

# INAUGURAL-DISSERTATION

## Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Eigenschaften von hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Kathrin Julia Benzing

aus Villingen-Schwenningen



# INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin Kathrin Julia Benzing  
aus Villingen-Schwenningen

Tag der mündlichen Prüfung 15.10.2015



Experimentelle und theoretische  
Untersuchungen der  
Eigenschaften von hochvalenten  
Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba  
Prof. Dr. Roland Krämer



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Juli 2015 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Ein Teil der Experimente wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalt von Mai 2012 bis August 2012 unter der Betreuung von Prof. Dr. Shunichi Fukuzumi am Department of Material and Life Science der Osaka University in Japan durchgeführt.

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in

F. Althoff, K. Benzing, P. Comba, C. McRoberts, D. R. Boyd, S. Greiner, F. Keppler, *Nat Commun* **2014**, 5, 4205, doi:10.1038/ncomms5205.

T. Krause, C. Tubbesing, K. Benzing, H. F. Schöler, *Biogeosci.* **2014**, 11, 2871-2882.

K. Benzing, P. Comba, B. Martin, F. Keppler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, submitted.

veröffentlicht.



Für meine Familie



Gold is for the mistress -- silver for the maid --  
Copper for the craftsman cunning at his trade."

"Good!" said the Baron, sitting in his hall,  
"But Iron -- Cold Iron -- is master of them all."

Rudyard Kipling



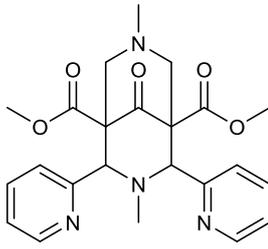
INHALTSVERZEICHNIS	
Ligandenverzeichnis .....	V
Abstract .....	VII
Kurzzusammenfassung .....	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Prolog .....	1
1.2 Synthese von Bispidinen .....	3
1.3 Die Koordinationschemie der Bispidine .....	4
1.4 Quantenmechanik und Dichtefunktionaltheorie.....	7
1.5 Zielsetzung .....	13
2 Elektronische Eigenschaften hochvalenter Bispidin-Eisenkomplexe.....	15
2.1 Elektronische Eigenschaften der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ .....	15
2.2 Elektronische Eigenschaften der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ .....	20
2.3 Theoretische Untersuchungen der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ .....	23
2.4 Untersuchungen der elektronischen Konfigurationen der Ferryl-Komplexe mit Mößbauerspektroskopie. ....	28
2.5 Zusammenfassung .....	36
3 Photokatalytische Generierung von Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen .....	37
3.1 Kenntnisstand .....	37
3.2 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Photosensibilisator .....	41
3.3 Photokatalytische Darstellung von Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen .....	43
3.4 Zusammenfassung .....	54
4 Redoxkontrolle von Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen.....	55
4.1 Einleitung .....	55

4.2	Redoxkontrolle der Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden .....	57
4.3	Zusammenfassung .....	64
5	Bispidin-Eisen(IV)-Oxo katalysierte Methanogenese .....	65
5.1	Einleitung .....	65
5.2	Experimentelle Untersuchungen der Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierten Methanogenese .....	68
5.3	Theoretische Untersuchungen der Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierten Methanogenese .....	84
5.4	Zusammenfassung .....	100
6	Fazit .....	103
7	Experimenteller Teil .....	107
7.1	Allgemeine Angaben .....	107
7.2	Durchführung der Rechnungen .....	111
7.3	Synthesen .....	112
7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1 ) zur Synthese der Eisen(II)chlorokomplexe der tetradentaten Liganden L und L <sup>triol</sup> .....	112
7.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2) zur Synthese der Eisen(II)triflatkomplexe der tetradentaten Liganden L und L <sup>triol</sup> .....	112
7.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3) zur Synthese der Eisen(II)triflatkomplexe der pentadentaten Liganden L <sup>U</sup> , L <sup>O</sup> und L <sup>O</sup> -Me. .....	112
7.4	Synthesen der Liganden .....	114
7.4.1	Dimethyl-4-oxo-2,6-di(pyridin-2-yl)piperidin-3,5-dicarboxylat (P-H) <sup>[223]</sup> .....	114
7.4.2	Dimethyl-7-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7- diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (L-H) <sup>[224]</sup> .....	115
7.4.3	9-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7- diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbon säuredimethylester (L <sup>ol</sup> ) <sup>[26,225]</sup> ..	116

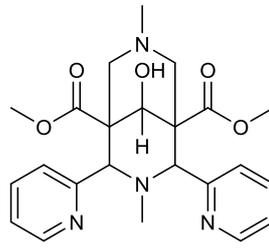
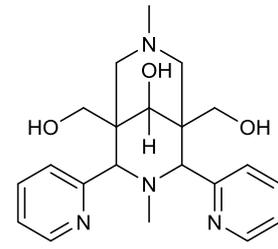
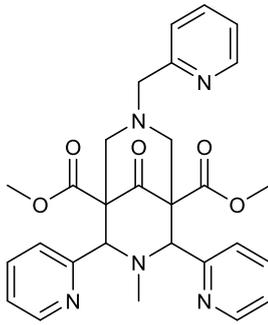
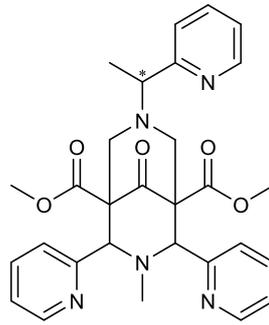
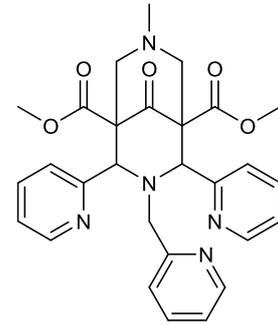
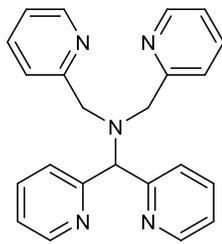
7.4.4	(9-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-diyl)dimethanol ( $L^{\text{triol}}$ ) <sup>[26,225]</sup> .....	117
7.4.5	Dimethyl-7-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat ( $L^{\text{U}}$ ).....	118
7.5	Komplexsynthesen .....	119
7.5.1	Synthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(L^{\text{triol}})]$ .....	119
7.5.2	Synthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}(L^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]$ .....	119
7.5.3	Synthese von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$ .....	120
8	Literaturverzeichnis .....	121
9	Anhang.....	133
9.1	Anhang A: Kapitel 2 .....	133
9.2	Anhang A: Kapitel 3 .....	133
9.3	Anhang A: Kapitel 5 .....	136
9.4	Anhang B: Kartesische Koordinaten und Kriterien der DFT-Rechnungen .....	143
9.5	Anhang C: Kristallographische Daten.....	172
10	Abkürzungsverzeichnis.....	173
	Danksagung.....	177



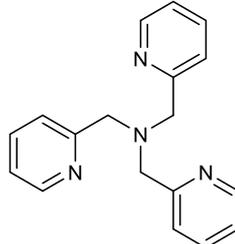
## LIGANDENVERZEICHNIS



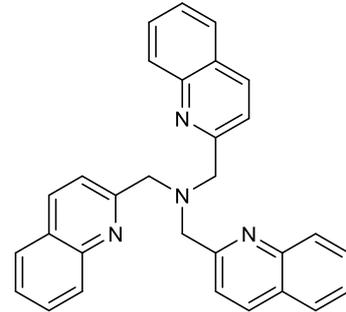
L

L<sup>ol</sup>L<sup>triol</sup>L<sup>o</sup>L<sup>o</sup>-MeL<sup>u</sup>

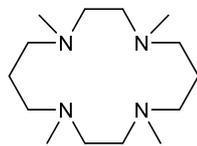
N4Py



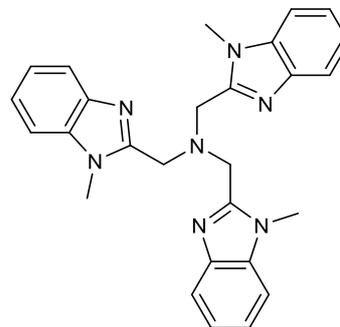
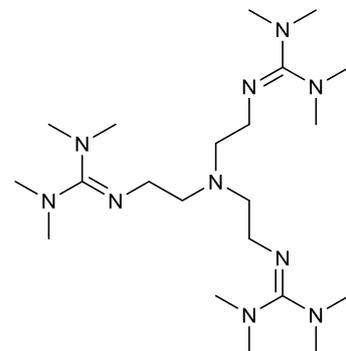
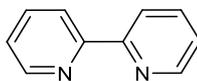
TPA



TQA



TMC

Me<sub>3</sub>NTBTMG<sub>3</sub>tren

bpy



## ABSTRACT

This thesis deals with the study of the properties of bispidine iron(IV)-oxo complexes. These are biomimetic model compounds for non-heme iron enzymes.

The first part describes the thermal spin crossover behavior of the tetradentate bispidine ligands' iron(II) complexes. These compounds were precisely characterized using UV-vis-NIR and Mößbauer spectroscopy as well as Evans NMR spectroscopy and SQUID measurements. The tetradentate bispidine ligands' iron(IV)-oxo complexes were characterized using UV-vis-NIR and Mößbauer spectroscopy. They were also analyzed computationally with DFT calculations. In addition, it was possible to characterize a high spin iron(IV)-oxo species by Mößbauer spectroscopy. This species' electron transfer properties were analyzed.

