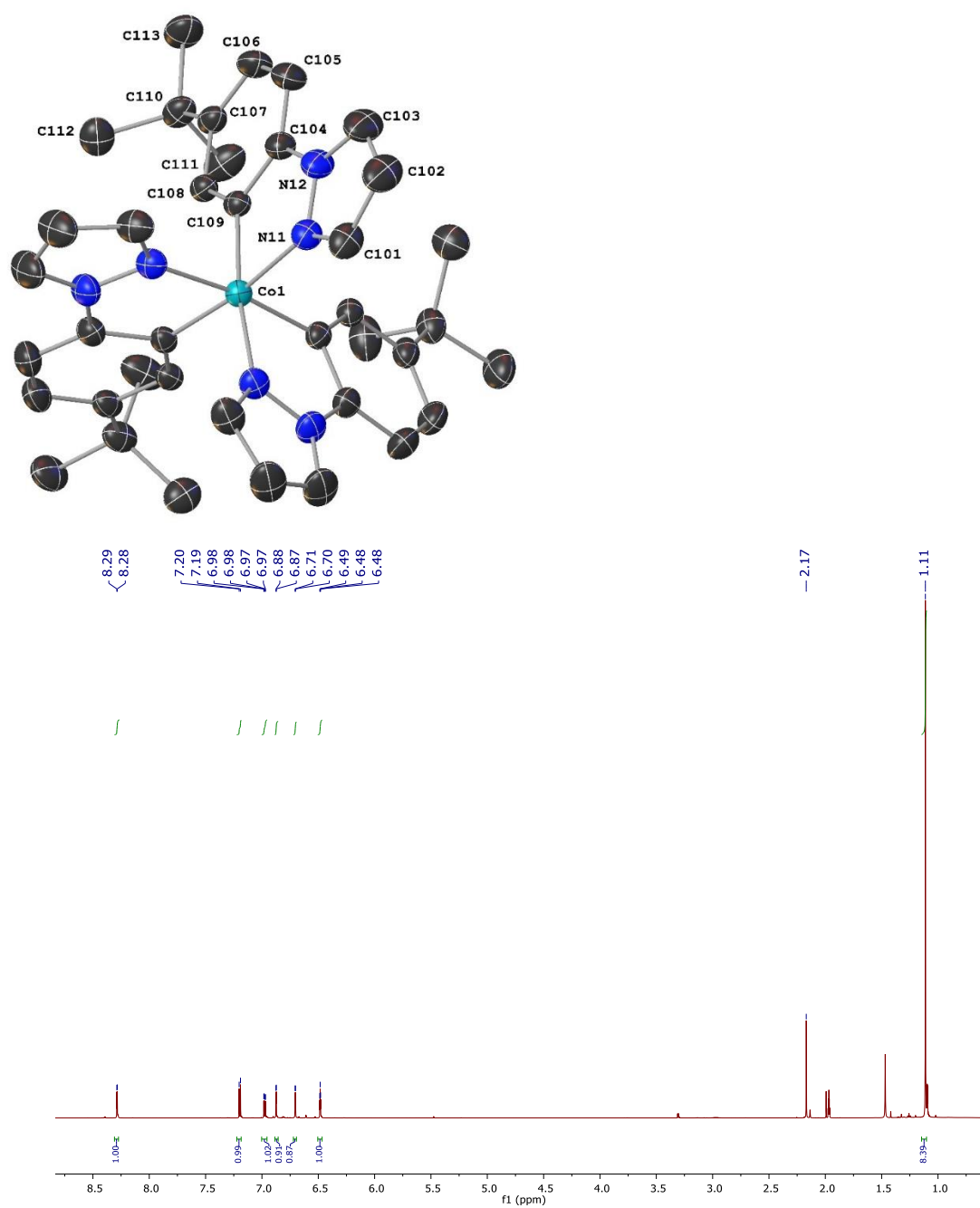


Abbildung 161: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ in MeCN .

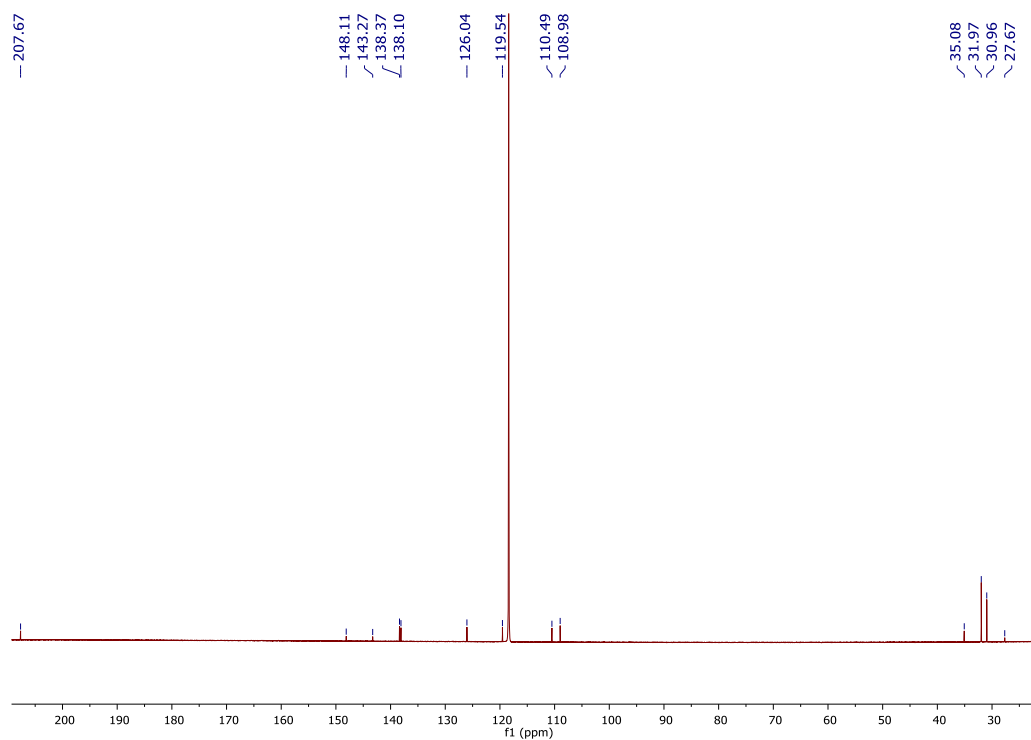


Abbildung 162: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ in MeCN.

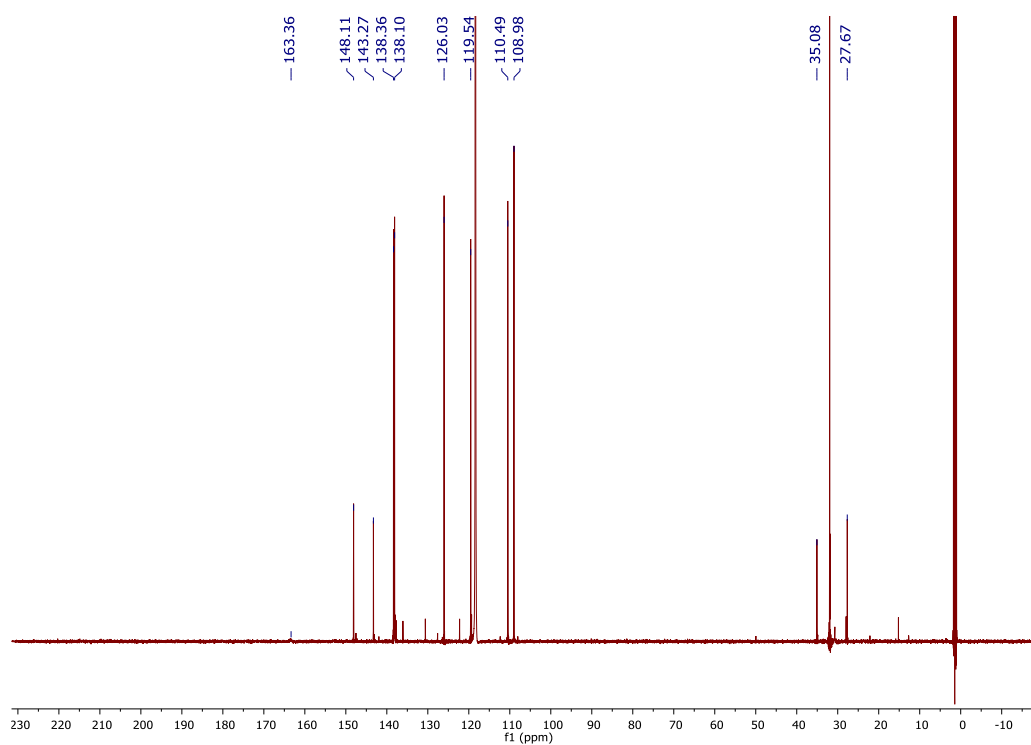


Abbildung 163: Optimierte ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ mit einem 90° Puls und 20k Scans in MeCN.

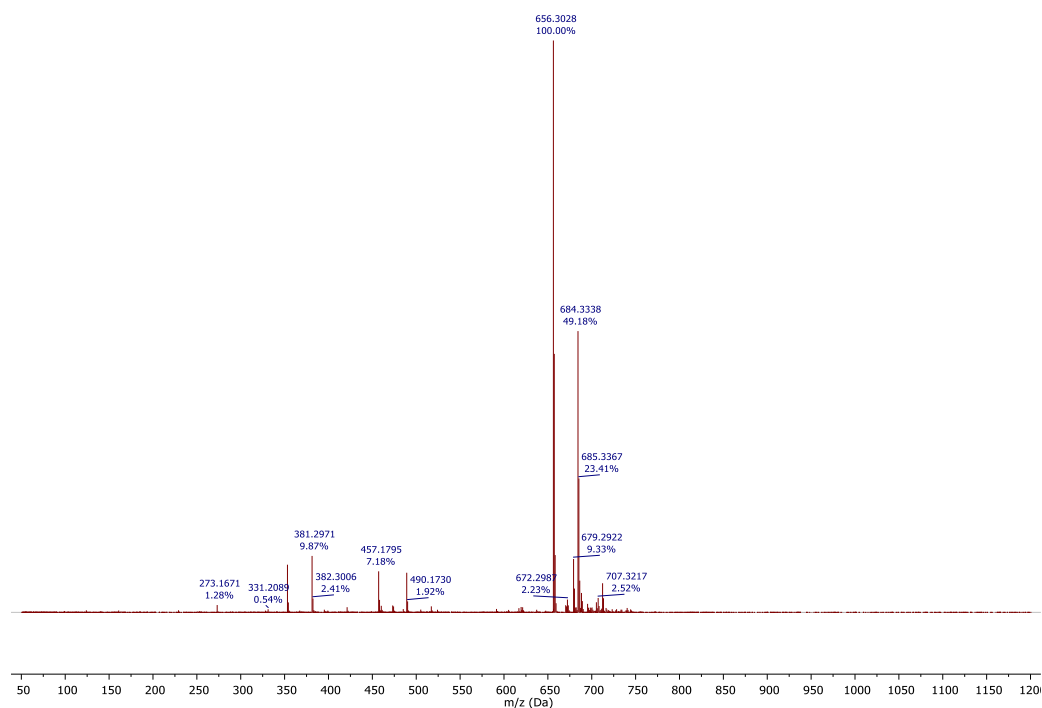


Abbildung 164: ESI-MS-Spektrum für den Liganden $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ in MeCN.

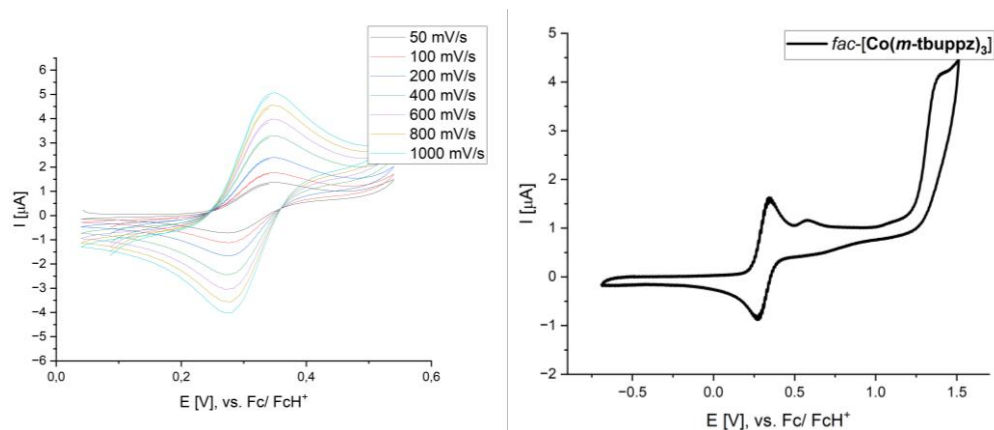


Abbildung 165: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ in MeCN.

Tabelle 21: Cyclovoltammetriedaten für $\text{fac-}[\text{Co}(\text{m-tbuppz})_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
$E_{\text{an.}}$	[V]	0.32	0.32	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32
$E_{\text{kath.}}$	[V]	0.26	0.26	0.26	0.25	0.26	0.25	0.25
$E_{1/2}$	[V]	0.29	0.29	0.295	0.285	0.29	0.285	0.285
ΔE	[V]	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07
$I_{\text{kath.}}$	[μA]	-0.67	-1.07	-1.73	-2.64	-3.41	-3.84	-4.22
$I_{\text{an.}}$	[μA]	1.52	2.16	2.77	3.91	4.61	5.18	5.87
$I_{\text{an.}}/I_{\text{kat.}}$	[-]	-2.27	-2.02	-1.60	-1.48	-1.35	-1.35	-1.39

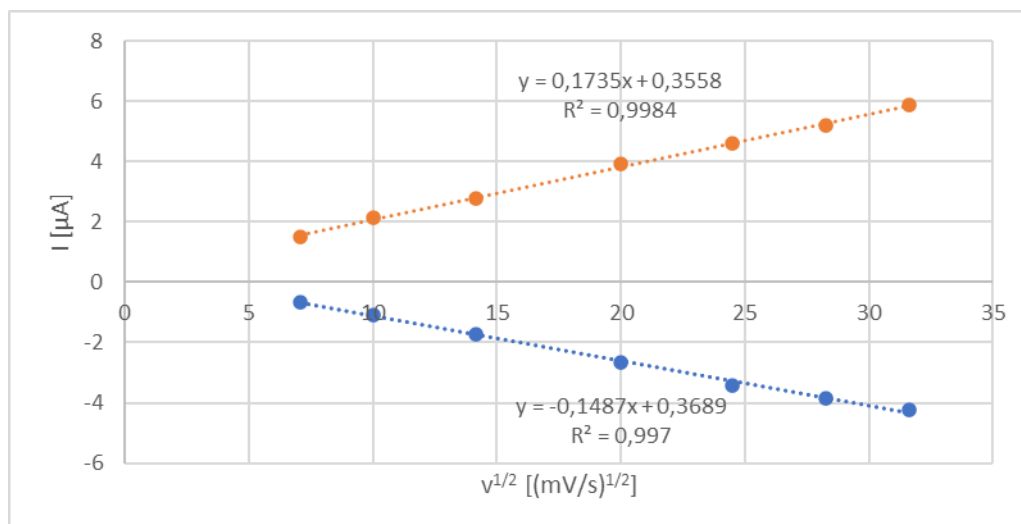


Abbildung 166: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung $[Co(m-tbuppz)_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

fac-[Co(p-tbuppz)₃]

CCDC number	
Empirical formula	C _{39.47} H _{44.93} Cl _{0.93} CoN ₆
Formula weight	695.04
Temperature [K]	120(2)
Crystal system	monoclinic
Space group (number)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	24.4369(18)
<i>b</i> [Å]	17.7532(14)
<i>c</i> [Å]	17.8980(14)
α [°]	90
β [°]	100.272(3)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	7640.3(10)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.208
μ [mm ⁻¹]	0.548
<i>F</i> (000)	2932
Crystal size [mm ³]	0.100×0.120×0.300
Crystal colour	yellow
Crystal shape	needle
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	5.14 to 64.11 (0.67 Å)
Index ranges	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	364191
Independent reflections	13288 <i>R</i> _{int} = 0.0815 <i>R</i> _{sigma} = 0.0233
Completeness to θ = 25.242°	99.3 %
Data / Restraints /	13288 / 22 / 511
Parameters	
Absorption correction	0.7041 / 0.7463
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max} (method)	(multi-scan)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.052
Final <i>R</i> indexes	<i>R</i> ₁ = 0.0550
[<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	w <i>R</i> ₂ = 0.1509
Final <i>R</i> indexes	<i>R</i> ₁ = 0.0664
[all data]	w <i>R</i> ₂ = 0.1609
Largest peak/hole [eÅ ⁻³]	1.39/-0.81

