

INHALT

1. Einleitung	1
2. Cobaltkomplexe zur Wasserspaltung	3
2.1. Einleitung	3
2.1.1. Umwandlung von Energie	3
2.1.2. Protonengekoppelter Elektronentransfer <i>PCET</i>	4
2.1.3. Wasserspaltung	8
2.1.3.1. Wasseroxidation	9
2.1.3.2. Protonenreduktion	10
2.1.3.3. Wasserspaltung mit 3d-Metallkomplexen	11
2.1.3.4. Cobaltkomplexe zur Wasserspaltung	14
2.1.3.5. Cobaltkomplexe von Liganden mit Imidazol/Pyrazol-Einheiten	17
2.2. Zielsetzung	21
2.3. Ergebnisse und Diskussion	23
2.3.1. Thermochemie eines Cobaltkomplexes mit Pyrazolligand	23
2.3.1.1. Festkörperstrukturen	23
2.3.1.2. Eigenschaften im Festkörper	26
2.3.1.3. Verhalten in Lösung	29
2.3.1.4. Redoxchemie	34
2.3.1.5. <i>BDFE</i>	35
2.3.1.6. Experimente zur Wasserspaltung	36
2.3.2. Ligand für dinukleare Cobaltkomplexe	40
2.3.2.1. Ligandsynthese	40
2.3.2.2. Koordinationsverhalten mit Co ^{II} und Zn ^{II}	42
2.3.3. Elektrokatalytische Protonenreduktion	44
2.3.3.1. Ligandsynthese L ^{ImCF₃} und Eigenschaften	44
2.3.3.2. Synthese und Eigenschaften von Komplex 10	47
2.3.3.3. Redoxchemie	49
2.3.3.4. Protonenreduktion	53
2.4. Zusammenfassung und Ausblick zu „Cobaltkomplexe zur Wasserspaltung“	59
3. Oxidative Alkenfunktionalisierung mit Diseleniden	63
3.1. Einleitung	63
3.1.1. Organische Elektrosynthese	63
3.1.2. Oxidative Funktionalisierung von Alkenen	63
3.1.3. Alkenfunktionalisierung mit Diseleniden	64
3.1.4. Elektrochemie von Organoselenenverbindungen	65

3.2. Zielsetzung.....	69
3.3. Ergebnisse und Diskussion	71
3.3.1. Elektrochemie von Diselenid 11a und Alken 12a und mechanistische Untersuchungen	71
3.3.2. Einfluss der Substituenten auf die Potentiale	87
3.3.3. Elektrosynthese von funktionalisierten Alkenen.....	92
3.4. Zusammenfassung und Ausblick zu „Oxidative Alkenfunktionalisierung mit Diseleniden“	99
4. Experimentalteil	103
4.1. Allgemein	103
4.2. Chemikalien.....	103
4.3. Analytik	103
4.4. Röntgenstrukturanalyse	104
4.5. Elektrochemie.....	105
4.6. Synthesen	106
4.6.1. Synthese von Bis(1-Ethoxymethylimidazol-2-yl)-6-brompyridin-2-ylmethanol 4 ..	106
4.6.2. Synthese von 1,1-Bis(1-Ethoxymethylimidazol-2-yl)-1-(6-brompyridin-2-yl)dimethylether 5.....	107
4.6.3. Synthese von 4-tertbutyl-1-Ethoxymethoxy-2,6-bis(6-(bis-1-Ethoxymethylimidazol-2-yl)methoxymethyl)pyridin-2-yl)benzol 6	107
4.6.4. Synthese von 4-tertbutyl -2,6-bis(6-(bis(imidazol-2-yl)methoxymethyl)pyridin-2-yl)phenol L ²	108
4.6.5. Metallierung von L ²	109
4.6.6. Synthese von 1-Ethoxymethyl-4-trifluormethyl-1 <i>H</i> -imidazol und 1-Ethoxymethyl-5-trifluormethyl-1 <i>H</i> -imidazol 7	109
4.6.7. Synthese von Pyridin-2,6-diylbis(bis(1-ethoxymethyl-4/5-trifluormethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2yl)methanol) 8	110
4.6.8. Synthese von 2,6-Bis(bis(1-ethoxymethyl-4/5-trifluormethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)methoxymethyl)pyridin 9.....	110
4.6.9. Synthese von 2,6-Bis(methoxybis(4-trifluormethyl-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)methyl)pyridin L _{CF₃}	111
4.6.10. Synthese von [Co(L _{CF₃} H- ₂)(OH ₂)]BF ₄ 10	111
4.6.11. Synthese von [PhSe]PF ₆	112
4.6.12. Synthese von [(PhSe) ₃]BF ₄	112
4.7. Elektrosynthesen	113
4.7.1. Elektrosynthese von 5-Methyl-4-(phenylselenyl)dihydrofuran-2(3 <i>H</i>)-on 13a.....	113
4.7.2. Elektrosynthese von 5-Ethylfuran-2(3 <i>H</i>)-on 14a.....	113
4.7.3. Elektrosynthese von 2-(5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)essigsäure 14b	113
4.7.4. Elektrosynthese von 5-(<i>p</i> -tolyl)furan-2(5 <i>H</i>)-on 14c	113

4.7.5. Elektrosynthese von (<i>E</i>)-1,6-diphenylhex-4-en-3-ylacetat 18m	114
4.7.6. Elektrosynthese von (<i>E</i>)-1,6-diphenylhex-4-en-3-ylformiat 18n	114
4.7.7. Elektrosynthese von 4,4-Dimethyl-1-tosyl-2-vinylpyrrolidin 19	115
5. Verbindungsverzeichnis	117
6. Abkürzungsverzeichnis	121
7. Anhang	123
8. Literaturverzeichnis	135
9. Wissenschaftliche Beiträge	141