The second part of this study is about the photocatalytic generation of an iron(IV) oxo species with water as oxygen source.  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  was used as a photosensitizer. After irradiating it with visible light it was oxidized with  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})]^{3+}$  to  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , which catalytically generates *in situ* an iron(IV)-oxo species with water as source of oxygen. This reaction is also interesting with regard to environmental issues as it seems promising to use solar energy to produce highly energetic species.

The third part of this study covers the redox properties of the pentadentate bispidine ligands' ferryl complexes when the redox inactive metal ion  $\text{Sc}^{3+}$  is present. The presence of  $\text{Sc}^{3+}$  shifts the redox potential of the ferryl complex to higher potentials. This effect can be used to manipulate the electron transfer properties of the ferryl compound. This  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{-Sc}^{3+}$  complex can serve as a model compound for the  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  cluster in the photosystem II.

The last part of this study is about the non heme iron-oxo-catalyzed methanogenesis. The ferryl complexes of the tetra- and pentadentate bispidine ligands produce methane from methionine and other thioethers. In the first step of the process, methionine is oxidized to methionine sulfoxide. A bifurcation of the reaction pathway to a sulfone or methyl radical production marks the second step of the process. The generation of methyl radicals was confirmed by spin trapping experiments. By way of detailed DFT calculations it was

possible to shed light on the mechanism of methane formation in a highly oxidative environment.

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Eigenschaften von hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Komplexen, die als biomimetische Modellsysteme für Nichthäm-Eisenenzyme dienen.

Im ersten Teil der Arbeit wird das thermische Spin-Crossover-Verhalten der Eisen(II)-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden untersucht. Die Verbindungen wurden mit der UV-Vis-NIR- und Mößbauerspektroskopie sowie mit Evans-NMR- und SQUID-Messungen genau charakterisiert. Zum anderen wurden die Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden mit der UV-Vis-NIR- und Mößbauerspektroskopie sowie quantenchemisch mit DFT-Rechnungen untersucht. Des Weiteren konnte eine high-spin Eisen(IV)-Oxo-Spezies über Mößbauerspektroskopie charakterisiert werden. Die Elektronentransferreaktionen dieser Spezies wurden eingehend untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der photokatalytischen Generierung von Eisen(IV)-Oxo-Spezies mit Wasser als Sauerstoffquelle. Als Photosensibilisator diente  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Dieses wurde durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht angeregt und mit  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  zu  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  oxidiert, welches katalytisch *in situ* mit Wasser die Eisen(IV)-Oxo-Spezies erzeugt. Unter Umweltaspekten und mit Blick auf die Gewinnung neuer Energiequellen ist diese Reaktion bezogen auf die Nutzung von Solarenergie zur Darstellung von hochenergetischen Teilchen, wie Ferryl-Verbindungen, besonders interessant.

Im dritten Teil der Arbeit wurde das Redox-Verhalten der Ferryl-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden in Anwesenheit des Redox-inaktiven Lewismetalls  $\text{Sc}^{3+}$  untersucht. Durch die Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  kann das Reduktionspotential der Ferryl-Spezies zu höheren Potentialen verschoben und die Elektronentransfereigenschaften können damit gezielt verändert werden. Diese  $\text{Fe}(\text{IV})\text{-Oxo-Sc}^{3+}$ -Verbindung kann als Modellverbindung für den  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  Cluster im Photosystem II betrachtet werden.

Der vierte und letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierten Methanogenese. Die Ferryl-Komplexe der tetra- und pentadentaten Bispidinliganden produzieren Methan ausgehend von Methionin oder anderen Thioetherverbindungen. Das Substrat Methionin wird in einem ersten Sulfoxidationsschritt zu Methionin-Sulfoxid oxidiert. In einem zweiten Oxidationsschritt spaltet sich der Reaktionspfad in zwei mögliche Reaktionen auf: Die Sulfoxidation des Methionin-Sulfoxids zum Sulfon oder die oxidative Demethylierung unter Bildung einer Sulfinsäure und eines Methylradikals. Die Bildung des Methylradikals konnte mit Spin-Trapping-Versuchen verifiziert werden. Anhand einer ausführlichen DFT-Studie konnte der Mechanismus der Bildung von Methan unter hochoxidativen Bedingungen aufgeklärt werden.

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Prolog

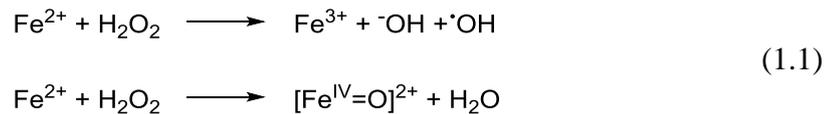
Das schwedische Segelschiff Vasa, das damals mächtigste Kriegsschiff der Welt, welches 1628 bei seiner Jungfernfahrt noch im Hafen von Stockholm sank, konnte 1961 erstaunlich gut erhalten geborgen werden. Seit der Bergung jedoch zerfällt das Wrack rapide und seitdem kämpfen Wissenschaftler des Vasa-Museums in Stockholm um die Konservierung der Vasa. Während der 333 Jahre bis zur Bergung lag das Schiff in einer sauerstoffarmen Atmosphäre im Hafenschlick von Stockholm. Dort reicherte sich das Eichenholz des Wrackes mit Schwefel und Schwefelwasserstoff aus bakteriellen Abbauprodukten an. Die korrodierten Eisenbolzen der Vasa reicherten zudem das Holz mit Eisenionen an. Nach der Bergung wurde das Wrack dem Luftsauerstoff ausgesetzt und nun katalysieren das Eisen der etwa 8500 verrosteten Eisenbolzen, die das Schiff zusammenhalten und die im Holz angereicherten Eisenionen die Reaktion von Luftsauerstoff und Schwefel zu Schwefelsäure. Hochrechnungen zufolge können durch diesen Prozess bis zu fünf Tonnen Schwefelsäure entstehen, welche das Eichenholz zersetzt.<sup>[1-2]</sup>

Eisen ist nach Sauerstoff das zweithäufigste auf der Erde vorkommende Element und ist in vielen natürlichen Katalyseprozessen, wie im Beispiel der Vasa gezeigt, involviert.<sup>[3]</sup>

Eine Theorie der chemischen Evolution besagt, dass die präbiotische Synthese von organischen Molekülen sich an der Oberfläche von Eisensulfid-Mineralien abgespielt haben könnte.<sup>[4-5]</sup> Diese Hypothese steht im Einklang mit der Theorie, dass das Leben in schwarzen Rauchern in der Tiefsee unter hohen Drücken und Temperaturen im Beisein von Eisensulfid-Verbindungen entstanden ist und sich die Evolution erst nach Entstehung von temperaturempfindlichen Katalysatoren wie beispielsweise Proteinen und Enzymen in kühlere Umgebungen verlagert hat.<sup>[6-7]</sup>

Diese Theorie wird dadurch gestützt, dass Eisen-Schwefel-Zentren heute eine wichtige Funktion in vielen Enzymen, z.B. der Atmungskette haben und noch heute als Stoffwechselprodukte in anaeroben Bakterien vorkommen.

Die Fenton-Reaktion ist eine durch Eisensalze katalysierte Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die unter Bildung von Hydroxylradikalen oder hochvalenten Ferryl-Spezies organische Substrate oxidiert. Sie kommen in vielen natürlichen Katalyseprozessen wie beispielsweise in Böden oder auch in Zellen vor.<sup>[8-10]</sup> In biologischen Systemen gilt die Fenton-Reaktion als Hauptquelle der reaktiven Sauerstoffspezies (*reactive oxygen species*, ROS), die zu oxidativem Stress in der Zelle führen.<sup>[10]</sup>



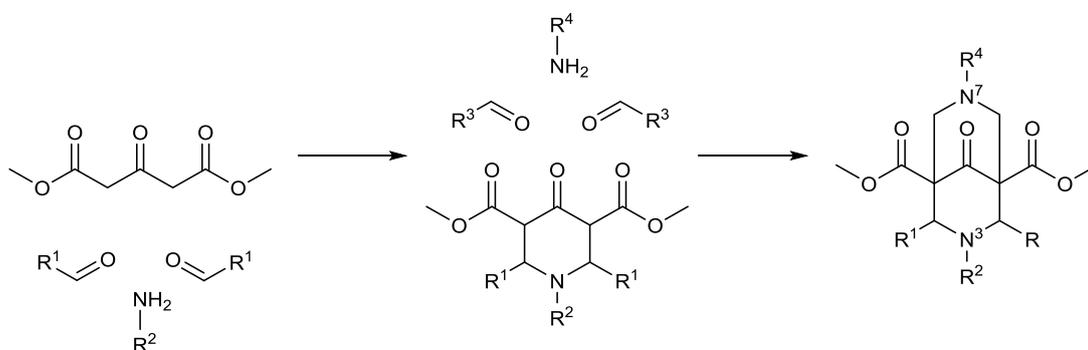
Neben dem Vorkommen von Eisen in Sauerstofftransportproteinen wie Hämoglobin ist Eisen zudem das katalytische Zentrum in vielen Enzymen.<sup>[11]</sup> Die Eisenzymen teilen sich in zwei Klassen auf: Die Häm- und Nichthäm-Eisenzymen.<sup>[12]</sup> Cytochrom P450, ein Häm-Enzym, katalysiert durch C-H-Aktivierung im Körper von Wirbeltieren den oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Die reaktive Spezies ist eine durch den Porphyrinliganden stabilisierte hochvalente Eisen(IV)-Oxo-Zwischenstufe.<sup>[13-15]</sup> Als Vertreter für die Vielzahl an Nichthäm-Eisenzymen soll die Rieske-Dioxygenase genannt werden, ein Enzym welches sich hauptsächlich im Bodenbakterium *Pseudomonas* findet. Dieses Nichthäm-Enzym katalysiert durch Sauerstoffaktivierung die cis-Dihydroxylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen.<sup>[16]</sup>

Diese hocheffizienten und hochkomplexen Eisenzymen sowie die fast uneingeschränkte Verfügbarkeit von Eisen inspirieren die Bioanorganische Chemie zur Darstellung von biomimetischen Modellverbindungen, wie beispielsweise den Ferryl-Verbindungen mit Bispidinliganden.