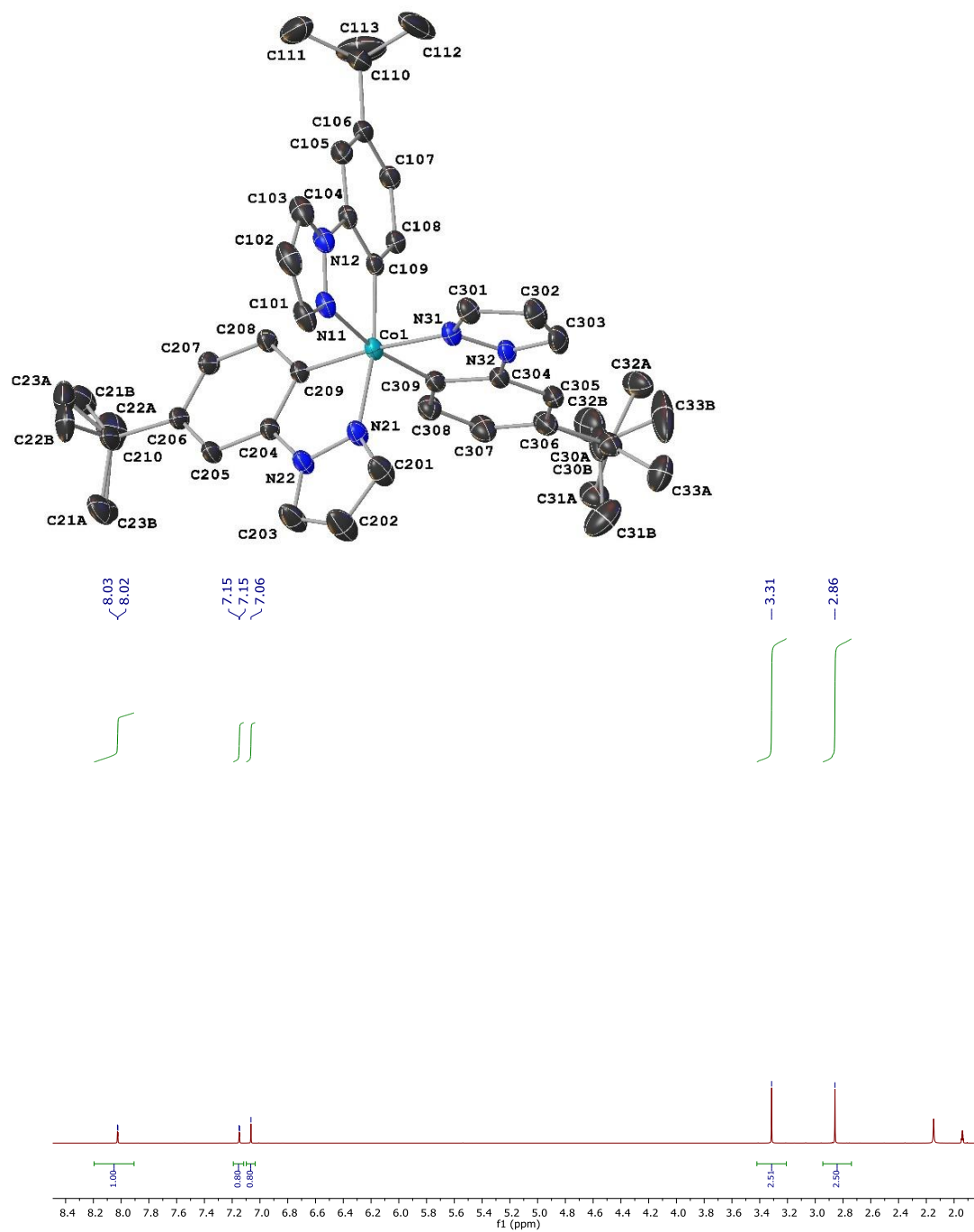


Abbildung 167: ¹H-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*p*-tbuppz)]₃ in MeCN.

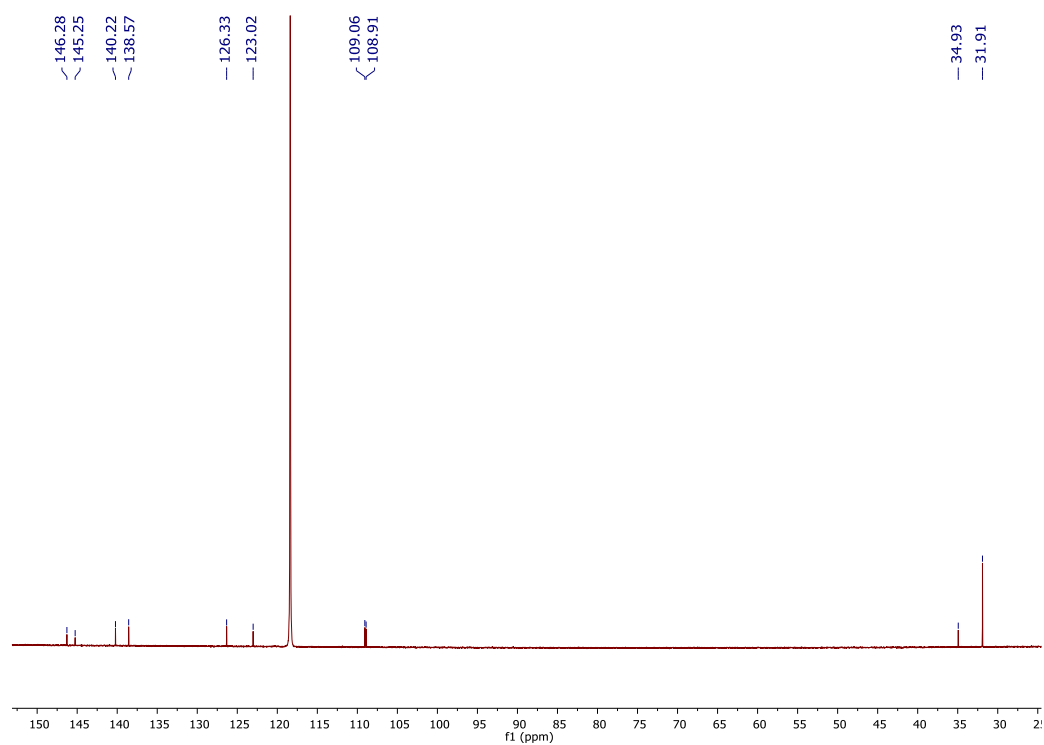


Abbildung 168: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{p-tbuppz})_3]$ in MeCN.

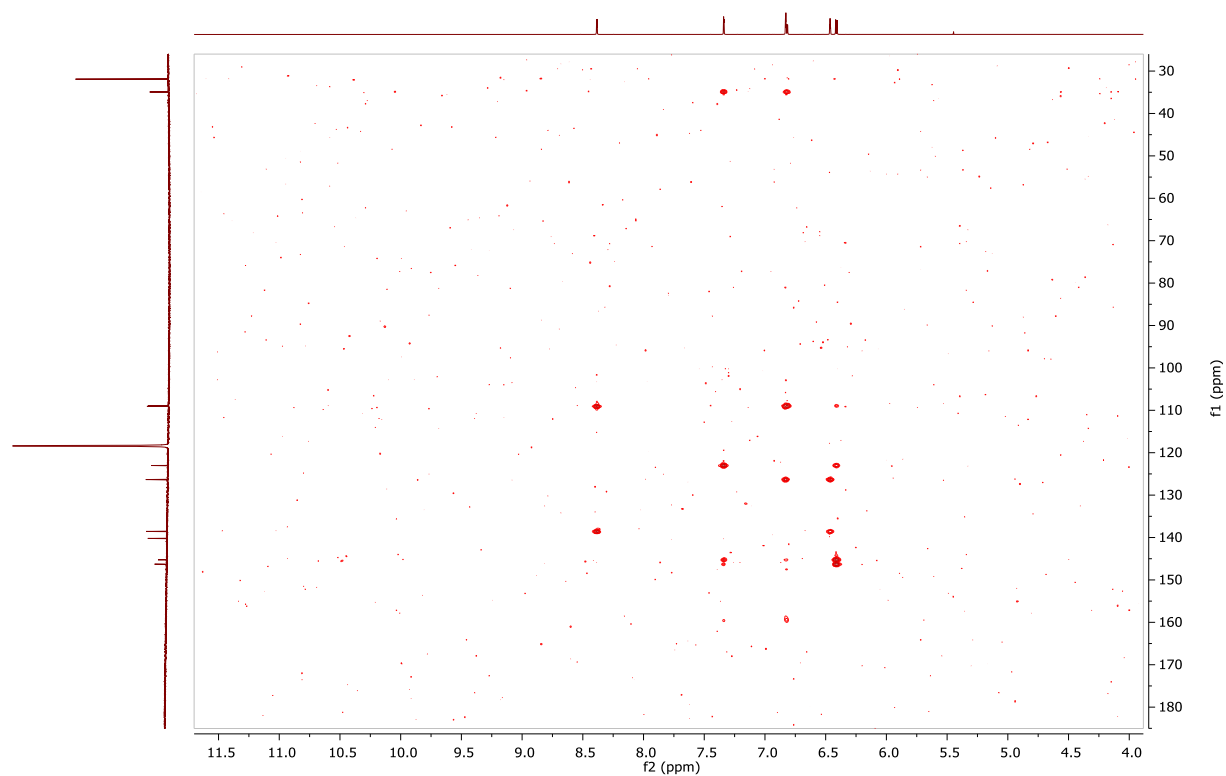


Abbildung 169: HMBC-Spektrum für den Komplex $\text{fac-}[\text{Co}(\text{p-tbuppz})_3]$ in MeCN.

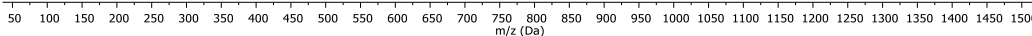


Abbildung 170: ESI-MS-Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] in MeOH.

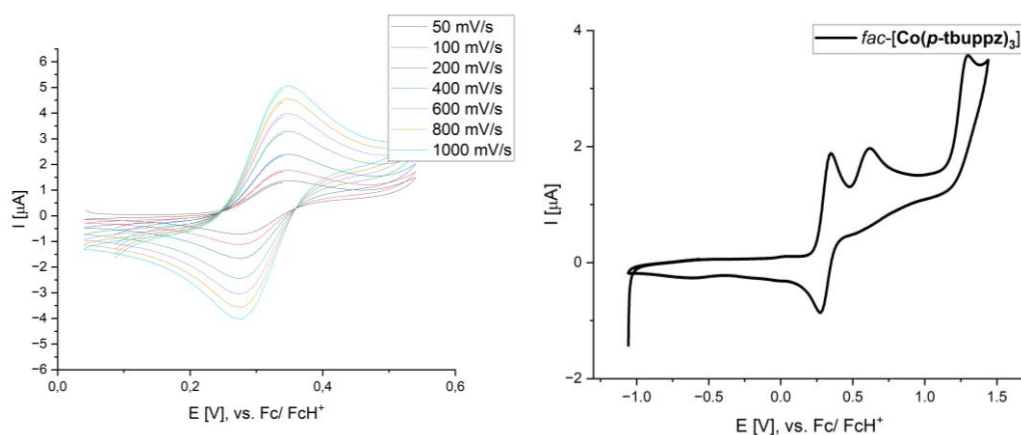


Abbildung 171: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] in MeCN.

Tabelle 22: Cyclovoltammetriedaten für *fac*-[Co(*p*-tbuppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
E_{an.}	[V]	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.35	0.35
E_{kath.}	[V]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
E_{1/2}	[V]	0.305	0.305	0.305	0.305	0.31	0.31	0.31
ΔE	[V]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08
I_{kath.}	[μA]	-0.71	-1.12	-1.65	-2,45	-3.05	-3.54	-4
I_{an.}	[μA]	1.35	1.77	2.38	3.28	3.98	4.56	5.06
I_{an.}/I_{kath}	[-]	-1.90	-1.58	-1.44	-1.34	-1.30	-1.29	-1.27

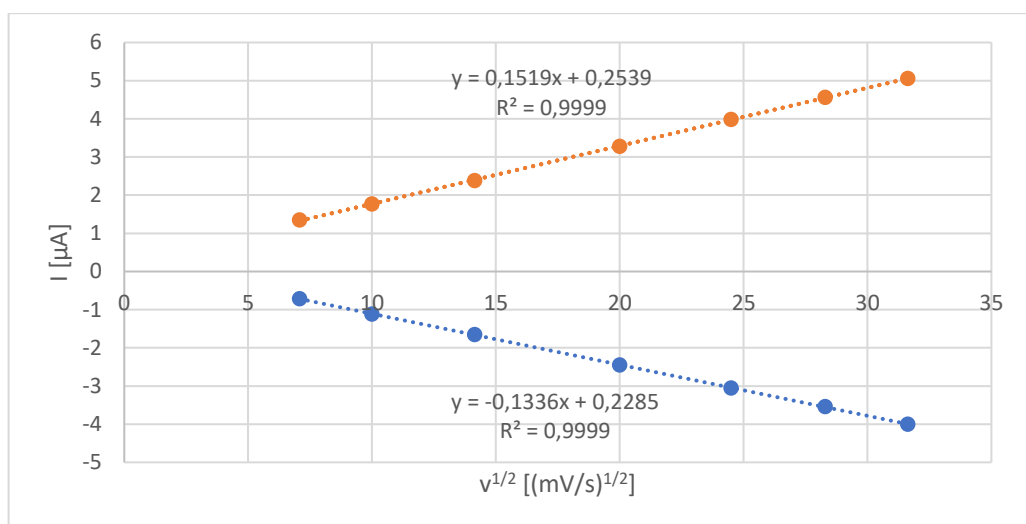
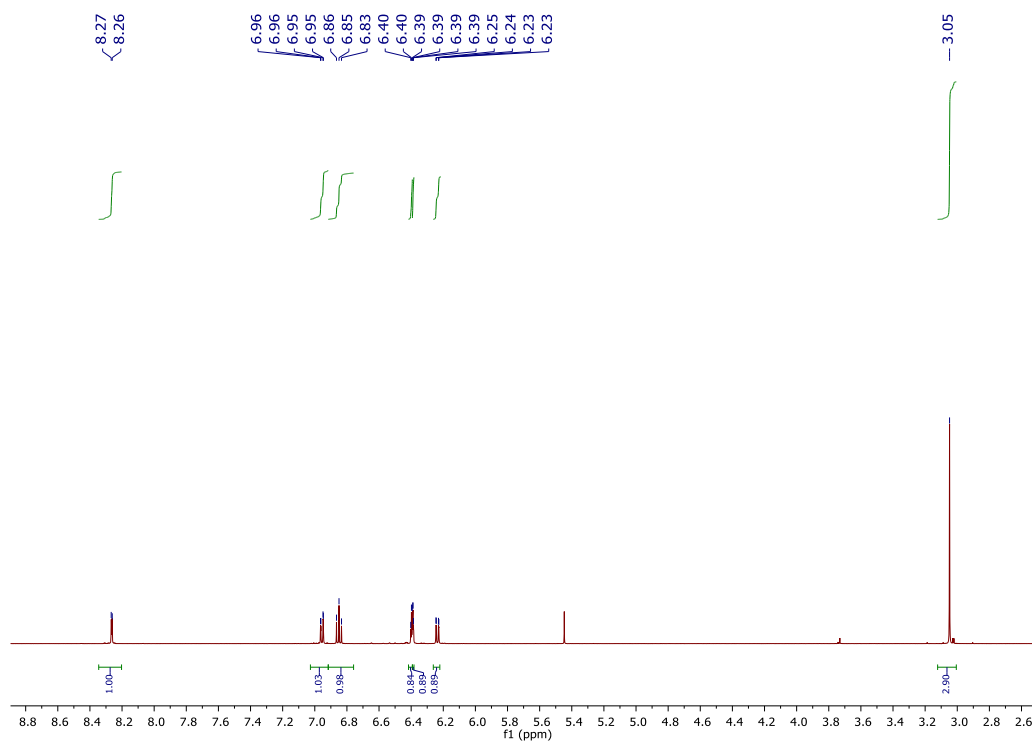
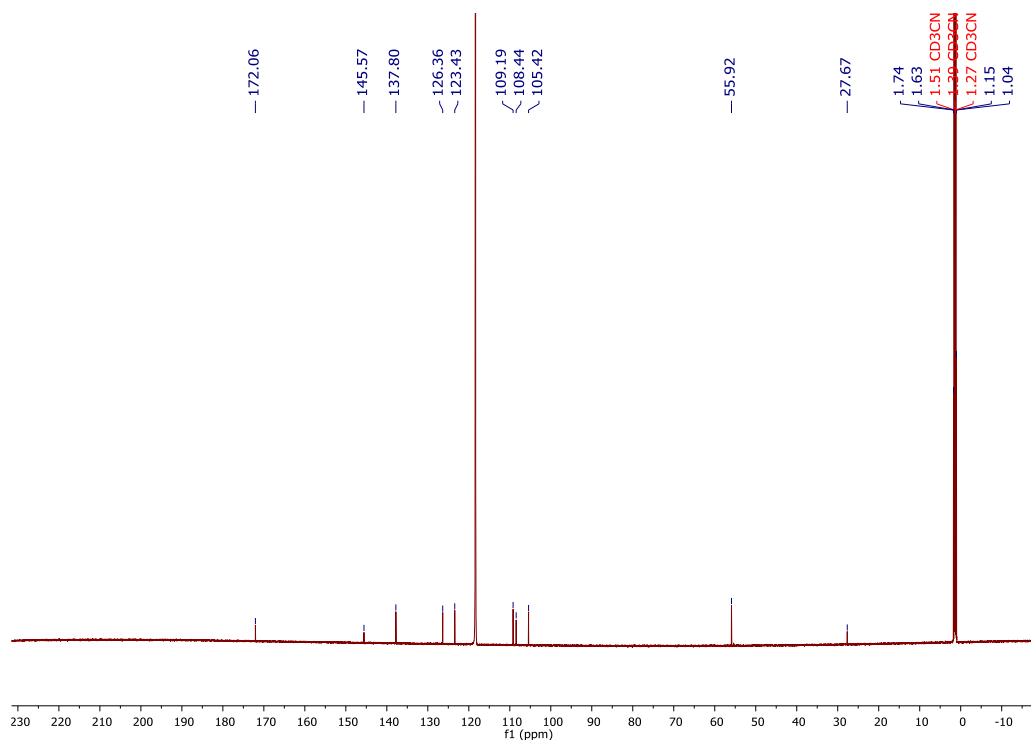


Abbildung 172: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung i_{ac} -[Co(*p*-tbuppz)₃] bei verschiedenen Scanraten.

fac-[Co(*p*-OMeppz)₃]Abbildung 173: ¹H-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃] in MeCN.Abbildung 174: ¹³C-NMR Spektrum für den Komplex *fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃] in MeCN.