## 1.2 Synthese von Bispidinen

Als Bispidine werden 3,7-Diazabicyclo[3.3.1.]nonan-Derivate bezeichnet. Der Name Bispidin leitet sich von dem Trivialnamen Bis-Piperidin ab. Die Struktur von 3,7-Diazabicyclo[3.3.1.]nonan kommt in der Natur in Spartein, einem polycyclisches Alkaloid, vor, welches in Besenginster und Lupinen gefunden werden kann.<sup>[17]</sup> 3,7-Diazabicyclo[3.3.1.]nonan-Derivate werden u.a. als Pharmazeutika wie Antiarrhythmikum, Uterotonikum, Analgetikum und Ionenkanalblocker eingesetzt.<sup>[18-22]</sup>

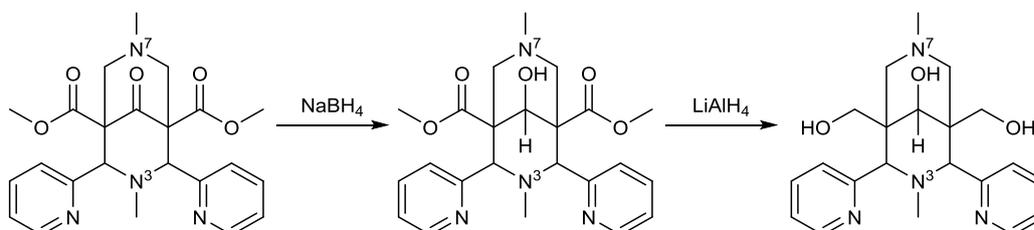
Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Liganden erfolgt über eine zweistufige Mannich-Reaktion, die Mohs und Mannich 1930 erstmalig beschrieben haben.<sup>[23]</sup> In einem ersten Reaktionsschritt wird mit dem Methylester des Acetondicarboxylats, einem primären Amin und einem heteroaromatischen Aldehyd das Piperidon, die Vorstufe der Bispidine, dargestellt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird mit einem primären Amin und 2 Äquivalenten Formaldehyd der Ringschluss zum Bis-Piperidon, kurz Bispidon, vollzogen (siehe Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Die Synthese von Bispidinen nach Mohs und Mannich.<sup>[23]</sup>

Die in Abbildung 1.1 dargestellte Reaktion ermöglicht es, verschiedene Reste R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> einzuführen, um gezielt polydentate Bispidinliganden zu gestalten.

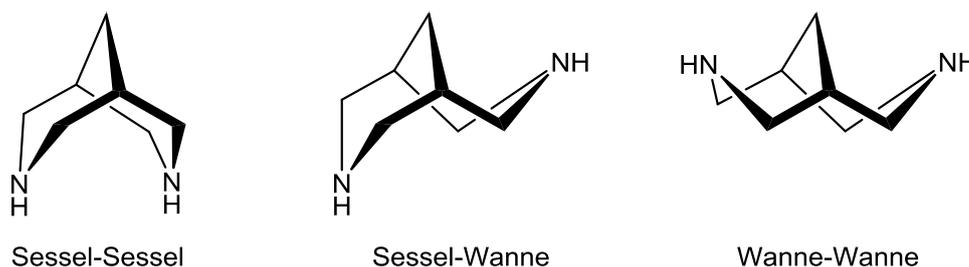
Da die Bispidine fähig sind, eine Retro-Mannich-Reaktion einzugehen, wurde im Fall des tetradentaten Liganden L diese Fähigkeit durch eine zweistufige Reduktion der Keton- und Estergruppen genommen (siehe Abbildung 1.2). Der durch die Reduktion resultierende Ligand  $L^{\text{triol}}$  ist neben L Bestandteil dieser Arbeit.



**Abbildung 1.2:** Reduktion von L zu  $L^{\text{triol}}$ .

### 1.3 Die Koordinationschemie der Bispidine

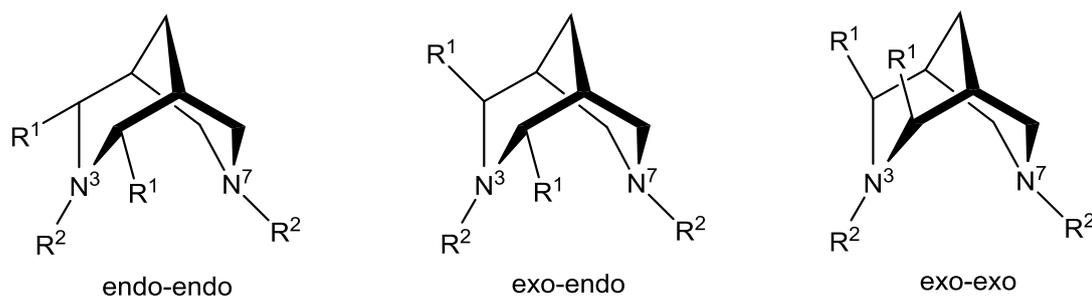
Es existieren drei mögliche Konformationsisomere des Bispidingrundgerüsts: Sessel-Sessel, Sessel-Wanne und Wanne-Wanne (siehe Abbildung 1.3). Für die Koordinationschemie ist nur das Sessel-Sessel-Konformer interessant, da hier bereits eine präorganisierte Koordinationsumgebung vorliegt. Dieses ist in der Regel auch das energetisch stabilste Konformer und nur bei sterisch anspruchsvollen Resten  $R^2$  und  $R^4$  wird das Sessel-Wanne-Konformer als thermodynamisch günstigere Form gebildet. Dieses wird aber durch Zugabe des zu komplexierenden Metalls in das Sessel-Sessel-Konformer überführt.<sup>[24]</sup>



**Abbildung 1.3:** Darstellung der drei möglichen Konformationsisomere: Sessel-Sessel, Sessel-Wanne und Wanne-Wanne.

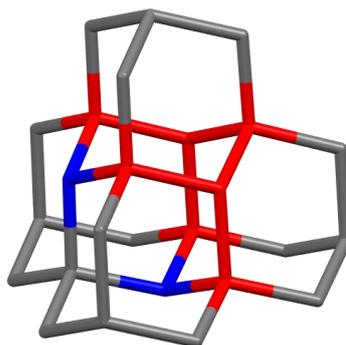
Da die Bispidinliganden in dieser Arbeit in 2- und 4-Position substituiert sind, können weitere Konformationsisomere gebildet werden (siehe Abbildung 1.4). Das thermodynamisch stabilste Konformationsisomer ist in der Regel das endo-endo-Isomer, mit den Resten  $R^1$  in äquatorialer Position. Bei der Synthese der Bispidinliganden wird mit

sterisch anspruchsvollen Resten  $R^1$  und  $R^2$  unter kinetischer Kontrolle ein Konfigurationsgemisch von endo-endo- und endo-exo-Konfigurationsisomeren erhalten.<sup>[24]</sup> Jedoch lässt sich eine Isomerisierung des thermodynamisch stabileren endo-endo-Isomers durch eine Retro-Michael-Ringöffnung des Bispidins, gefolgt von einer Reorganisation und erneutem Ringschluss durch Erhitzen in protischen Lösungsmitteln bewerkstelligen.<sup>[24]</sup> Das exo-exo-Konfigurationsisomer ist thermodynamisch instabil und wird nicht gebildet.<sup>[24]</sup>



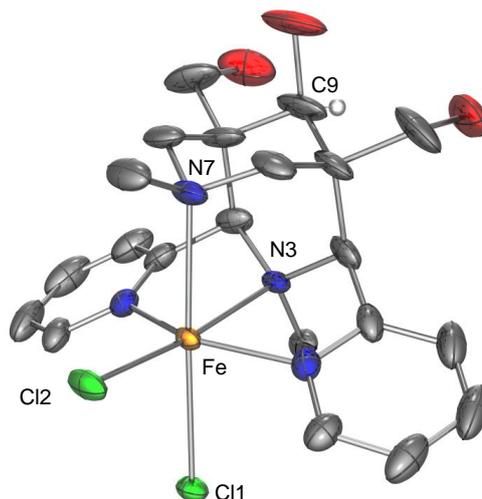
**Abbildung 1.4:** Darstellung der möglichen Konfigurationsisomere der an 2- und 4- substituierten Bispidinliganden.

Die Grundstruktur der Bispidine kann als Diazaderivat von Adamantan, welches eine sehr rigide Struktur hat, aufgefasst werden. Adamantan wird auch als einfachstes Diamantoid bezeichnet, da es die Struktur von Diamant aufweist. Die Bispidine weisen somit eine diamantoide und rigide Grundstruktur auf, die durch den Austausch der Kohlenstoffatome mit Stickstoffatomen nicht verloren geht (siehe Abbildung 1.5).



**Abbildung 1.5:** Kristallstruktur des Diamantoiden Pentamantan.<sup>[25]</sup> Die Struktur des Bispidins ist rot (Kohlenstoff) und blau (Stickstoff) hervorgehoben.

Die N3- und N7-Amindonoren gehen mit dem Metallzentrum eine *cis*-Koordination ein. In Abbildung 1.6 ist als Beispielkomplex der Eisen(II)-Komplex eines tetradentaten Bispidinliganden gezeigt.