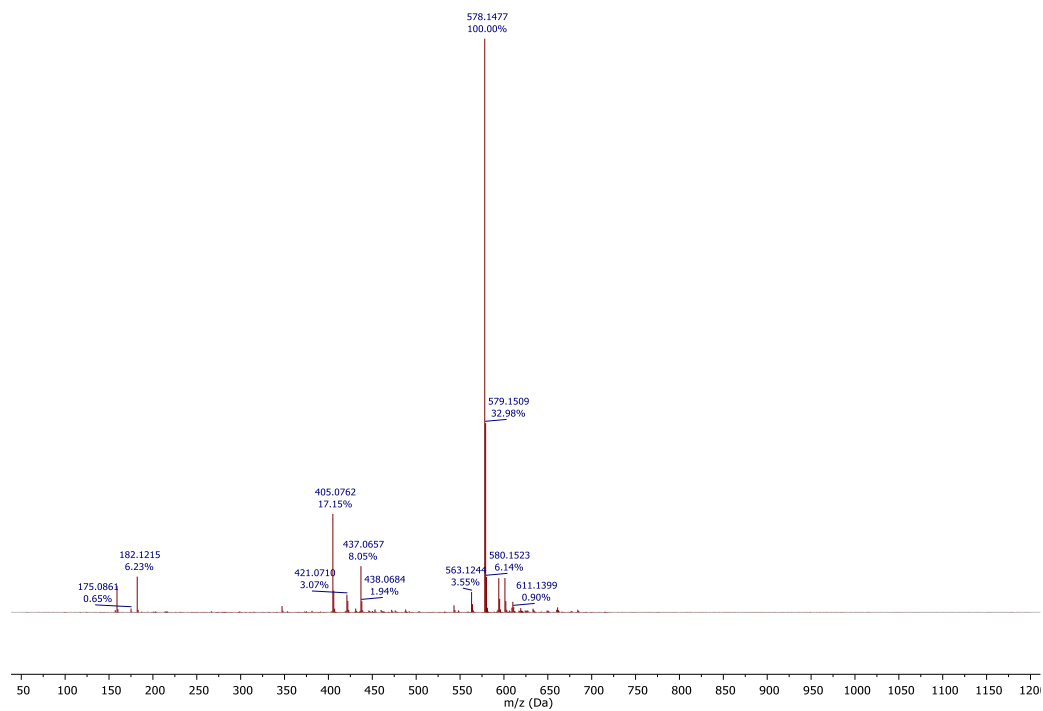
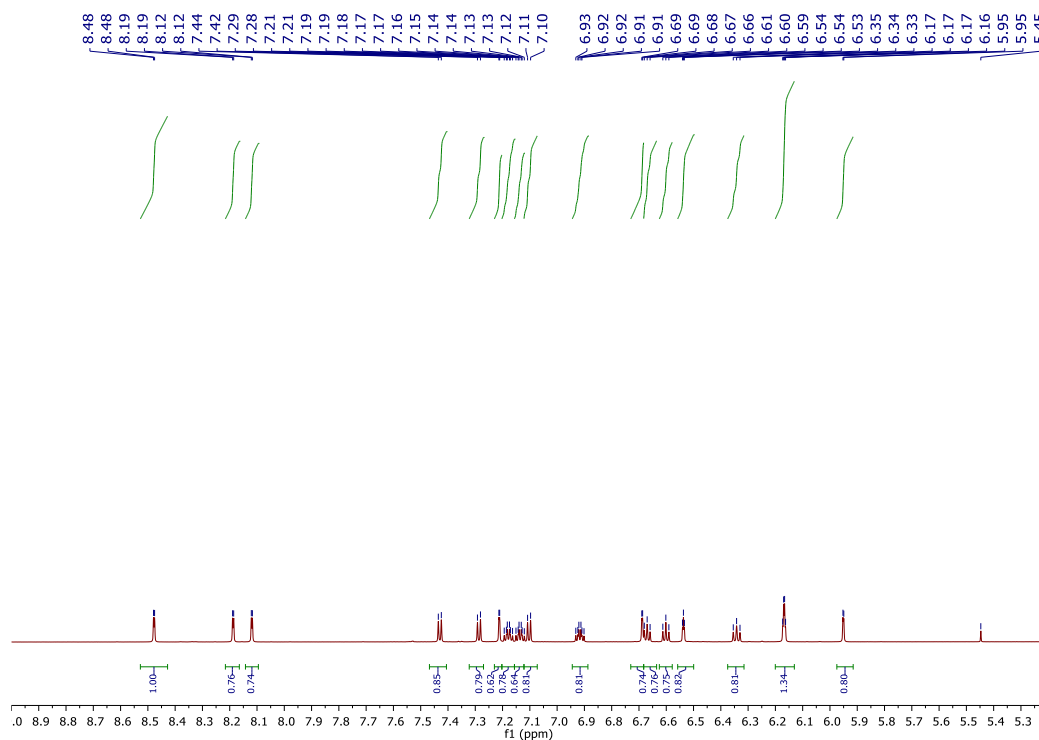
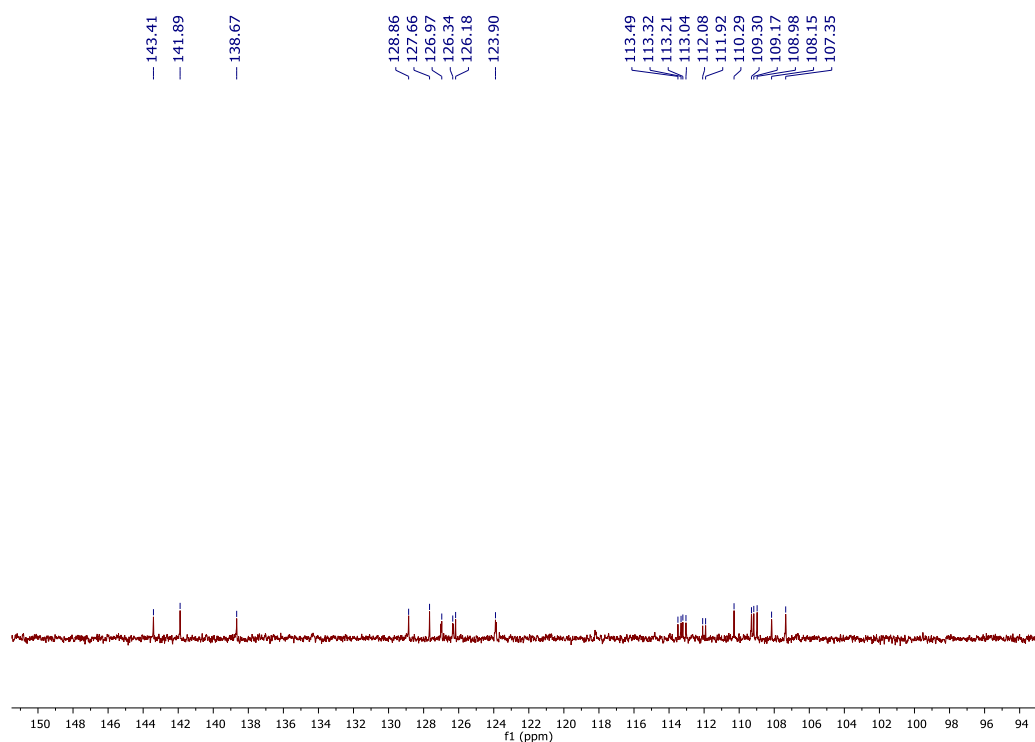


Abbildung 175: ESI-MS-Spektrum für den Liganden *fac*-[Co(*p*-OMeppz)₃] in MeCN.

mer-[Co(o-Fppz)₃]Abbildung 176: ¹H-NMR Spektrum für den Komplex *mer*-[Co(o-Fppz)₃] in MeCN.Abbildung 177: ¹³C-NMR Spektrum für den Komplex *mer*-[Co(o-Fppz)₃] in MeCN.

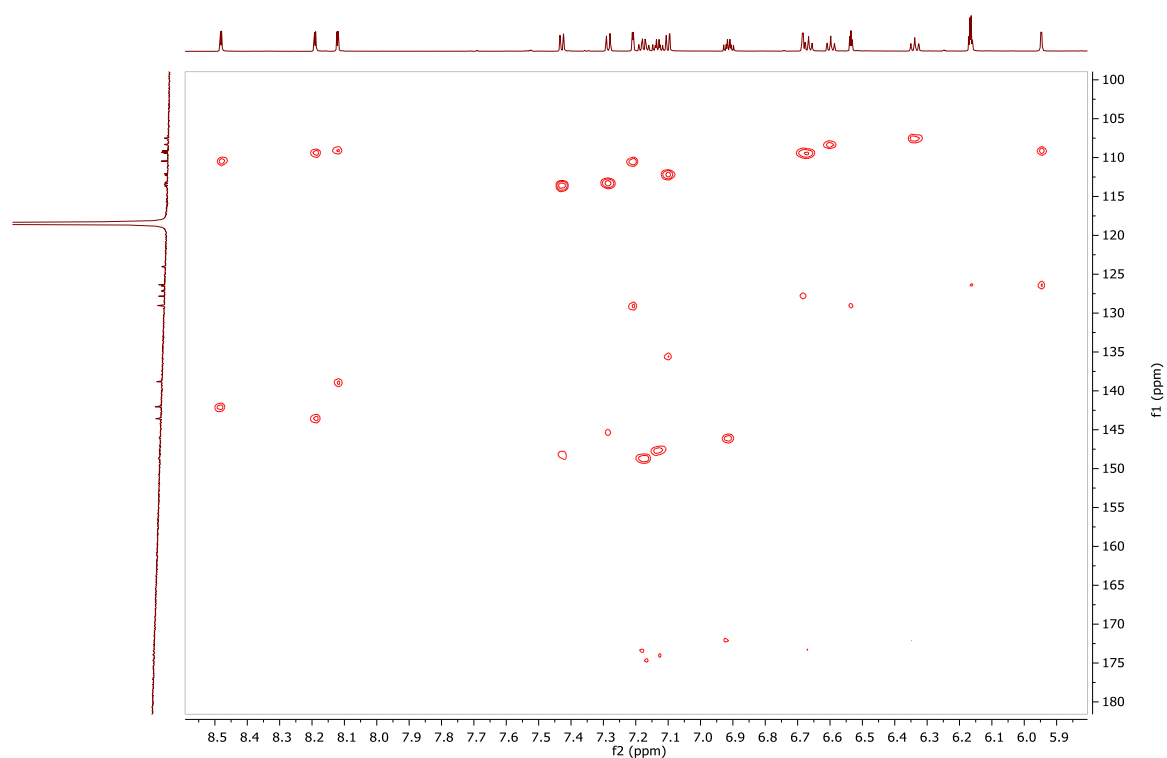


Abbildung 178: $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer}[\text{Co}(\text{o-Fppz})_3]$ in MeCN.

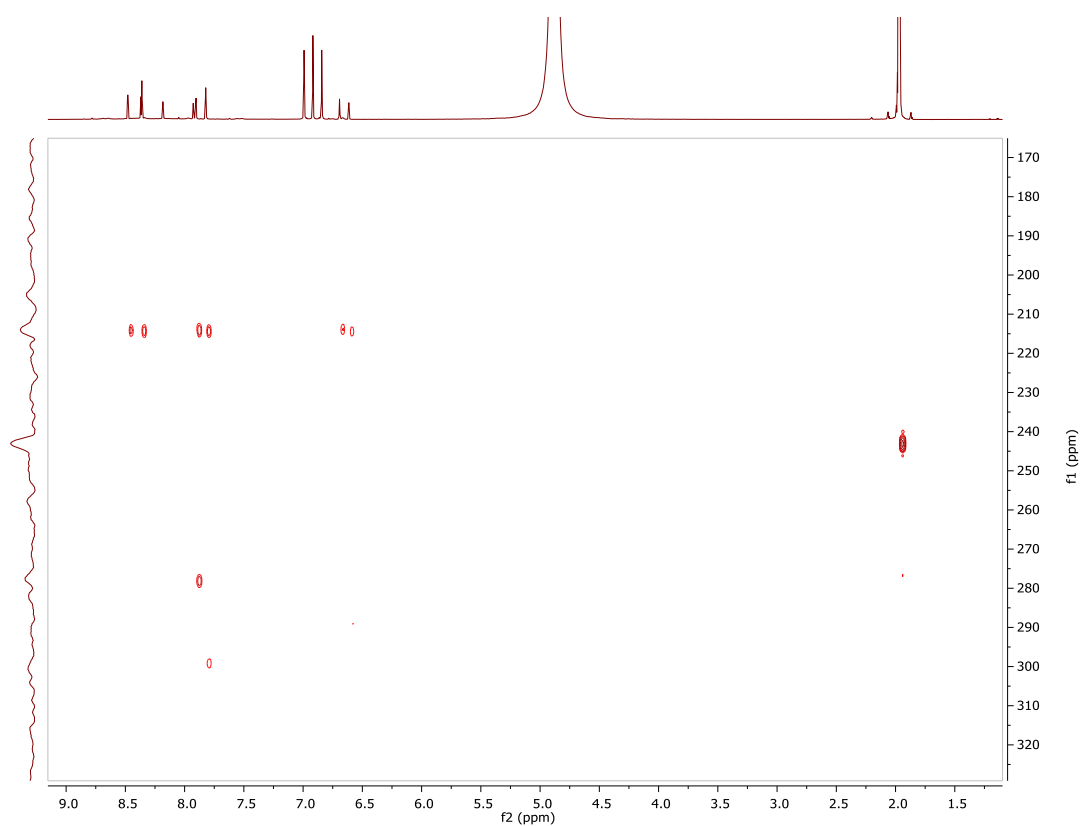


Abbildung 179: $^{15}\text{N}/^1\text{H}$ -NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer}[\text{Co}(\text{o-Fppz})_3]$ in MeCN.

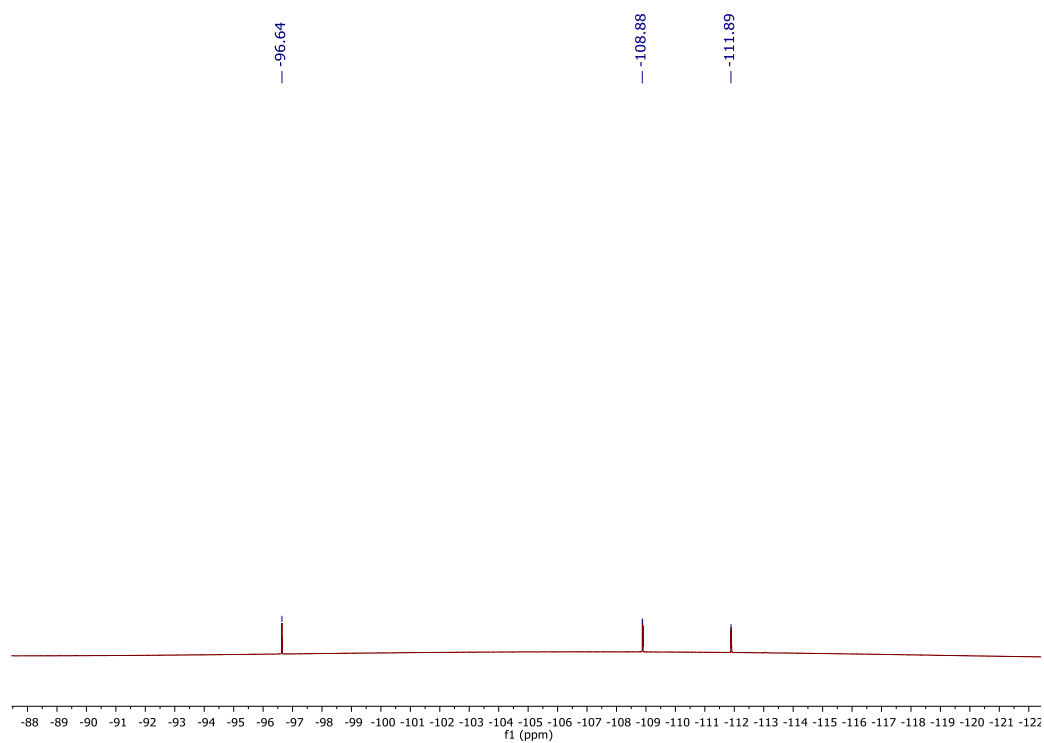


Abbildung 180: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}(\text{o-Fppz})_3]$ in MeCN.

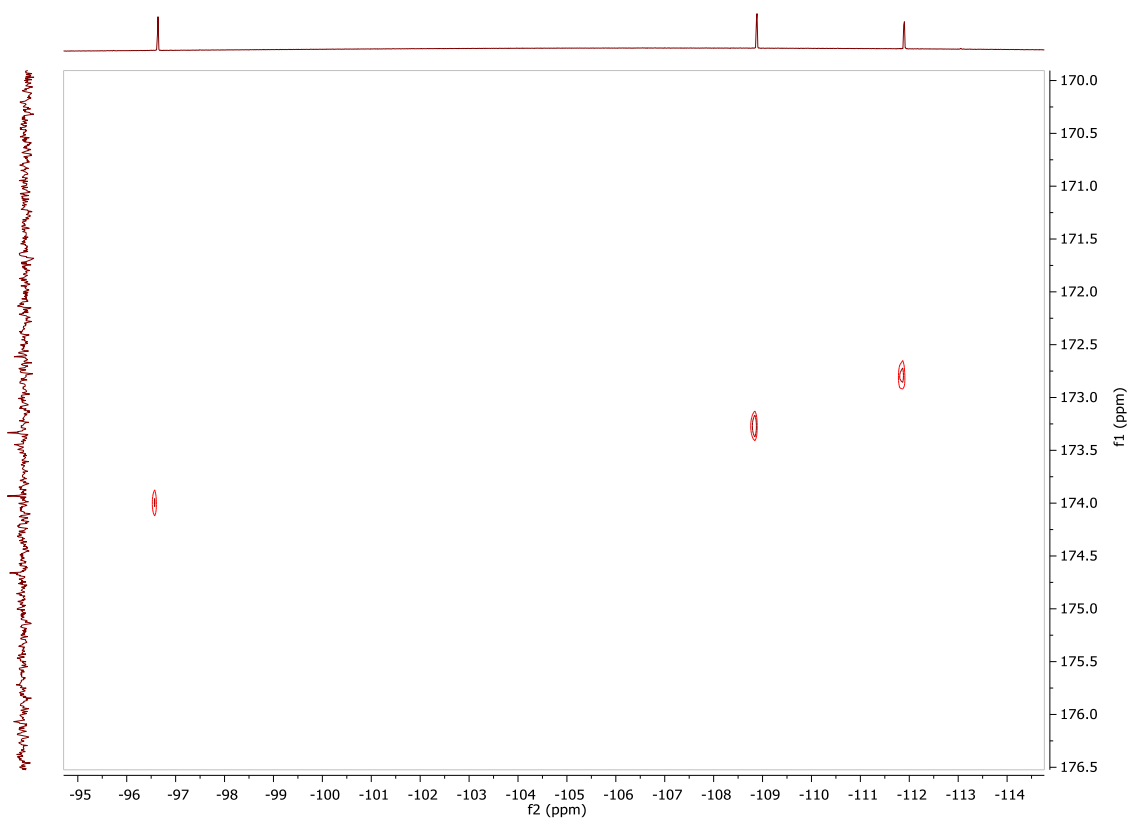
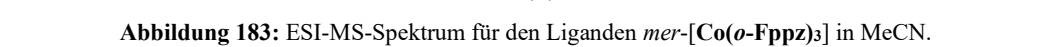
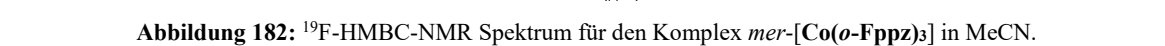


Abbildung 181: ^{19}F -HSQC-NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}(\text{o-Fppz})_3]$ in MeCN.



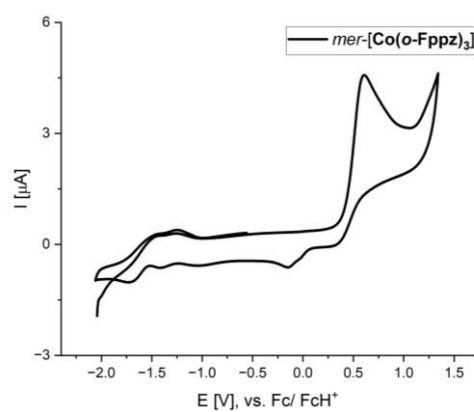


Abbildung 184: Cyclovoltammetriespektrum für den Komplex $mer-[Co(o-Fppz)_3]$ in MeCN.

mer-[Co((CF₃)₂ppz)₃]

Identification code	mo_AnaMil_0277_0m_a	
Empirical formula	C _{33.53} H ₁₅ Cl _{11.06} Co F _{17.99} N ₆ O	
Formula weight	956.30	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.8380(9) Å	a = 90°.
	b = 12.2848(7) Å	b = 96.699(2)°.
	c = 18.8283(10) Å	g = 90°.
Volume	3638.3(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.746 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹	
F(000)	1893	
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.983 to 30.616°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	317953	
Independent reflections	11153 [R(int) = 0.0639]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11153 / 95 / 667	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1303	
R indices (all data)	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1401	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.941 and -1.924 e.Å ⁻³	

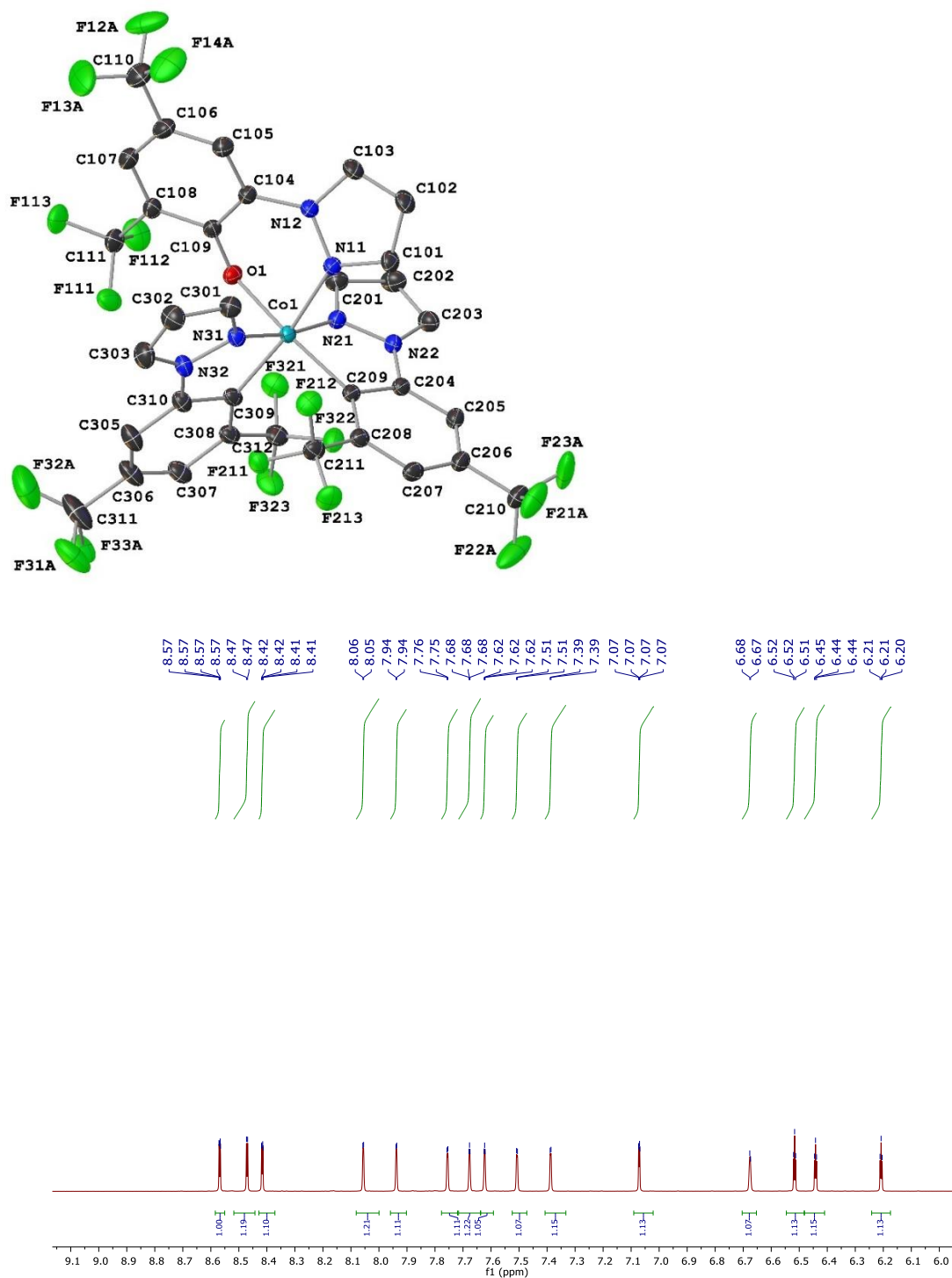


Abbildung 185: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN .

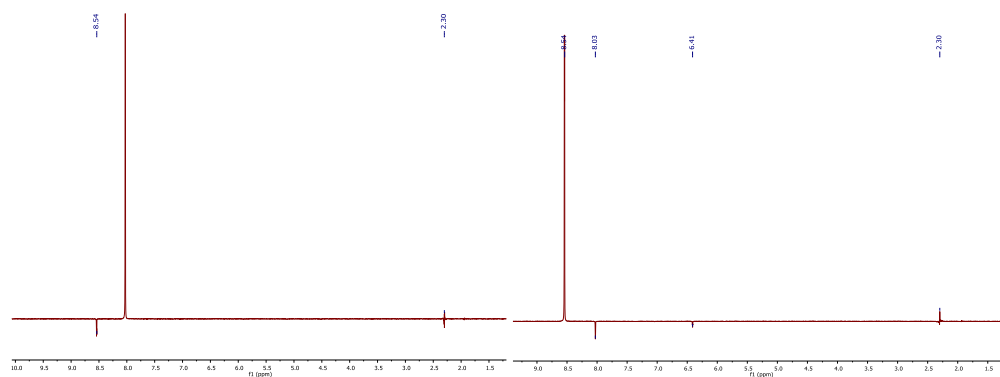


Abbildung 186: NOE-Spektren für den Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] in MeCN bei einer Frequenz von 8.05 ppm (links) und 8.57 ppm (rechts).

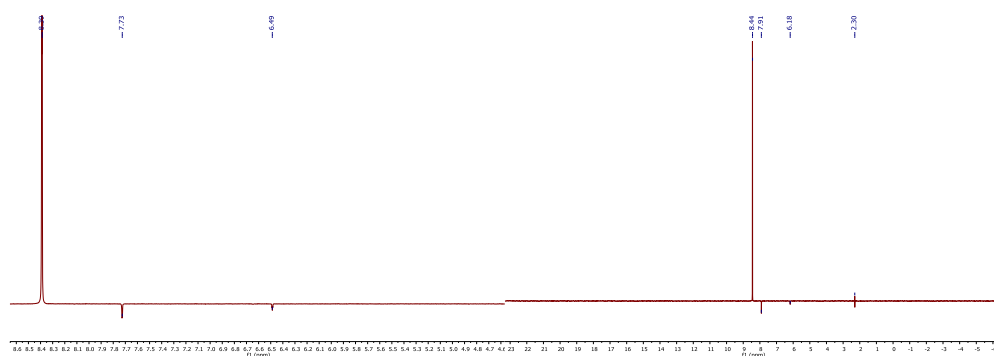


Abbildung 187: NOE-Spektren für den Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] in MeCN bei einer Frequenz von 8.47 ppm (links) und 8.41 ppm (rechts).

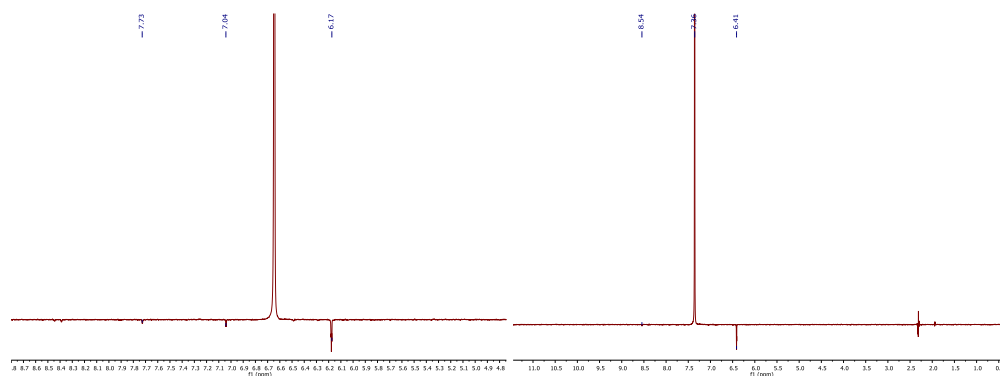


Abbildung 188: NOE-Spektren für den Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] in MeCN bei einer Frequenz von 6.67 ppm (links) und 7.38 ppm (rechts).

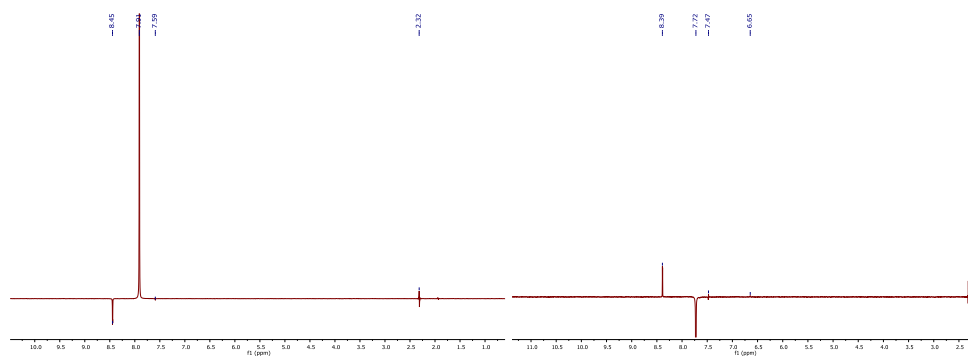


Abbildung 189: NOE-Spektren für den Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] in MeCN bei einer Frequenz von 7.94 ppm (links) und 7.75 ppm (rechts).