**Abbildung 1.6:** Ortep-Plot der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{Cl})_2]$  (interne Strukturbezeichnung KB\_Fe\_trioI); Wasserstoffatome mit Ausnahme am Kohlenstoffatom C9 nicht abgebildet, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Chlor grün, Eisen orange. Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%.<sup>[26]</sup>

Eine beeindruckende Tatsache, welche von der Rigidität des Grundgerüsts herrührt, ist, dass der Abstand zwischen N3 und N7 mit 2.9 Å in einer Vielzahl von Komplexen verschiedener Übergangsmetalle konstant bleibt.<sup>[24]</sup> Sogar für unterschiedliche Oxidationsstufen eines Metalls kommt es kaum zu Änderungen im Abstand zwischen N3 und N7.<sup>[27]</sup>

Trotz des recht starren Rückgrats weisen Bispidinkomplexe eine elastische Koordinationssphäre auf, was sich in der Bildung von Jahn-Teller-Isomeren zeigt.<sup>[24,28-29]</sup>

Das hohe Redoxpotential des Nichthäm-Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{X})]^{2+}$  (X=Solvens) wird letztlich auf die Rigidität des Ligandenrückgrats zurückgeführt. Die hohe Reaktivität von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  wird mit der Reorganisationsenergie erklärt, die im Vergleich zu anderen Nichthäm-Verbindungen niedriger ist.<sup>[30-31]</sup>

Die Komplexe der Bispidinliganden finden ein breites Anwendungsspektrum, unter anderem in der Aziridinierung, in Halogenierungsreaktionen, in der Exoxidierung von Olefinen, in der Oxidation von Cyclohexan, in Sulfoxidationen, in der Catecholoxidation, in Radiopharmazeutika, als Bleichmittel sowie als Katalysator zum Trocknen von Ölfarben.<sup>[32-48]</sup>

Die Eisen(II)-Komplexe der Bispidine dienen als Precursorkomplexe für hochvalente Bispidin-Komplexe und können mit Wasserstoffperoxid oder Iodosobenzol oxidiert werden. Die reaktiven Intermediate der Bispidin Komplexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOBu}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)$  und  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$  konnten spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[39,49-51]</sup>

## 1.4 Quantenmechanik und Dichtefunktionaltheorie

Das Grundpostulat der Quantenmechanik besagt, dass alle Eigenschaften eines molekularen Systems nach Lösung der Schrödingergleichung durch die Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben werden können, wobei  $E$  die Gesamtenergie des Moleküls als Eigenfunktion des Hamiltonoperators  $H$  beschreibt:<sup>[52]</sup>

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.2)$$

Der Hamiltonoperator  $H$  setzt sich aus den kinetischen und potentiellen Beiträgen aller im Molekül enthaltenen Elektronen und Atomkernen zusammen und ist in fünf verschiedene Komponenten aufgeteilt: die kinetische Energie der Elektronen  $T_e$ , die kinetische Energie der Atomkerne  $T_K$ , die Elektron-Elektron Abstoßung  $V_{ee}$ , die Elektron-Kern-Anziehung  $V_{eK}$  sowie die Kern-Kern Abstoßung  $V_{KK}$ .

$$H = T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad (1.3)$$

Eine der wichtigsten Näherungen der Schrödingergleichung ist die Born-Oppenheimer-Näherung.<sup>[53]</sup> Durch den Massenunterschied zwischen den Elektronen und Kernen (1:1800) und die dadurch resultierende Massenträgheit kann die Elektronenbewegung näherungsweise in einem Feld ruhender Kerne beschrieben werden. Dadurch wird die kinetische Energie der Atomkerne  $T_K = 0$  und die elektrostatische Kern-Kern Abstoßung  $V_{KK}$  konstant. Somit beschreibt der elektronische Hamiltonoperator  $H_{el}$  die Elektroneninteraktionen einer bestimmten Kernkonfiguration.

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_K} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{N_K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \quad (1.4)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Hier ist  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung des Elektrons,  $Z$  die Elementarladung des Kerns,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, sowie  $r_{ij}$ ,  $r_{Ii}$ ,  $R_{IJ}$  der Abstand zwischen zwei Elektronen, der Elektron-Kern Abstand und der Kern-Kern Abstand.

Wie der elektrische Hamiltonoperator  $H_{el}$  zeigt, ist die Lösung der Schrödingergleichung direkt von der Anzahl der Elektronen  $N_e$  und Kerne  $N_K$  abhängig. Die exakte Lösung der Schrödingergleichung ist nur für das Wasserstoffatom, das  $\text{He}^+$ - und das  $\text{H}_2^{++}$ -Ion möglich, für größere Systeme werden deshalb neben der Born-Oppenheimer-Näherung noch weitere Vereinfachungen benötigt.

Diese lassen sich in zwei verschiedenen Ansätze zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung aufteilen: Wellenfunktionsbasierte Ansätze und Ansätze in welchen die Elektronendichte  $\rho$  die zentrale Rolle spielt.

Für wellenfunktionsbasierte Ansätze ist die Hartree-Fock Theorie grundlegend. Hier wird angenommen, dass sich jedes Elektron in einem gemittelten Feld aller anderen Elektronen des Systems bewegt (mean-field Ansatz). Die in der Regel atombasierten Basisfunktionen werden als Linearkombinationen zur Konstruktion von Molekülorbitalen (MOs) zusammengefasst, und bilden den Basissatz. Generell werden zwei Arten von Basisfunktionen genutzt, die *Slater Type Orbitals* (STO) und *Gaussian Type Orbitals* (GTO). Die bei den STOs verwendeten Slaterfunktionen sind zwar sehr gute Näherungen für atomare Wellenfunktionen, allerdings ist die Berechnung von zwei-Zentren Integralen auf diesen Funktionen sehr komplex. Deshalb werden die mathematisch einfacher zu behandelnden Gaussfunktionen verwendet, was die Rechenzeiten erheblich reduziert.

Obwohl die Hartree-Fock-Methode bereits mehr als 95% der Gesamtenergie eines Systems beschreibt, hat sie das Problem, dass die berechneten Energien selbst mit einem unendlich großen Basissatz nie einen exakten Wert erreichen. Dies liegt daran, dass in dieser Methode die Elektronenkorrelationen nur teilweise erfasst werden.

Korrelierte Methoden, die die Beschreibung der Elektronenkorrelation verbessern, sind z.B. die Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) und die Coupled-Cluster-Methode.<sup>[54-55]</sup> Beide Methoden liefern im Vergleich zu der Hartree-Fock-Methode sehr gute Ergebnisse, allerdings können sie mit den momentan verfügbaren Rechenressourcen nur auf relativ kleine Systeme angewendet werden.

Als Alternative zu den wellenfunktionsbasierten Ansätzen, wurde in den 1960er Jahren die Dichtefunktionaltheorie von Kohn und Mitarbeiter entwickelt. Sie basiert auf den Tatsachen, dass im Grundzustand die Elektronendichte  $\rho$  eines Systems direkt mit der Energie des Systems korreliert.<sup>[56-57]</sup> Bei den wellenfunktionsbasierten Ansätzen besitzt die Wellenfunktion für ein System mit  $N$  Elektronen  $4N$  Variablen, drei räumliche und eine für

die Spinkoordinate von jedem Elektron. Die Komplexität der Wellenfunktion steigt exponentiell mit der Anzahl an Elektronen, was dazu führt, dass selbst mit heutiger Rechenleistung nur sehr kleine Systeme berechnet werden können. Die Elektronendichte hingegen ist das Quadrat der Wellenfunktion, welche über  $N-1$  Elektronenkoordinaten integriert ist. Jede Spindichte ist also prinzipiell nur von den drei Raumkoordinaten  $r$  und nicht von der Anzahl der Elektronen im System abhängig, was die Beschreibung größerer Systeme ermöglicht.

In der Dichtefunktionaltheorie wird die elektronische Energie ( $E_{el}$ ) über ein Funktional der elektronischen Dichte, welches allerdings nicht bekannt ist, berechnet. Der Kohn-Sham-Ansatz versucht das Problem des unbekanntes Funktionals weitestgehend zu minimieren.<sup>[57]</sup> Die Energie  $E_{el}$  wird in die Summe mehrerer Terme aufgeteilt, von denen nur der Term  $E_{xc}$  eine unbekannte Größe ist.

$$\begin{aligned}
 E_{el} = & -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_1|} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
 & + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Der erste Term in Formel 1.4 beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite und dritte Term repräsentieren die Elektron-Kern-Abstoßung sowie die Elektron-Elektron-Abstoßung. Der letzte Term ist der Austausch-Korrelations-Term  $E_{xc}$ , dessen genaue Form nicht bekannt ist. Dieser wird in seine Austausch- und Korrelationskomponenten,  $E_x$  und  $E_c$ , aufgeteilt. Die Austauschenergie  $E_x$  resultiert aus dem nicht-lokalen Austausch zweier Elektronen mit Spin  $\alpha$  oder  $\beta$  in verschiedenen Orbitalen unter Berücksichtigung des Antisymmetrie-Prinzips für Fermionen, während die Korrelationsenergie  $E_c$  von der spin-unabhängigen Bewegung zweier Elektronen bestimmt wird. Die meist genutzten Austausch- bzw. Korrelationsenergienäherungen sind die Slater Austauschenergie  $E_x^{Slater}$  und die Vosko, Wilks und Nusair Korrelationsenergie  $E_c^{VWN}$ .<sup>[58-59]</sup> Die Slater-Austauschenergie  $E_x^{Slater}$  beruht auf dem Modell eines homogenen Elektronengases und wird auch als Slater-Dirac-Austausch bezeichnet. Auf Dirac geht die Austauschenergie zum Elektronengasmodell von Thomas und Fermi und auf Slater die Formulierung der  $X_\alpha$ -Modelle zurück.<sup>[60]</sup> Die Korrelationsenergie  $E_c^{VWN}$  basiert auf Monte-Carlo-Simulationen des Elektronengases.

$$E_x^{Slater} = -\frac{9}{4\alpha_{ex}} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \sum_{\gamma} \int [\rho_1^{\gamma}(\mathbf{r}_1)]^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}_1 \quad (1.6)$$

$$E_c^{VWN} = \int \rho_1(\mathbf{r}_1) \varepsilon_c[\rho_1^{\alpha}(\mathbf{r}_1), \rho_1^{\beta}(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \quad (1.7)$$

Die *Local Density Approximation* (LDA) definiert die Austausch-Korrelationsenergie als  $E_{xc} = E_x^{Slater} + E_c^{VWN}$  und bildet die Grundlage der meisten Austauschkorrelationsfunktionale. Allerdings wird die Dichte des homogenen Elektronengases nur in kleinen Abständen lokal geringfügig variiert, wodurch gerade Übergansmetallkomplexe sich nicht immer zufriedenstellend durch LDA alleine beschreiben lassen.