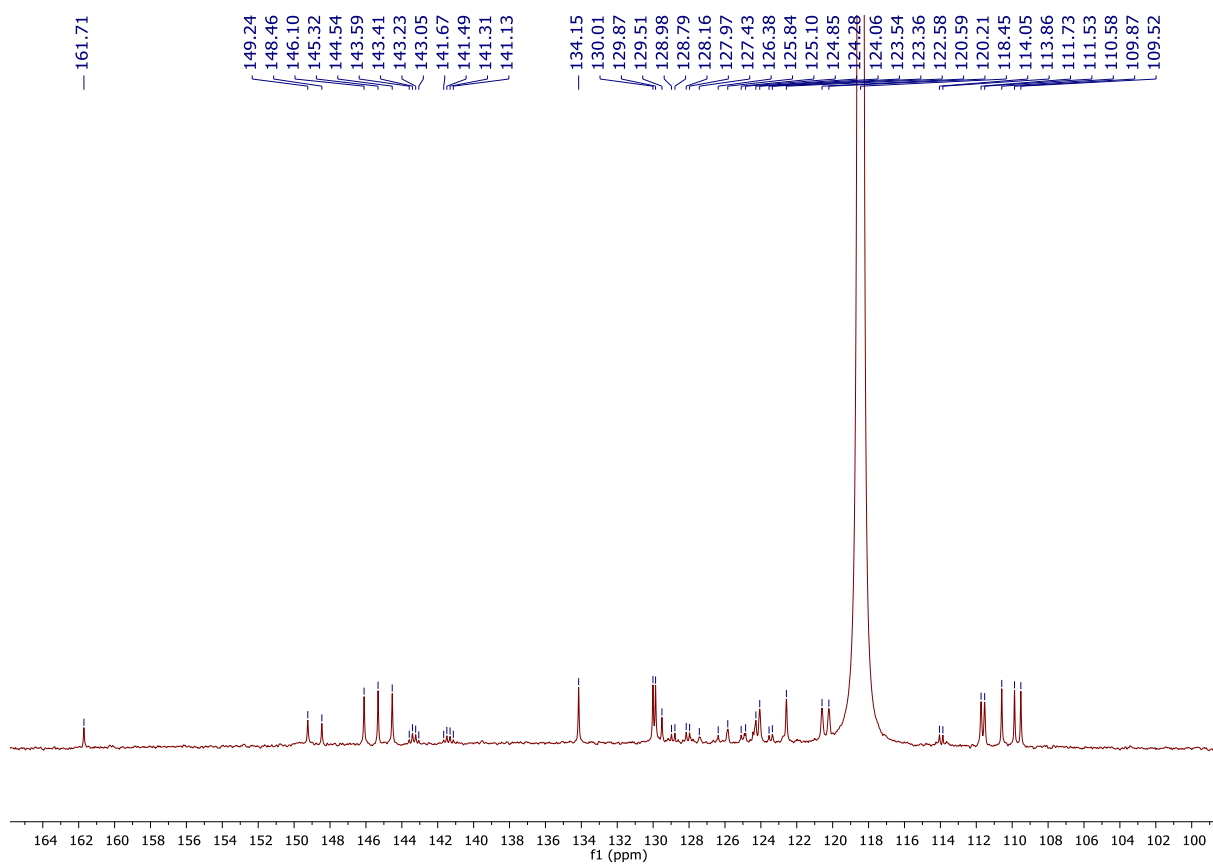


Abbildung 190: ¹³C-NMR Spektrum für den Komplex *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] in MeCN.

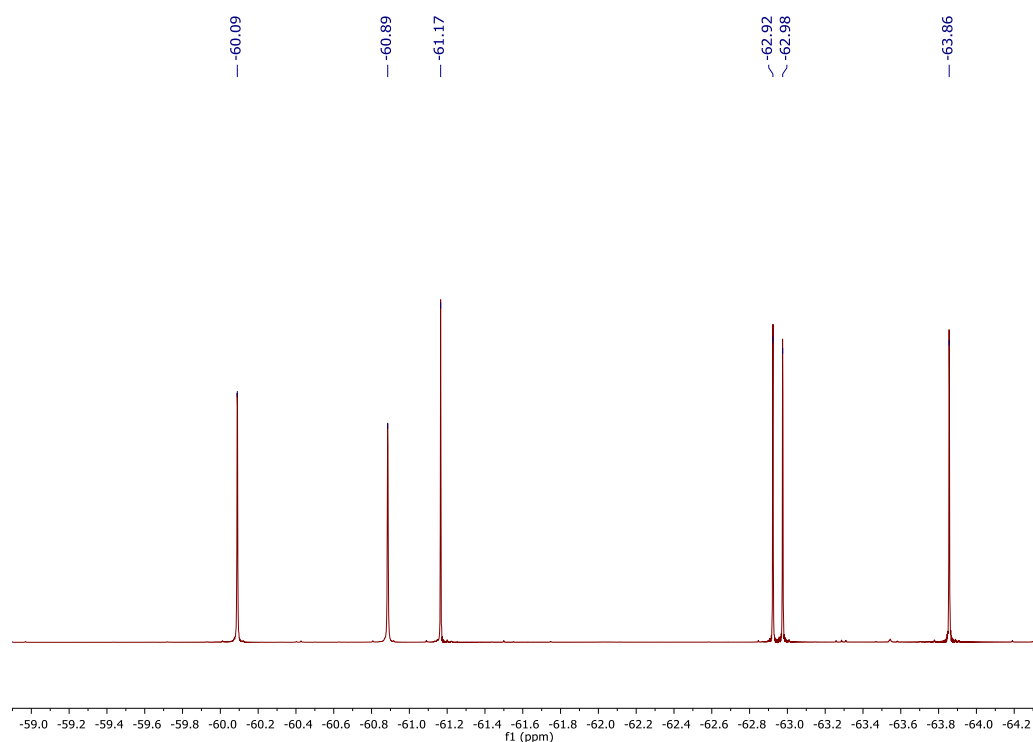


Abbildung 191: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN.

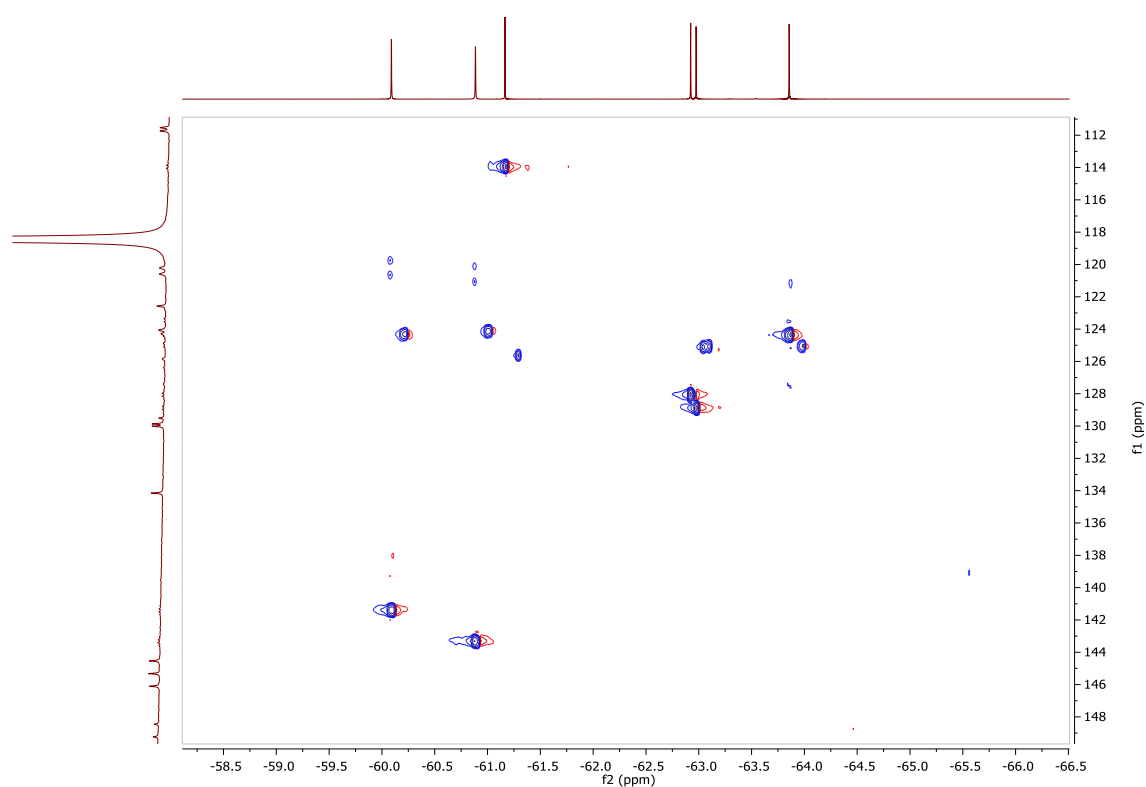


Abbildung 192: ^{19}F -HSQC-NMR Spektrum für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN.

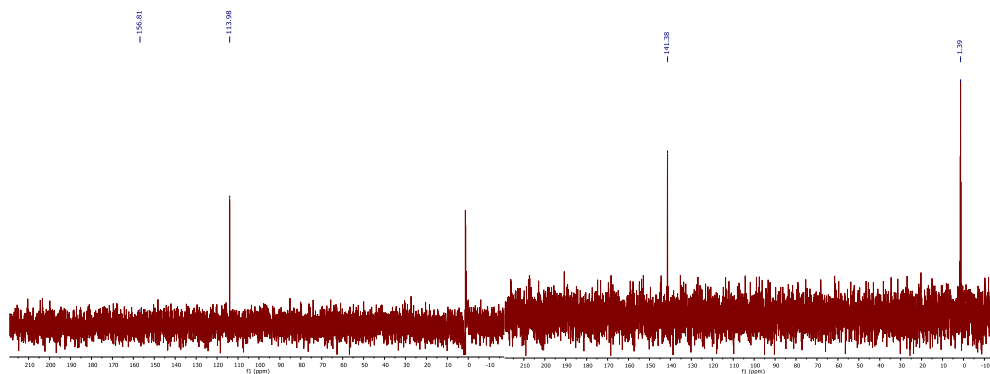


Abbildung 193: ^{19}F NOE-Spektren für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN bei einer Frequenz von -61.2 ppm (links) und -60.1 ppm (rechts).

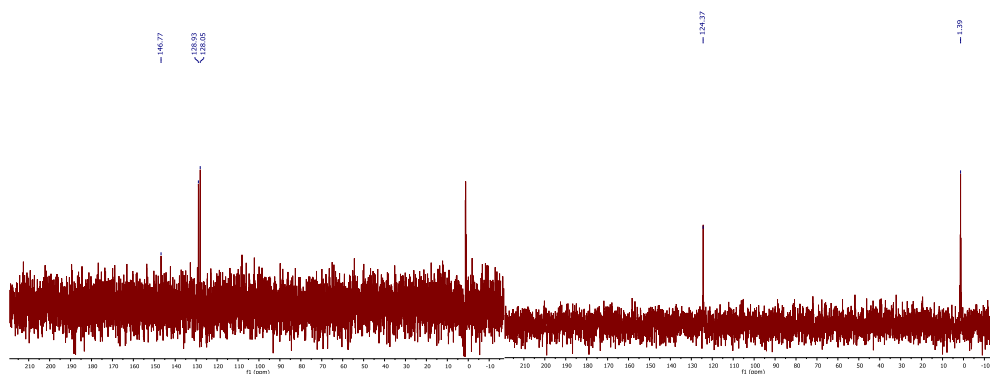


Abbildung 194: ^{19}F NOE-Spektren für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN bei einer Frequenz von -62.9 ppm (links) und -63.9 ppm (rechts).

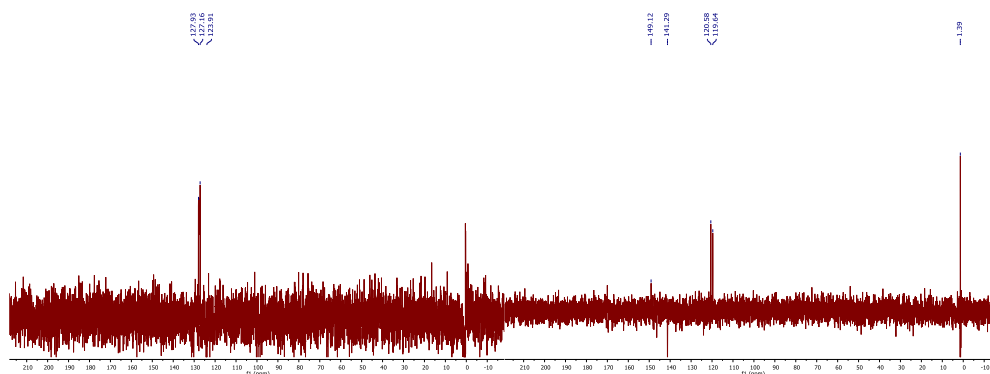


Abbildung 195: ^{19}F NOE-Spektren für den Komplex $\text{mer-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN bei einer Frequenz von -63 ppm (links) und -63.9 ppm (rechts).

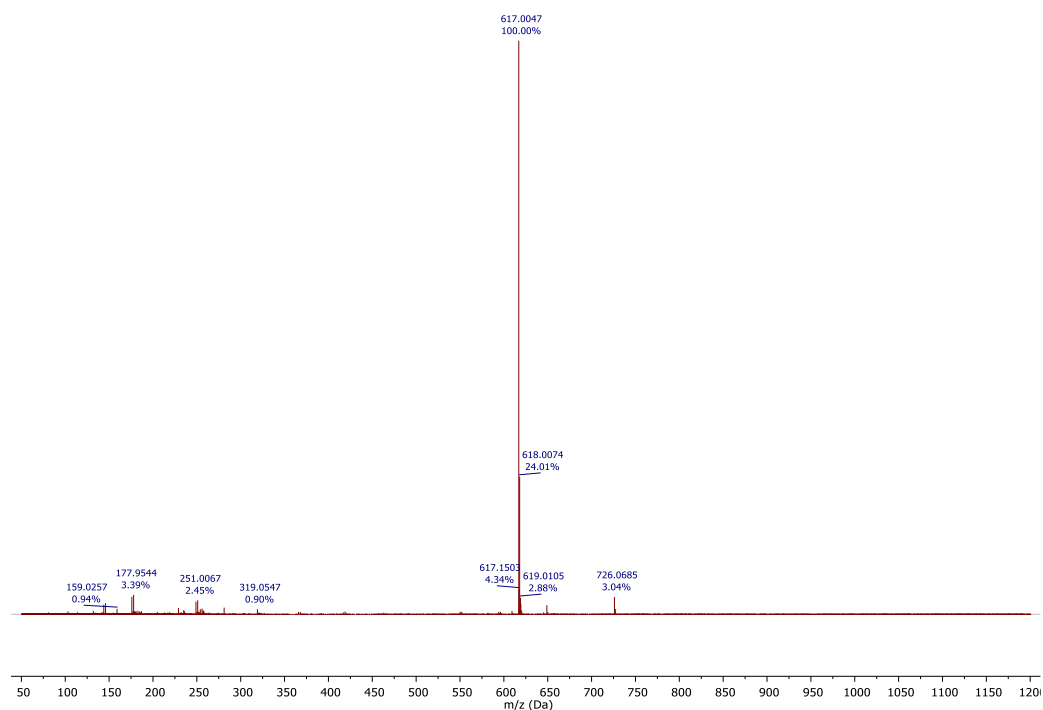


Abbildung 196: ESI-MS-Spektrum für den Komplex $mer\text{-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN.

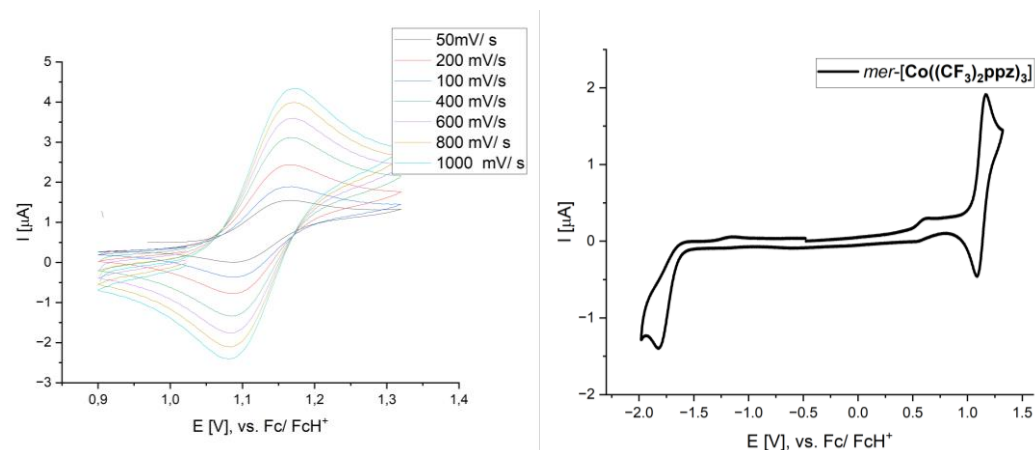


Abbildung 197: Vollständige Cyclicvoltammetriespektren für den Komplex $mer\text{-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN.

Tabelle 23: Cyclicvoltammetriedaten für $mer\text{-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
$E_{\text{an.}}$	[V]	1.16	1.16	1.16	1.16	1.17	1.16	1.17
$E_{\text{kath.}}$	[V]	1.09	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	1.08
$E_{1/2}$	[V]	1.125	1.125	1.12	1.12	1.125	1.12	1.125
ΔE	[V]	0.07	0.07	0.07	0.08	0.09	0.08	0.09
$I_{\text{kath.}}$	[μA]	1.54	1.88	2.44	3.11	3.59	3.97	4.33
$I_{\text{an.}}$	[μA]	0.011	-0.35	-0.78	-1.33	-1.75	-2.11	-2.39

$I_{an.}/I_{kath.}$	[-]	-7.14E-03	-1.86E-01	-3.20E-01	-4.28E-01	-4.87E-01	-5.31E-01	-5.52E-01
---------------------	-----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

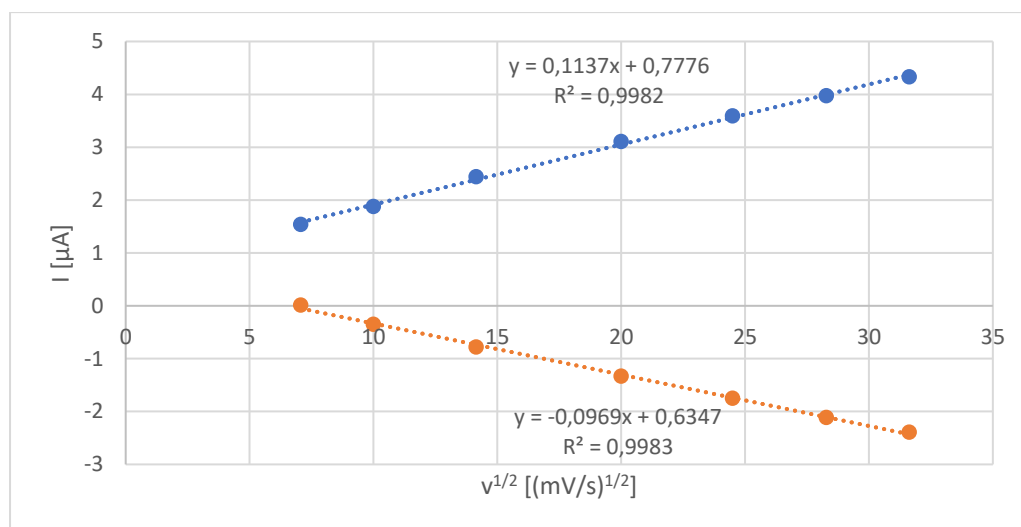


Abbildung 198: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung $mer-[Co((CF_3)_2ppz)_3]$ bei verschiedenen Scanraten.

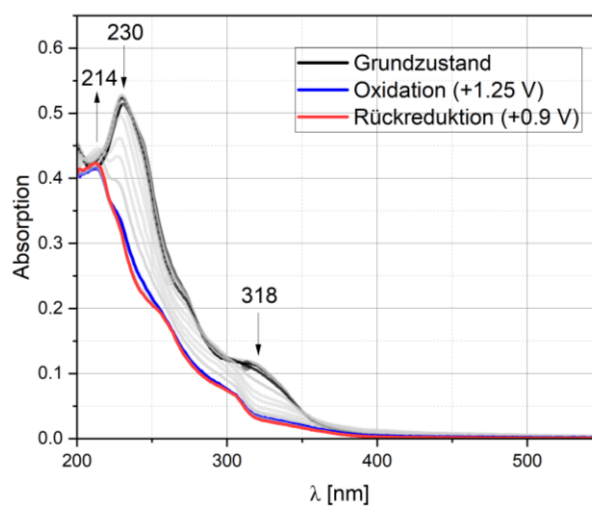


Abbildung 199: Änderung der UV/Vis-Absorption von $mer-[Co((CF_3)_2ppz)_3]$ mit einem Oxidationspotential von 1.25 V und einem Reduktionspotential von 0.9 V.

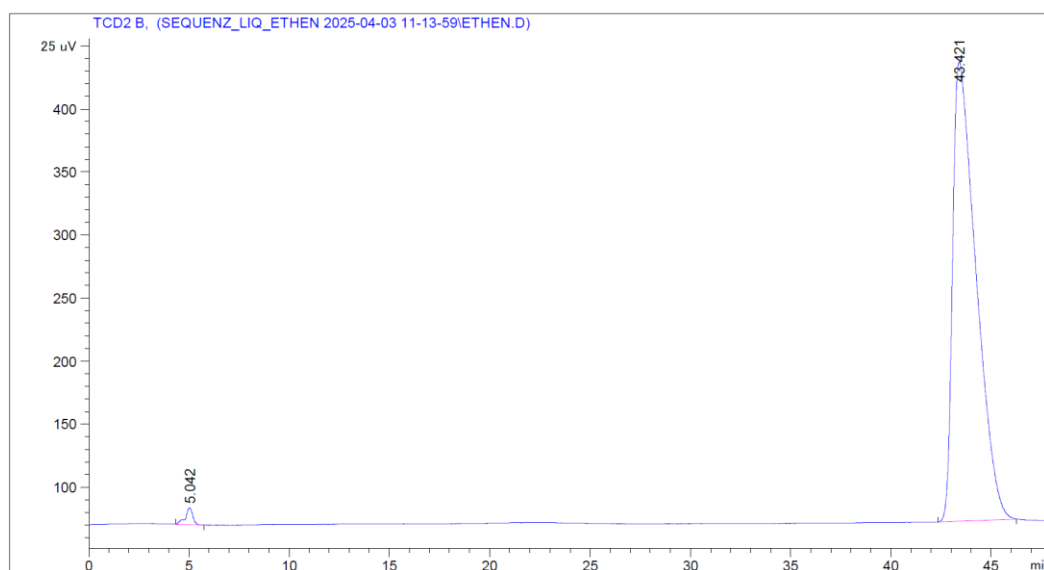


Abbildung 200: GC-MS-Spektrum für eine Blindprobe Ethen.

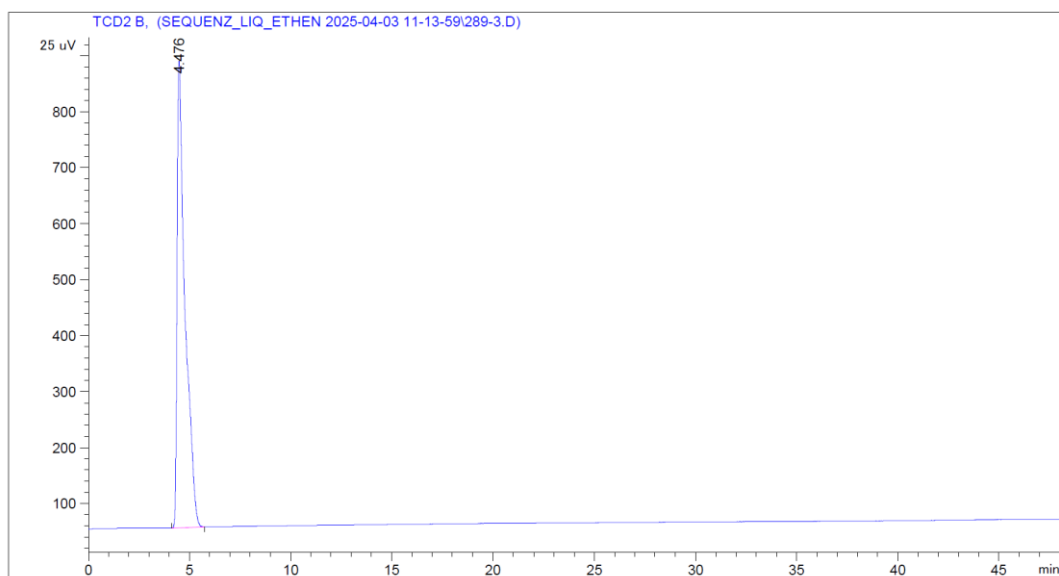


Abbildung 201: GC-MS-Spektrum für die Reaktionslösung des Komplexes *mer*-[Co((CF₃)₂ppz)₃] in THF.

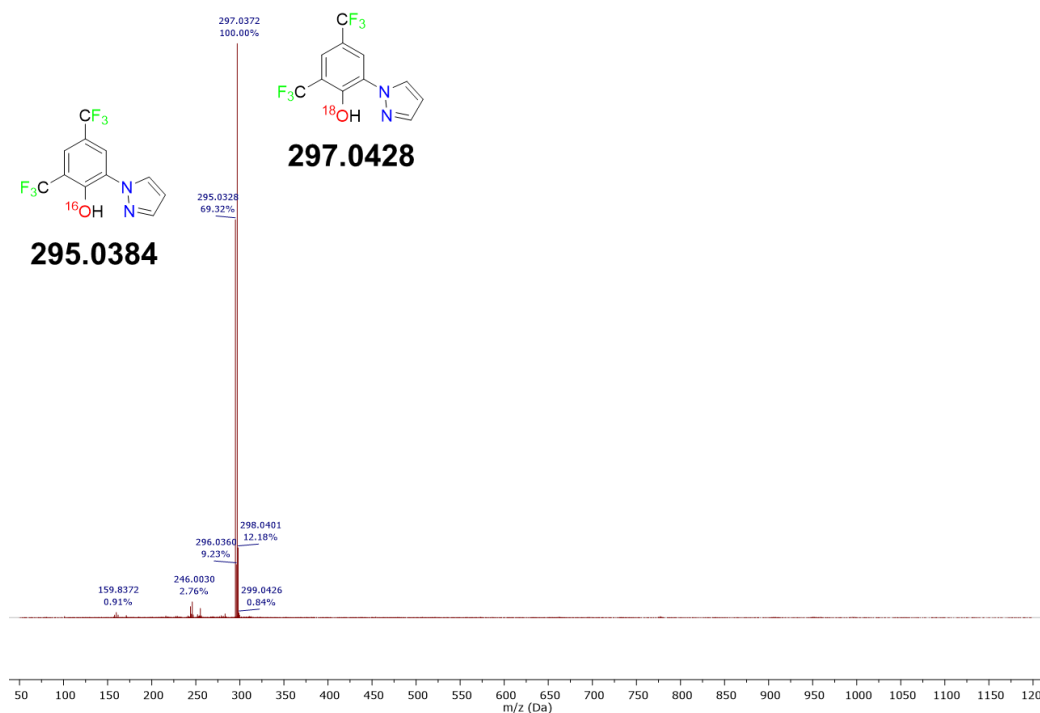


Abbildung 202: ESI-negativ-MS-Spektrum für den Komplex $mer\text{-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN nach der Zugabe von $^{18}\text{O}_2$ bei der Orthometallierung.

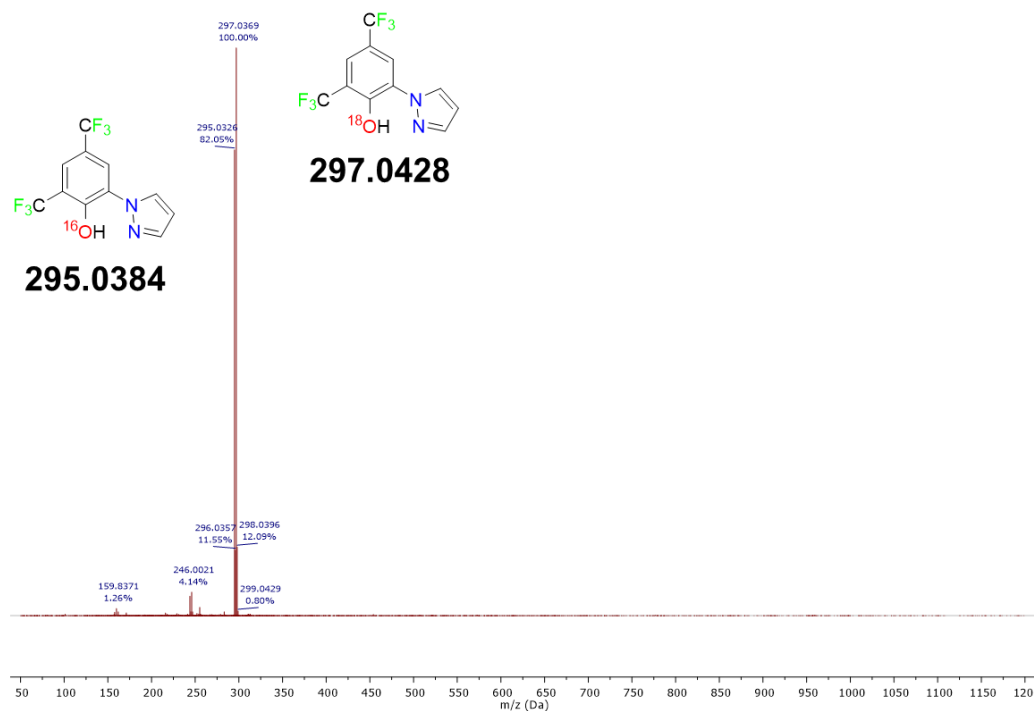


Abbildung 203: ESI-negativ-MS-Spektrum für den Komplex $mer\text{-}[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_3]$ in MeCN nach der Zugabe von $^{18}\text{O}_2$ zur Reaktionslösung, in der zuvor alle Edukte beigelegt wurden.

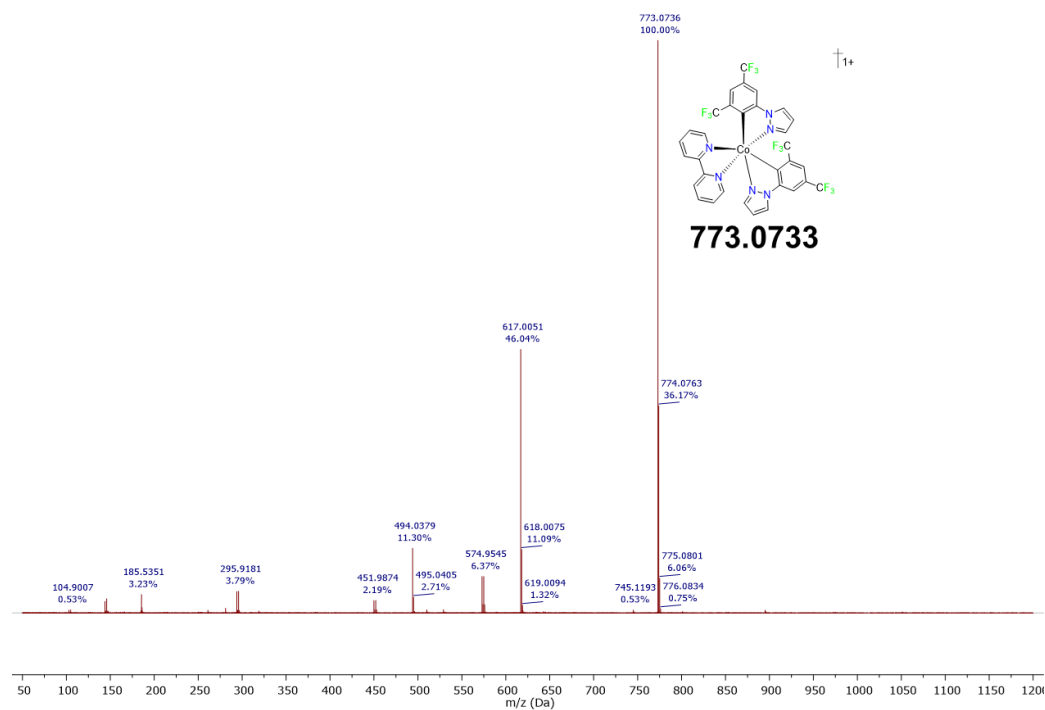


Abbildung 204: ESI-MS-Spektrum der Reaktionslösung bei der Bildung des Komplexes $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})_2(\text{bipy})]^+$ in MeCN.