Die *Local Spin Density Approximation* (LSDA) verwendet für die Elektronen mit unterschiedlichen Spin verschiedene Ortsorbitale. Dadurch können Systeme mit ungepaarten Elektronen genauer behandelt werden. Für den Fall, dass alle Elektronen gepaart sind, liefert LSDA die gleichen Ergebnisse wie LDA. LDA bzw. LSDA weisen Ergebnisse mit einer oft mit dem Hartree-Fock Ansatz vergleichbaren Qualität auf. Dies rührt daher, dass trotz stark vereinfachter Herangehensweise die richtige Beschreibung vieler Eigenschaften der Austausch- und Korrelationsfunktionale gelingt.

Um die Inhomogenität der Elektronendichte, wie man sie in Übergangsmetallen findet besser zu berücksichtigen, kann die LDA um den Gradienten der Ladungsdichte  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  erweitert werden. Funktionale dieser Art werden *Generalized Gradient Approximation* (GGA) genannt; bekannte Vertreter sind beispielsweise das B88-Austauschpotential von Becke, wie auch das Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP).<sup>[61-62]</sup> Das LYP Funktional basiert anders als frühere Korrelationsfunktionale nicht auf dem Modell des Elektronengases, sondern wurde von einer Wellenfunktion, die Colle und Savetti 1975 für das Heliumatom vorstellten, abgeleitet.<sup>[63]</sup> Die theoretische Ableitung mit einem 2-Elektronensystem wie dem He-Atom ist das Alleinstellungsmerkmal des LYP-Funktional.

In den 1990er Jahren wurden Hybridfunktionale entwickelt, die Teile der Austauschenergie direkt über HF-Methoden berechnen und diese dann mit verschiedenen Austausch- und Korrelationsfunktionalen kombinieren. Eines der meistgenutzten Hybridfunktionale ist das B3LYP-Funktional.<sup>[62,64-65]</sup>

$$E_{xc}^{B3LYP} = AE_x^{Slater} + (1 - A)E_x^{HF} + B\Delta E_x^{Becke} + E_c^{VMN} + C\Delta E_c^{LYP} \quad (1.8)$$

Das B im Namen bezieht sich auf das Austauschfunktional von Becke  $E_x^{Becke}$ , die 3 auf die Anzahl der Parameter ( $A, B, C$ ) und LYP auf die Korrelationsenergie.<sup>[64]</sup> Die Parameter ( $A, B, C$ ) wurden gegen experimentelle Daten wie Elektronenaffinitäten, Protonenaffinitäten und Ionisationspotentiale gefittet. Daher ist das B3LYP Funktional quasi eine semiempirische Methode.

Die Basissätze sind, wie schon zuvor kurz beschrieben, Linearkombinationen von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen (Basisfunktionen). Die kleinste mögliche Anzahl an Funktionen ist die Minimalbasis (*minimum basis set*). D.h. es werden genauso viele Basisfunktionen wie Molekülorbitale verwendet. Für ein System mit  $n$  Elektronen und  $n/2$  Spinorbitalen werden  $n/2$  Basisfunktionen benötigt. Für Wasserstoff und Helium bedeutet dies, dass nur die s-Funktion benutzt wird. Ein Beispiel ist die Minimalbasis STO-3G bestehend aus einem STO für jedes MO von jedem Atom, das wiederum durch Linearkombinationen aus 3 primitiven Gaussfunktionen näherungsweise beschrieben wird.

Eine Verbesserung des Basissatzes ist die Verdopplung aller Basisfunktionen zu einem *Double Zeta* (DZ) Basissatz. Eine Variation des DZ Basissatzes verdoppelt nur die Valenzorbitale und bildet einen *Split-Valence-Basissatz* (VDZ, *Valence Double Zeta*). Ein Beispiel ist der Basissatz 3-21G. Eine weitere Verbesserung stellen die *Triple Zeta* (TZ) Basissätze dar. Sie besitzen dreimal so viele atombasierte Orbitale (AOs) als das *minimum basis set*. Werden die Kernorbitale wieder ausgespart, wird ein *triple split valence* (VTZ, *Valence Triple Zeta*) Basissatz gebildet. Dies wird bis *Quadruple Zeta* (QZ) und *Pentuple Zeta* (PZ oder 5Z) fortgeführt. Als weitere Verbesserung der MOs aus der Linearkombination der AOs werden Polarisationsfunktionen durch Mischung der MOs mit AOs höherer Nebenquantenzahlen einführt (p-Funktionen für Wasserstoffatome und d-Funktionen für schwere Atome). Wird zum Beispiel zu einem *Triple Zeta* Basissatz eine Polarisationsfunktion addiert, so wird der *Valence Triple Zeta plus Polarization* (TZVP) Basissatz gebildet. Oft verwendete Basissätze leiten sich von den TZVP-Basissätzen von Ahlrichs ab. Für möglichst exakte Rechnung werden auch oft die Basissätze der Reihe cc-

pVDZ und cc-pVTZ (cc-pVXZ, X=2-6) verwendet. cc-pVTZ steht für *correlation-consistent polarized valence triple-zeta*. Der Name correlation-consistent bedeutet, dass Funktionen mit ähnlicher Korrelationsenergie, gleich welchen Funktionstyps, zusammengefasst werden. Die Addition von diffusen Funktionalen führt schließlich zu den aug-cc-pVTZ (aug = augmented) Basissätzen. Hier wird eine zusätzliche Funktion mit einem kleineren Exponenten für jeden Bahndrehimpuls  $l$  hinzugefügt.<sup>[66]</sup>

## 1.5 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Eigenschaften von hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen.

Die Komplexe werden mit diversen Spektroskopiearten sowie quantenchemisch mit DFT-Rechnungen studiert.

Die Erschließung neuer Anwendungsgebiete für hochvalente Bispidin-Eisen(IV)-Komplexen auch im Hinblick auf umweltrelevante Themen wie die photokatalytische Energiegewinnung und -speicherung durch Sonnenenergie und Wasser als Sauerstoffquelle werden im Fokus stehen.

Der OEC im Photosystem II beinhaltet neben einem hochvalenten Oxomangan-Cluster ein redox-inaktives  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation, welches als essentieller Kofaktor verantwortlich für die Sauerstoffentwicklung in der Photosynthesereaktion ist. Das Verhalten von hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen in der Gegenwart von redox-inaktiven und Lewis-sauren Metallionen wird genau untersucht.

Die aerobe Methanogenesereaktion, welche höchstwahrscheinlich von Eisenverbindungen katalysiert ist, wird mit Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Modellkomplexen sowohl experimentell und auch computerchemisch genau untersucht.



## 2 ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN HOCHVALENTER BISPIDIN-EISENKOMPLEXE

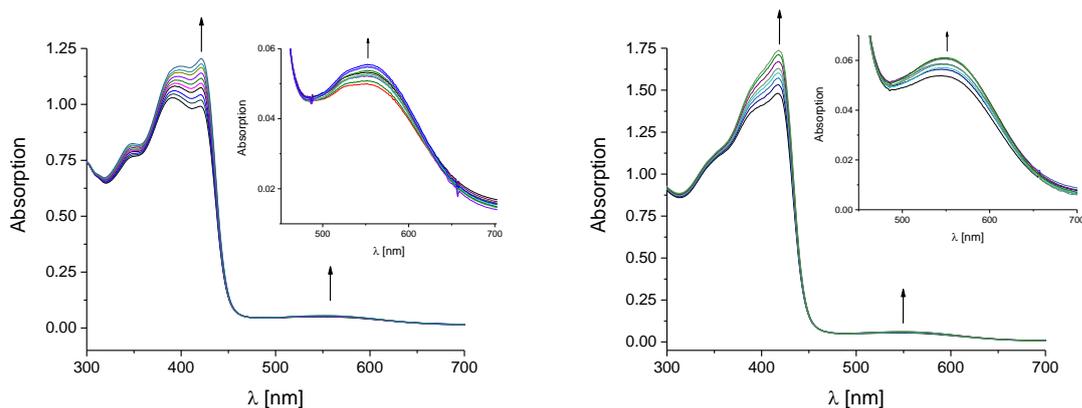
### 2.1 Elektronische Eigenschaften der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$

Dieses Kapitel widmet sich den elektronischen Eigenschaften der Eisen(II)- und Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden L und  $\text{L}^{\text{triol}}$ .