[Co((CF₃)₂ppz)Cl₂MeCN₂]

CCDC number	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ CoF ₆ N ₃
Formula weight	489.11
Temperature [K]	120(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group (number)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> [Å]	7.8807(4)
<i>b</i> [Å]	20.1629(10)
<i>c</i> [Å]	23.0300(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volume [Å ³]	3659.4(3)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1.776
μ [mm ⁻¹]	1.295
<i>F</i> (000)	1944
Crystal size [mm ³]	0.200×0.240×0.260
Crystal colour	brown
Crystal shape	block
Radiation	MoK α (λ =0.71073 Å)
2 θ range [°]	4.41 to 64.20 (0.67 Å)
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Reflections collected	343572
Independent reflections	6403 <i>R</i> _{int} = 0.0504 <i>R</i> _{sigma} = 0.0109
Completeness to θ = 25.242°	99.9 %
Data / Restraints /	6403 / 0 / 255
Parameters	
Absorption correction	0.6378 / 0.7463
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max} (method)	(multi-scan)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.128
Final <i>R</i> indexes	<i>R</i> ₁ = 0.0521
[<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	w <i>R</i> ₂ = 0.1254

Final R indexes $R_1 = 0.0775$
[all data] $wR_2 = 0.1612$
Largest peak/hole [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] 1.34/−1.24

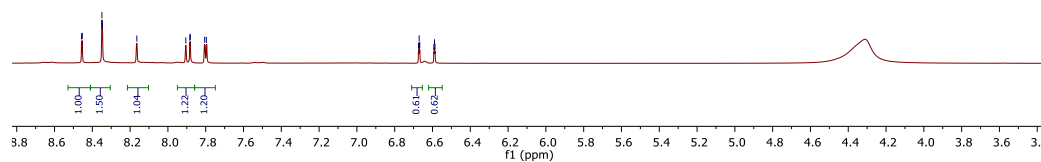
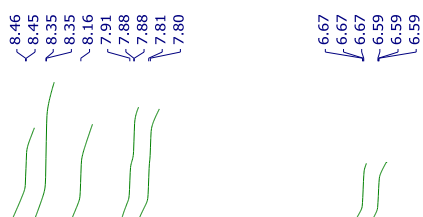
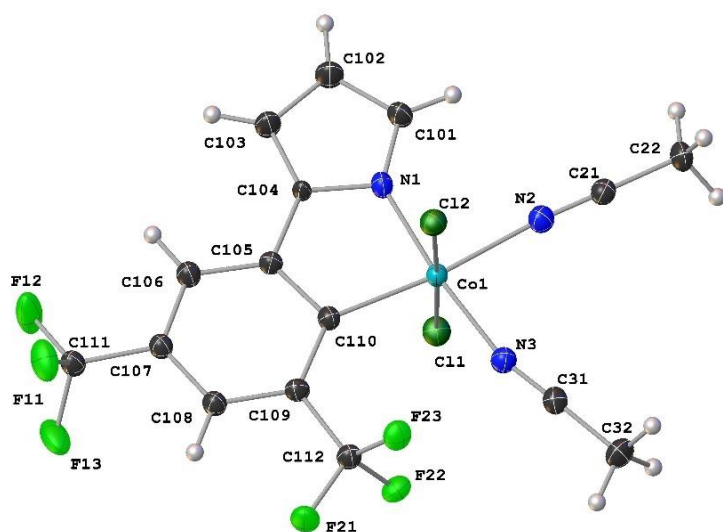


Abbildung 205: ^1H -NMR Spektrum für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN.

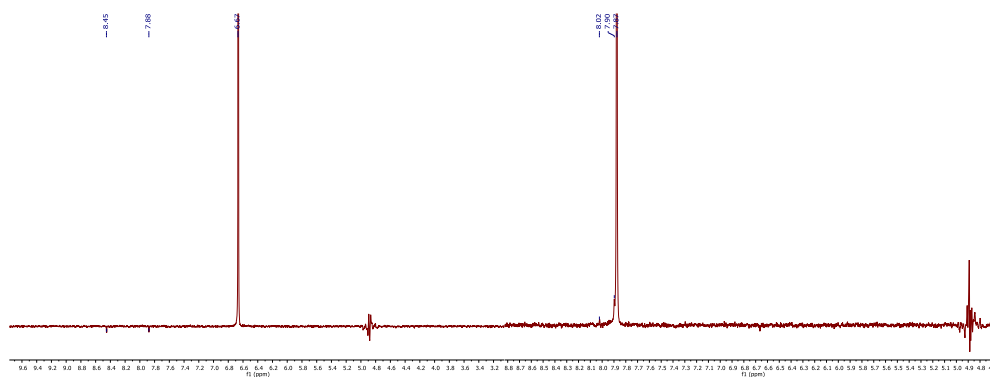


Abbildung 206: NOE-Spektren für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN bei einer Frequenz von 6.69 ppm (links) und 7.91 ppm (rechts).

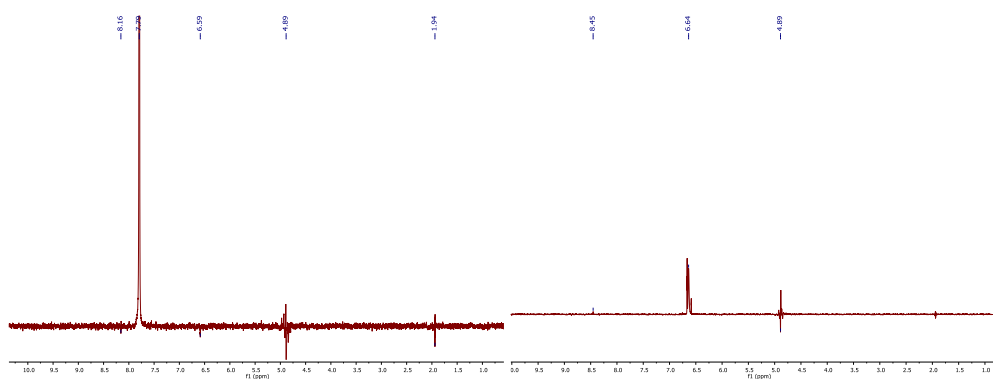


Abbildung 207: NOE-Spektren für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN bei einer Frequenz von 7.82 ppm (links) und 6.61 ppm (rechts).

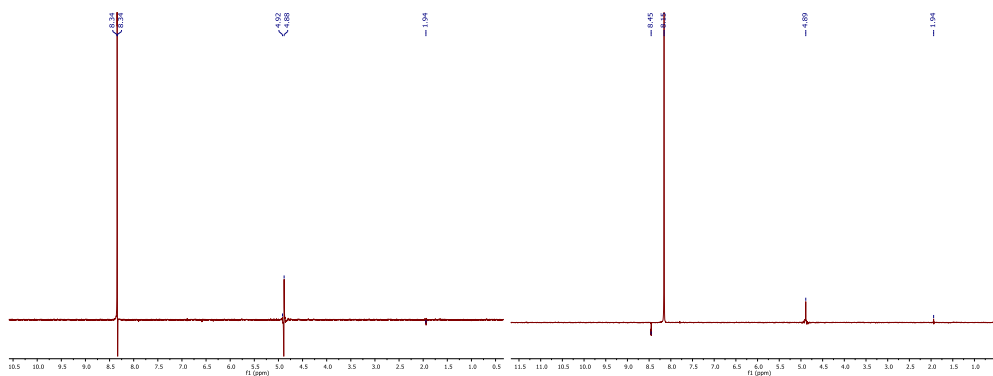


Abbildung 208: NOE-Spektren für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN bei einer Frequenz von 8.37 ppm (links) und 8.18 ppm (rechts).

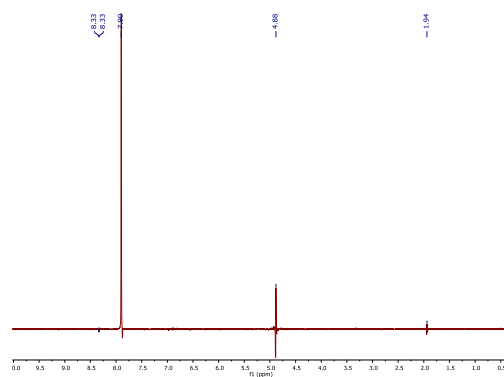


Abbildung 209: NOE-Spektrum für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN bei einer Frequenz von 7.93 ppm.

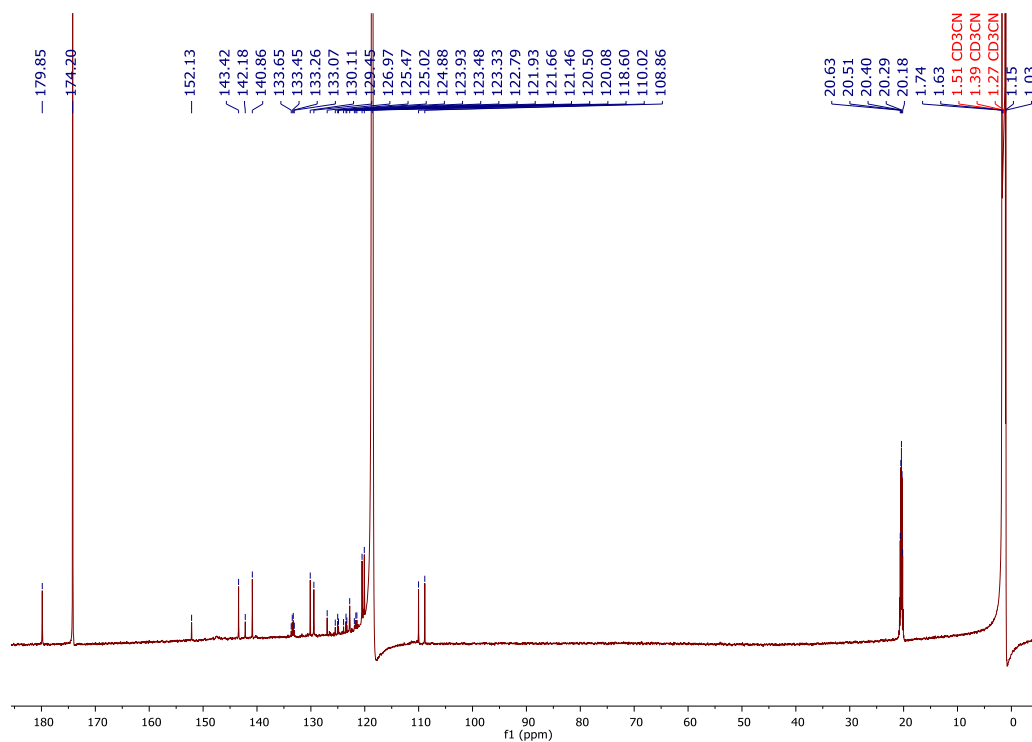


Abbildung 210: ^{13}C -NMR Spektrum für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN.

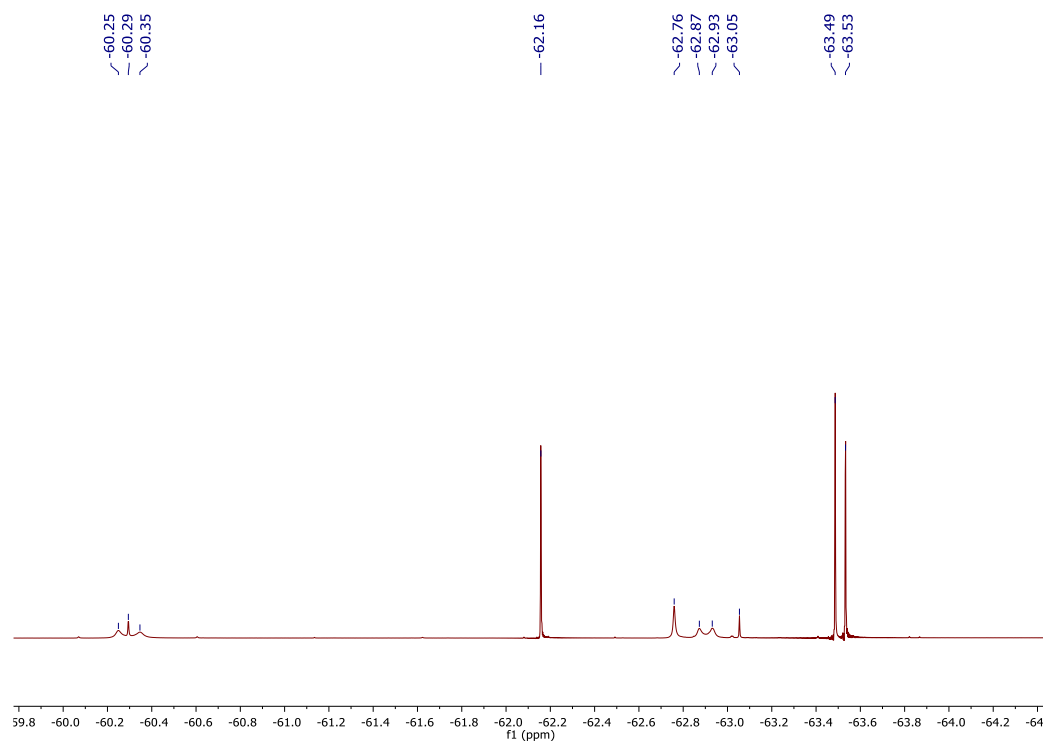


Abbildung 211: ^{19}F -NMR Spektrum für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN.

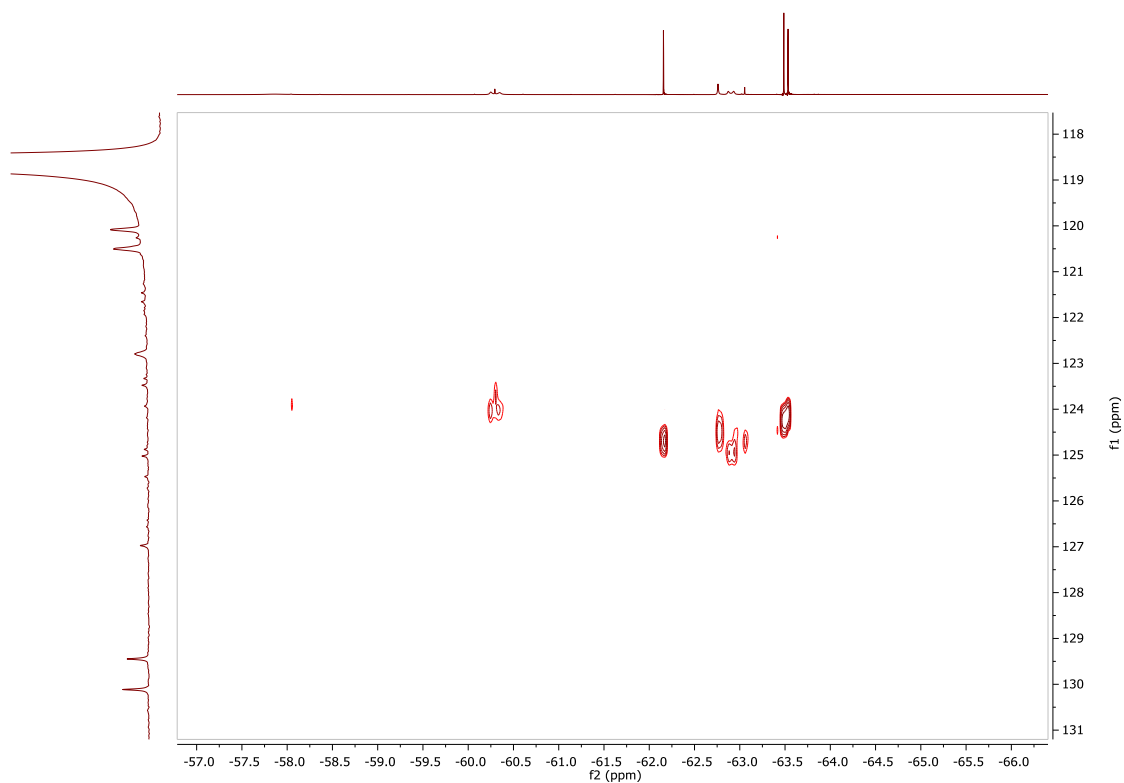


Abbildung 212: ^{19}F HSQC für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN.

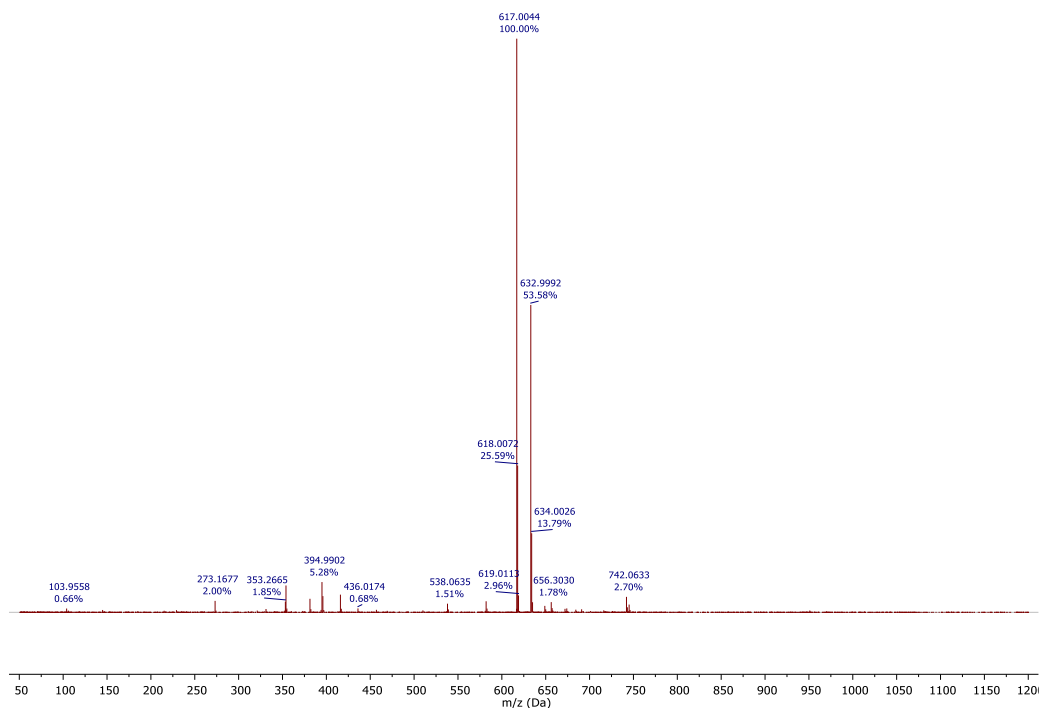


Abbildung 213: ESI-MS-Spektrum für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN.