Der Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  wurde in früheren Untersuchungen als eine high-spin-Verbindung mit einem effektiven magnetischen Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 4.32$  B.M. bei Raumtemperatur mit Hilfe der Evans-Methode charakterisiert.<sup>[67]</sup> Der berechnete spin-only-Wert für oktaedrische ( $\text{O}_h$ ) high-spin Eisen(II)-Komplexe mit der Konfiguration  ${}^5\text{T}_{2g}$  im Ligandenfeld-Grundterm liegt bei  $\mu_{\text{eff}} = 4.90$  B.M. (mit  $\mu_{\text{eff}} = [4S(S + 1)]^{1/2}$ ). Da bei  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen mit einem  ${}^5\text{T}_{2g}$ -Ligandenfeld-Grundterm die Bahnentartung nur teilweise aufgehoben wird, kommt es nur teilweise zu einer Bahnmoment-Lösung. Daher liegen die experimentell ermittelten Werte von  $\mu_{\text{eff}}$  für oktaedrische Eisen(II)-high-spin-Komplexe zwischen  $\mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = 5.10$ - $5.70$  B.M.<sup>[68]</sup> Da der ermittelte Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 4.32$  B.M. bei R.T. unter dem berechneten spin-only-Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 4.90$  B.M. liegt, kann davon ausgegangen werden, dass  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  eine high-spin-Verbindung ist, die sehr nahe an der Spin-Crossover-Grenze liegt. Schon Änderungen des (koordinierenden) Lösungsmittels oder der Austausch der Gegenionen können daher zu Änderungen des Spinzustandes führen.

Für die Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  konnte mit der Evans-Methode ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5.09$  B.M. bei  $18\text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt werden.<sup>[69-70]</sup> Auch dieser Wert liegt unter den experimentellen Werten für  $\mu_{\text{eff}}$  für oktaedrische Eisen(II)-high-spin-Komplexe.

Werden die Verbindungen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  ( $238\text{ K}$ ) abgekühlt, so kann eine spektrale Änderung im UV-Vis-NIR-Spektrum beobachtet werden (siehe Abbildung 2.1). Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei beiden Eisen(II)-Verbindungen um Spin-Crossover-Verbindungen handelt. Dieses temperaturabhängige Verhalten wird im Folgenden eingehend untersucht:

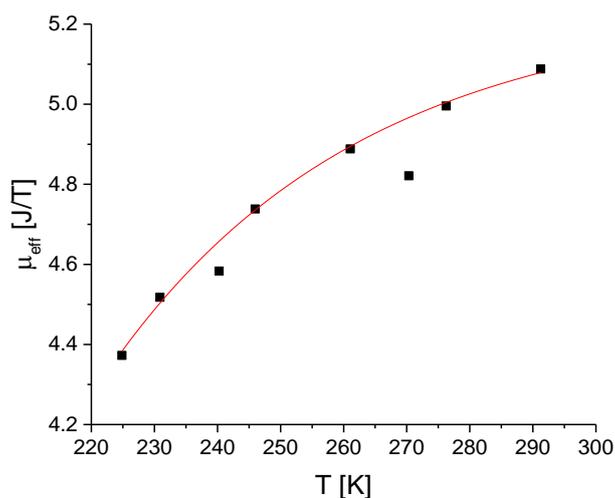


**Abbildung 2.1:** Spektrale Änderung bei Abkühlung von 0.65 mM  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  bei 390 nm, 422 nm und 556 nm (links) und 0.65 mM  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  bei 418 nm und 550 nm (rechts) auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in abs. MeCN.

Die Intensität der MLCT-Bande um 400 nm nimmt bei beiden Verbindungen mit sinkender Temperatur zu. Dies hängt damit zusammen, dass mit den kürzeren Metall-Ligand-Bindungslängen im low-spin-Zustand die metallzentrierten- und ligandenzentrierten-Orbitale, verglichen mit dem high-spin-Zustand, besser überlappen können. Des Weiteren nimmt die Bande um 550 nm zu. Dieser  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}(\text{O}_h)$  Übergang wird dem low-spin-Grundzustand zugeordnet.

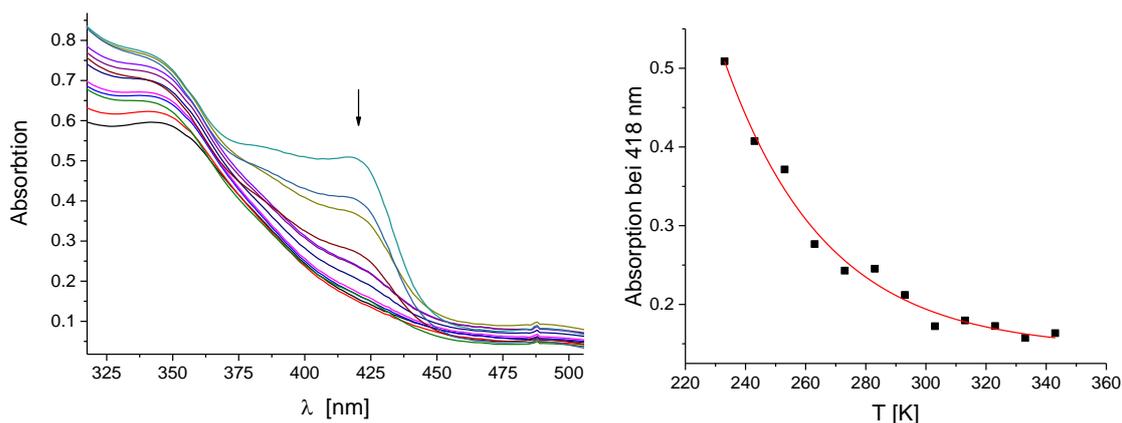
Dieses Spin-Crossover-Verhalten wurde im Falle von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  in abs. MeCN in einer temperaturabhängigen magnetischen Messung nach Evans weiter untersucht. Thermisch induzierte Spin-Crossover in Lösung laufen immer graduell und nicht abrupt ab. Dies wird in Abbildung 2.2 anschaulich dargestellt.

Hier kann gezeigt werden, dass bei sinkender Temperatur das effektive magnetische Moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) abnimmt. Bei 225 K ist der Wert für  $\mu_{\text{eff}} = 4.37$  B.M., was auf eine Mischung von high-spin- und low-spin-Spezies hinweist. Messungen bei tieferen Temperaturen sind in MeCN nicht möglich, da der Schmelzpunkt von MeCN bei 232 K liegt. Interessant wäre auch, bei welcher Temperatur das Plateau mit der reinen high-spin-Spezies erreicht wird. Allerdings war eine Erhöhung der Temperatur in diesem Versuchsaufbau nicht möglich.



**Abbildung 2.2:** Temperaturabhängige magnetische Messung nach Evans von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  in abs. MeCN.

Allerdings ist der verfügbare Temperaturbereich von 225 K - 298 K bei dieser Art von Messung zu klein, um eine genaue Analyse zu machen, da, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, nur ein kleiner Ausschnitt des temperaturabhängigen Spin-Crossover-Verhaltens dargestellt werden kann. Daher wurde die MLCT-Bande von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  auch spektrophotometrisch im Temperaturbereich von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht (siehe Abbildung 2.3).

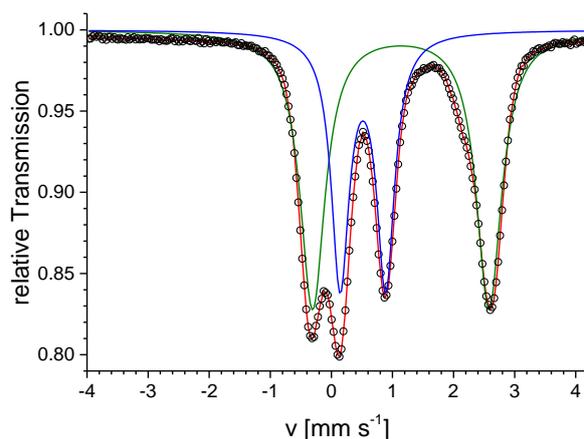


**Abbildung 2.3:** Links: Temperaturabhängige UV-Vis-NIR-Messung von  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  in abs. Acetonitril von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rechts: spektrale Änderung in Abhängigkeit der Temperatur bei 418 nm.

Hier kann gezeigt werden, dass ab ca. 300 K die MLCT-Bande verschwindet und es sich ab 300 K um die reine high-spin-Eisen(II)-Verbindung handelt.

Da das Spin-Gleichgewicht in MeCN in Lösung nur bis 233 K untersucht werden kann, wurden andere Experimente zur weiteren Untersuchung des Spin-Crossovers bei Temperaturen unter 233 K herangezogen.

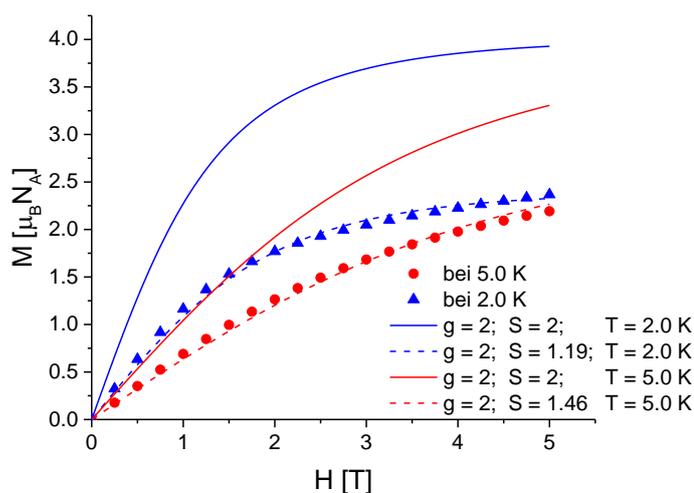
Zur weiteren Charakterisierung wurde eine 10 mM  $[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ -Lösung in MeCN eingefroren und per Mößbauer-Spektroskopie bei 80 K untersucht. Im Spektrum sind zwei Dupletts zu sehen. Dies zeigt eindeutig, dass es sich hier um zwei verschiedene Eisen-Spezies handelt (siehe Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Mößbauer-Spektrum der Spin-Crossover-Verbindung  $[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  in abs. MeCN bei 80 K; rot: Gesamtspektrum; grün: Simulation der high-spin-Spezies ( $S=2$ ) mit  $\delta = 1.14 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 2.89 \text{ mm s}^{-1}$  (61 %); blau: Simulation der low-spin-Spezies ( $S=0$ ) mit  $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.74 \text{ mm s}^{-1}$  (39 %).

Das im Spektrum grün dargestellte Duplett, welches mit einem Anteil von 61 % vorliegt, kann mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.14 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.89 \text{ mm s}^{-1}$  eindeutig der high-spin-Eisen(II)-Verbindung zugeordnet werden. Das zweite in blau dargestellte Duplett mit einem Anteil von 39 % ist mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.74 \text{ mm s}^{-1}$  der low-spin-Eisen(II)-Verbindung zugeordnet.

Eine weitere Charakterisierung erfolgte durch die Messung der reduzierten Magnetisierung von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{OTf})_2]$  bei 2 K und 5 K. Hier muss erwähnt werden, dass es sich um eine Festkörpermesstechnik und nicht wie zuvor um Messungen in Lösung bzw. eingefrorenen Lösungen handelt. Der eingesetzte Komplex weist kein MeCN als Koliganden auf und liegt als Triflatkomplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{OTf})_2]$  vor (siehe Abbildung 2.5).

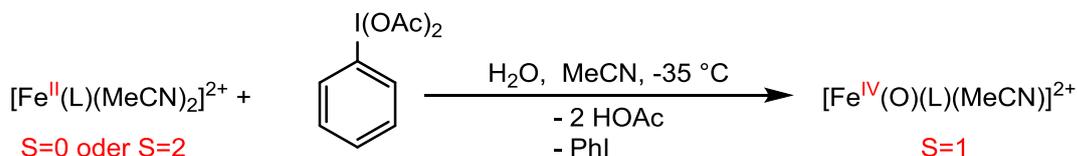


**Abbildung 2.5:** Auftragung der reduzierten Magnetisierung gegen das Feld  $H$  von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{OTf})_2]$ .

Der Fit der reduzierten Magnetisierung zeigt, dass es sich bei 5 K und 2 K um eine Mischung von high-spin- und low-spin-Eisen(II)-Verbindung handelt. Dies bedeutet, dass es sich wahrscheinlich bei  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{OTf})_2]$  um unvollständige Spin-Crossover-Verbindungen handelt.<sup>[71]</sup> D.h. ein reiner low-spin Eisen(II)-Zustand wird selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht erreicht. Die Tatsache, dass die Verbindungen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{X})_2]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{X})_2]^{2+}$  bei den nachfolgenden Untersuchungen immer als eine Mischung ihrer high-spin- und low-spin-Spezies vorliegen, muss bedacht werden.

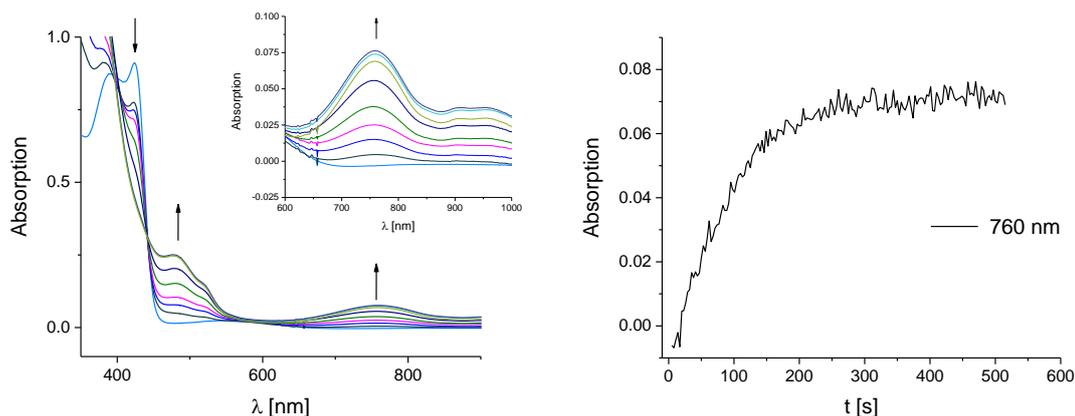
## 2.2 Elektronische Eigenschaften der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$

Die Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen der tetradentaten Liganden L und  $\text{L}^{\text{triol}}$  können durch Reaktion der Eisen(II)-Verbindungen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  mit Iodosobenzoldiacetat bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in abs. MeCN in Inertgasatmosphäre generiert werden. Iodosobenzoldiacetat ( $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ) hat den Vorteil, dass es im Gegensatz zu Iodosobenzol (PhIO) in MeCN leicht löslich ist. Ein Nachteil von  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  ist allerdings, dass die Acetationen einen störenden Einfluss haben können.<sup>[72]</sup> Da im Weiteren keine Kinetik-Experimente durchgeführt werden, kann  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  für die Darstellung der Verbindungen  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  verwendet werden.  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  reagiert in abs. MeCN mit Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  zu PhIO. Dies ist das eigentliche Oxidationsmittel, welches durch Übertragung der Oxo-Gruppe die Eisen(IV)-Oxo-Verbindung generiert (siehe Gleichung 2.1).

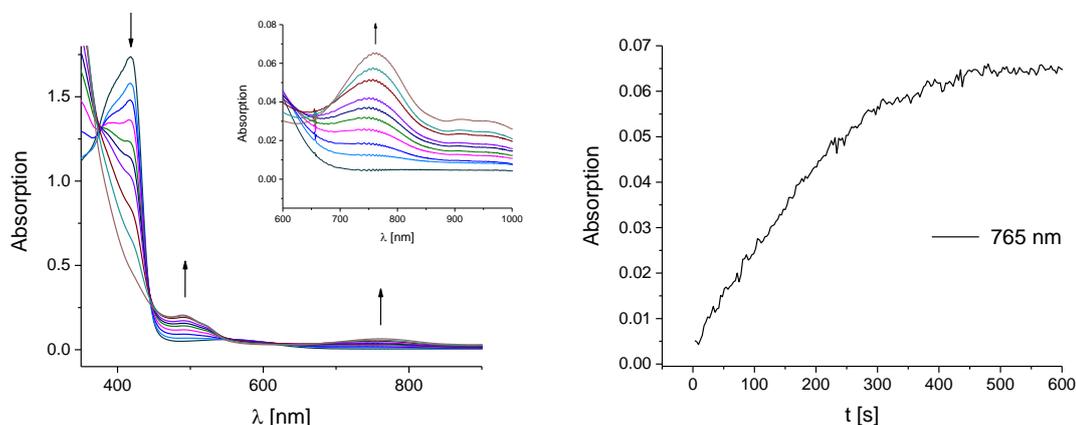


**Gleichung 2.1:** Darstellung der Eisen(IV)-Oxo-Verbindung ausgehend von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  in abs. MeCN in Inertgasatmosphäre bei 238 K.

Die so gebildeten Ferrylkomplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  besitzen einen intermediate-spin ( $\text{S}=1$ ) Zustand, der im UV-Vis-NIR-Spektrum einer charakteristischen dd-Bande bei 760 nm zugeordnet werden kann. Die Generierung der Ferrylspezies kann spektrophotometrisch verfolgt werden und die Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  ist nach 300-600s bei  $T = -35\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Diese zeitliche Varianz erklärt sich dadurch, dass, falls zu wenig  $\text{H}_2\text{O}$  im MeCN vorliegt, die Bildung von PhIO aus  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (siehe Abbildung 2.6 und Abbildung 2.7).



**Abbildung 2.6:** Links: Spektrale Änderung der Generierung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  ausgehend von 0.6 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  in abs. Acetonitril unter Inertgasatmosphäre bei 238 K. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ .

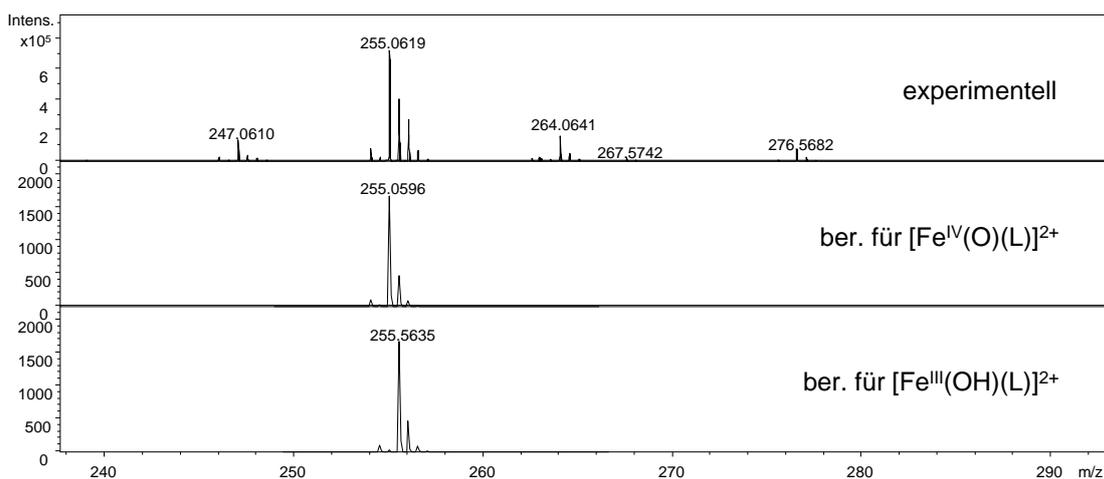


**Abbildung 2.7:** Links: Spektrale Änderung der Generierung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})]^{2+}$  ausgehend von 0.6 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  in abs. Acetonitril unter Inertgasatmosphäre bei 238 K. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ .