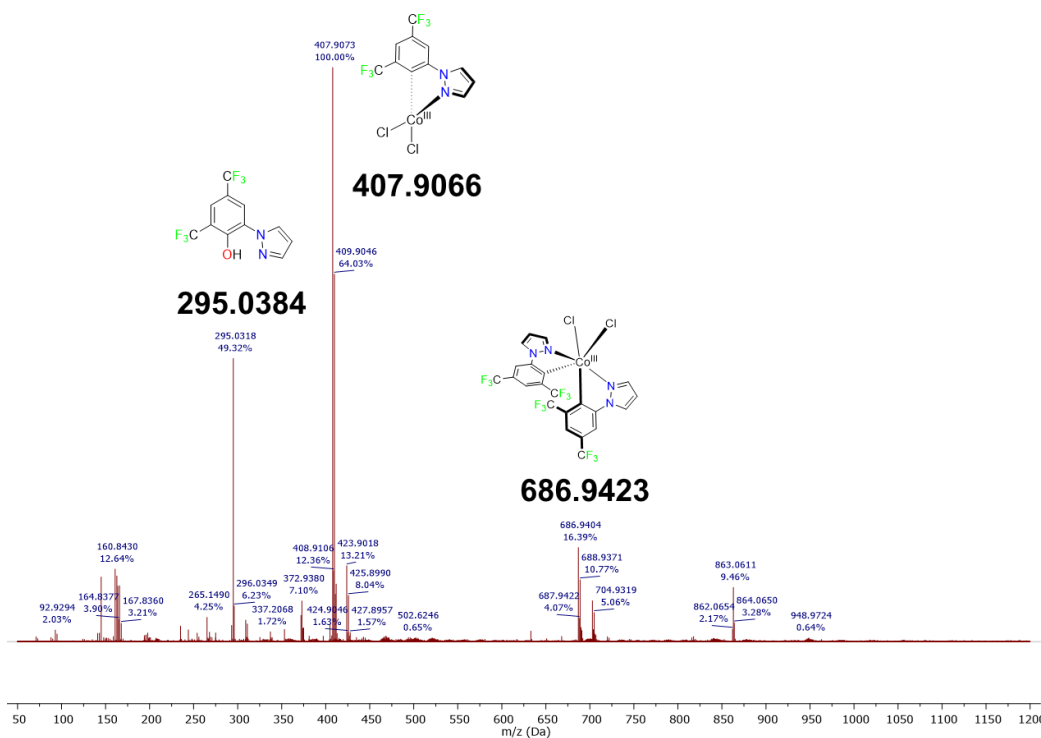


Abbildung 214: ESI-negativ-MS-Spektrum für den Niederschlag, der bei der Synthese des Komplexes $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN entsteht.

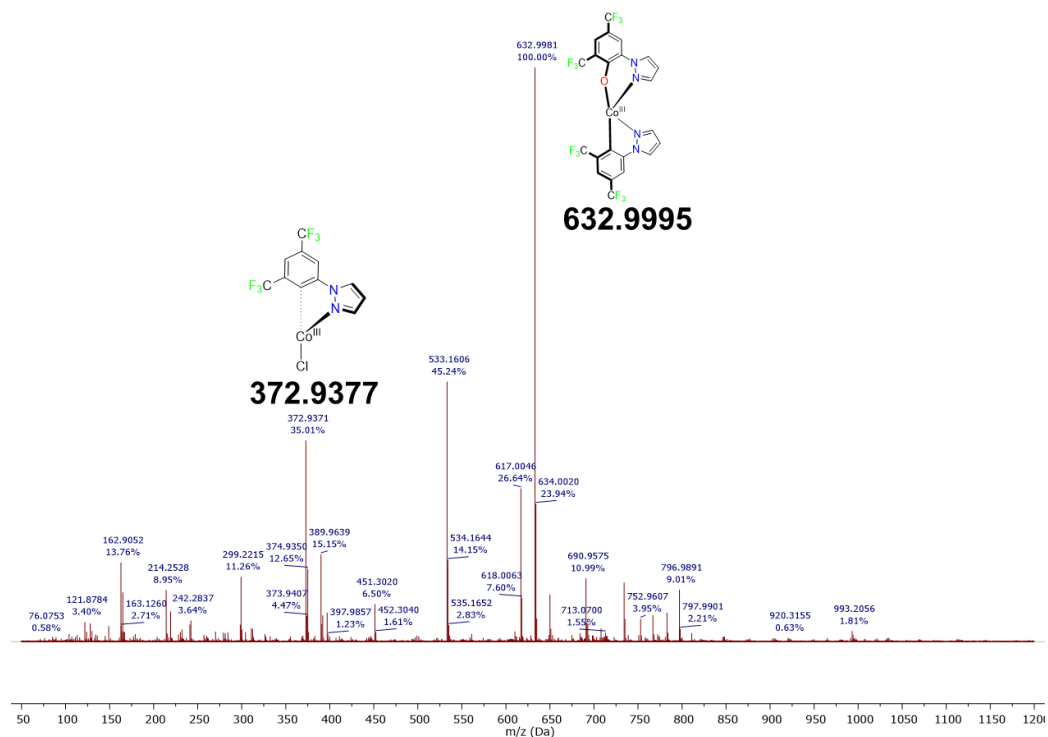


Abbildung 215: ESI-positiv-MS-Spektrum für den Niederschlag, der bei der Synthese des Komplexes $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN entsteht.

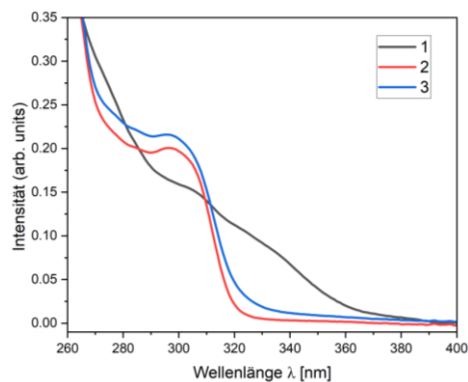


Abbildung 216: SAS der kinetischen Untersuchung mit 100 eq.

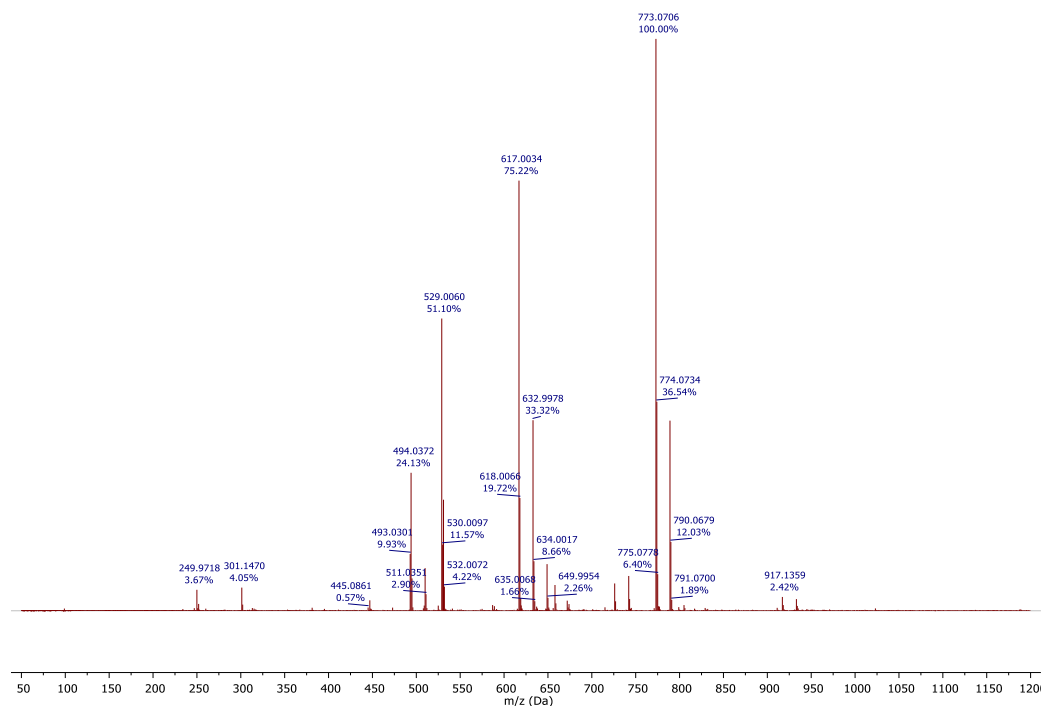


Abbildung 217: ESI-MS-Spektrum für die Synthese $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ mit 2,2'-Bipyridin in MeCN.

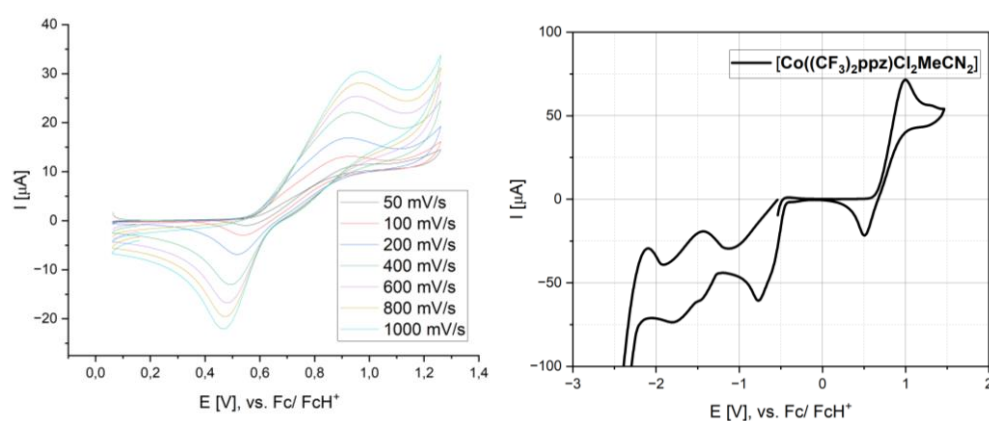


Abbildung 218: Vollständige Cyclovoltammetriespektren für den Komplex $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ in MeCN.

Tabelle 24: Cyclovoltammetriedaten für $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ bei verschiedenen Scanraten.

Scanrate	[mV/s]	50	100	200	400	600	800	1000
$E_{\text{an.}}$	[V]	0.93	0.91	0.91	0.93	0.95	0.96	0.97
$E_{\text{kath.}}$	[V]	0.55	0.54	0.52	0.49	0.48	0.47	0.46
$E_{1/2}$	[V]	0.74	0.725	0.715	0.71	0.715	0.715	0.715
ΔE	[V]	0.38	0.37	0.39	0.44	0.47	0.49	0.51
$I_{\text{an.}}$	[μA]	1.11E+0	1.30E+0	1.69E+0	2.21E+0	2.54E+0	2.81E+0	3.04E+0
		1	1	1	1	1	1	1

$I_{\text{kath.}}$	[μA]	-9.80	-2.94	-6.88	-1.30	-1.67	-1.96	-2.20
		E-01			E+01	E+01	E+01	E+01

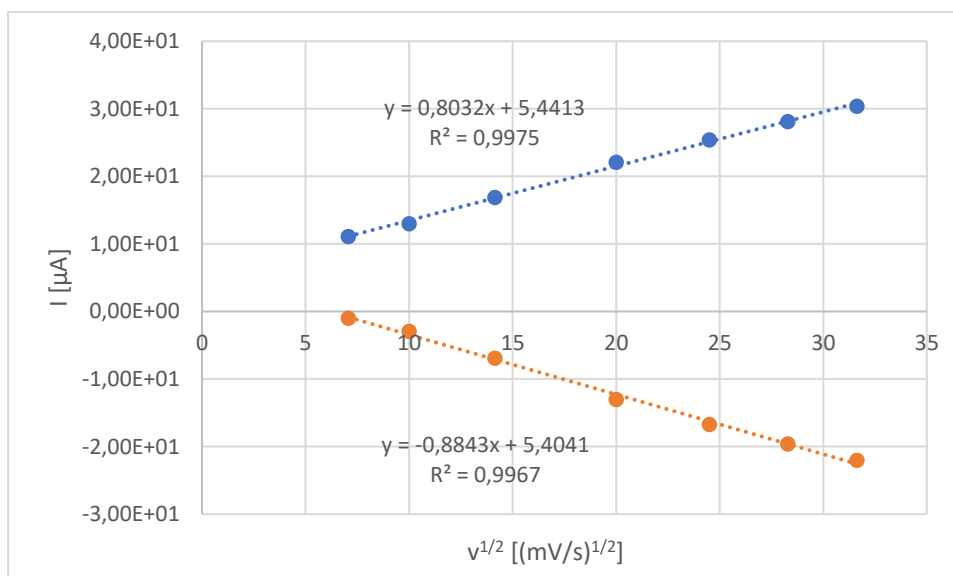


Abbildung 219: Geplottete Daten mit der Randles-Sevcik-Gleichung $[\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{ppz})\text{Cl}_2\text{MeCN}_2]$ bei verschiedenen Scanraten.

TD-DFT-Rechnungen

Signal	Zustand	Wellenlänge [nm]	Donor	Azeptor	
a	1	383	HOMO	LUMO+2	12 %
			HOMO	LUMO+3	12 %
			HOMO	LUMO+1	11 %
	2	382	HOMO	LUMO+1	13 %
			HOMO	LUMO+2	13 %
			HOMO	LUMO+3	12 %
b	8	349	HOMO-2	LUMO	58 %
			HOMO	LUMO+1	13 %
			HOMO-1	LUMO	11 %
	9	349	HOMO-1	LUMO	48%
			HOMO	LUMO+2	14 %
			HOMO-2	LUMO	11 %
c	30	282	HOMO-5	LUMO	19%
			HOMO-4	LUMO+2	17%
			HOMO-3	LUMO+1	16%

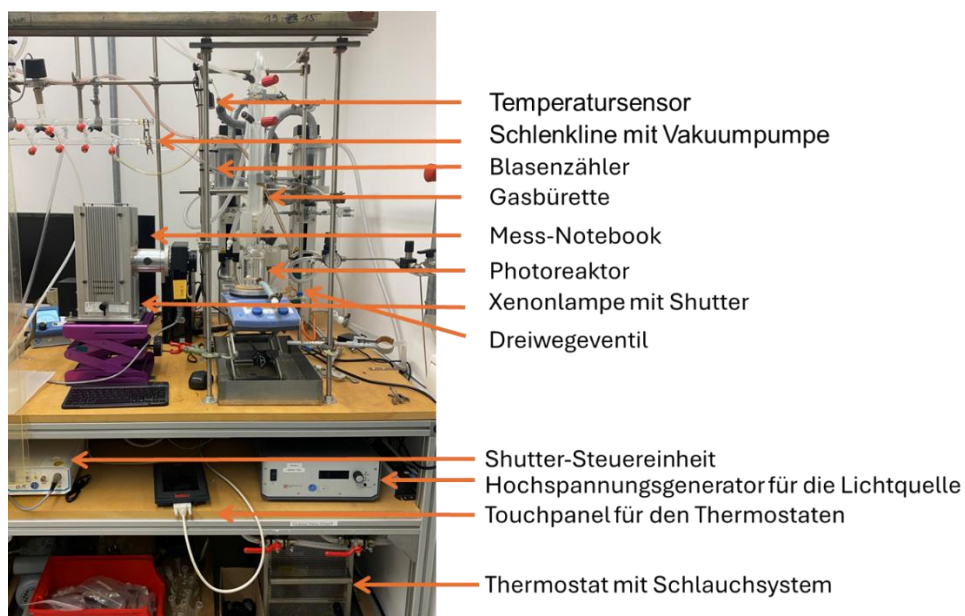
Wasserspaltungsanlage

Abbildung 220: Der experimentelle Aufbau der Wasserspaltung.