Bei der Generierung von beiden Ferrylkomplexen bildet sich ein isosbestischer Punkt um 450 nm, was darauf hindeutet, dass sich bei der Übertragung der Oxo-Gruppe von  $\text{PhIO}$  nur eine Spezies bildet. Bei der Erzeugung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  bildet sich eine Bande bei 760 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 137 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  aus. Der Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})]^{2+}$  bildet eine Bande bei 765 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 105 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Beide Eisen(IV)-Spezies oxidieren das Einelektronensubstrat Ferrocen zum Ferroceniumkation. Mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten des Ferroceniumkation von  $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  kann die Konzentration der Eisen(IV)-Oxo-Spezies rückgerechnet und der Extinktionskoeffizient genau bestimmt werden.<sup>[31]</sup> In beiden Fällen konnten die Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})]^{2+}$  quantitativ aus der Eisen(II)-Vorstufe dargestellt werden. In

Kinetikexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Einelektronenoxidation von Ferrocen mit dem Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit  $k_2 = (4.9 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  um eine Größenordnung schneller ist, als die Einelektronenoxidation von Ferrocen mit dem Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit  $k_2 = (6.5 \pm 0.1) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[73-74]</sup> Die Reduktionspotentiale beider Ferryl-Spezies konnten durch spektrophotometrische Titrations mit Ferrocenderivaten ermittelt werden. Für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  konnte ein Wert von  $E_{\text{red}} = 0.73 \text{ V vs. SCE}$  ermittelt werden.<sup>[30]</sup> Das Reduktionspotential von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  liegt mit  $E_{\text{red}} = 0.61 \text{ V vs. SCE}$  etwas niedriger.<sup>[74]</sup> Das Reduktionspotential von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  ist das bislang höchste bekannte Reduktionspotential von Ferryl-Komplexen, welches ermittelt werden konnte.<sup>[31,75]</sup> Die Ferryl-Komplexe werden bei relativ geringen Konzentration dargestellt, da sich bei höheren Konzentrationen  $\mu$ -Oxo-verbrückte Eisen(III)-Dimere bilden können. Dies wird ausführlich in Kapitel 3 diskutiert.

Die Ferryl-Komplexe sind bei  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  kurze Zeit stabil, zerfallen aber nach ca. 1000 s langsam. An Raumtemperatur liegt die Halbwertszeit des Zerfalls unter einer Minute. Daher wurde die Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit Hilfe der Cryospray-Ionisations-Massenspektrometrie untersucht. Hier wurde die Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  spektrophotometrisch überwacht und nach Abschluss der Bildung die Reaktionslösung bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  massenspektrometrisch untersucht (siehe Abbildung 2.8.).



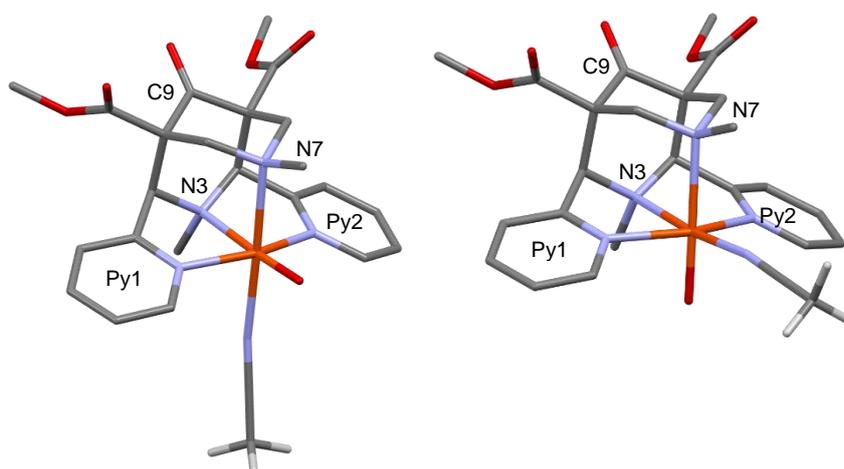
**Abbildung 2.8:** CSI-MS-Spektrum der Reaktion von  $0.6 \text{ mM } [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})](\text{OTf})_2$  mit  $1.2 \text{ eq PhI}(\text{OAc})_2$  in abs. MeCN bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Gesamtspektrum siehe Anhang A).

Es konnte eindeutig die Spezies  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  im Massenspektrum gefunden werden. Diese Ergebnisse, welche durch UV-Vis-NIR-Spektroskopie und Massenspektrometrie

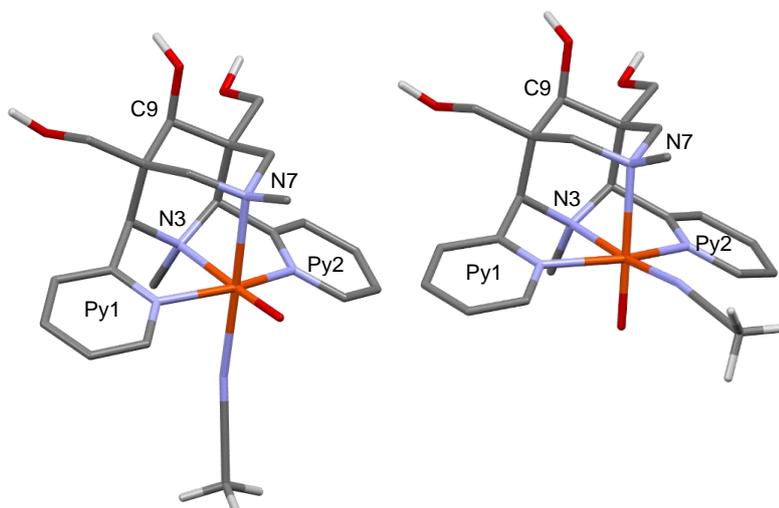
erhalten wurden, legen nahe, dass es sich um Ferryl-Spezies mit einer intermediate-spin Elektronenkonfiguration handelt. Die Elektronenkonfiguration ist Gegenstand der nun folgenden Abschnitte dieses Kapitels.

### 2.3 Theoretische Untersuchungen der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$

Unter Zuhilfenahme der Dichtefunktionaltheorie wurden die Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  für die Spinzustände  $S=2$  und  $S=1$  geometrieoptimiert. Es wurde das Funktional B3LYP und der Basissatz def2TZVP gewählt (DFT-Rechnungen des Ferryl-Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  im Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  sowie die Wahl des Funktionales und Basissatzes werden ausführlich in Kapitel 5.3 diskutiert). Für die Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  sind zwei Diastereomere möglich: eines mit der Oxo-Gruppe *trans* zu N3, und eines *trans* zu N7. Am Beispiel von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  werden diese  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  *trans* N3 bzw.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  *trans* N7 genannt. In Abbildung 2.9. und Abbildung 2.10 sind die geometrieoptimierten Strukturen beider Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  bzw.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  dargestellt.

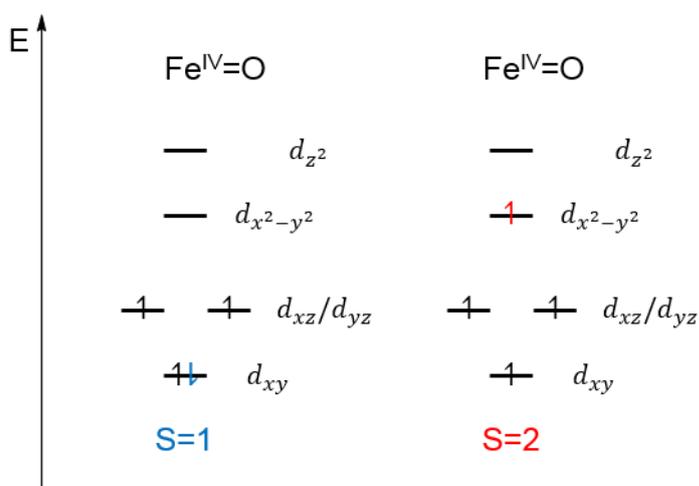


**Abbildung 2.9:** Mögliche Diastereomere von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ . Links: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe *trans* zu N3. Rechts: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe *trans* zu N7. Die z-Achse ist entlang der Fe-O-Bindung definiert. Die x- und y-Achse liegen in der Ebene von Py1, Py2 und N7 (*trans* N3) oder N3 (*trans* N7).



**Abbildung 2.10:** Mögliche Diastereomere von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ . Links: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N3. Rechts: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N7. Die z-Achse ist entlang der Fe-O-Bindung definiert. Die x- und y-Achse liegen in der Ebene von Py1, Py2 und N7 (trans N3) oder N3 (trans N7).

Für die Ferryl-Komplexe sind die elektronischen Konfigurationen high-spin  $S=2$  und intermediate-spin  $S=1$  möglich (siehe Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration für den Grundzustand  $S=2$  und  $S=1$  von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  und  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ . Die z-Achse ist entlang der Fe-O-Bindung definiert. Die x- und y-Achse liegen in der Ebene von Py1, Py2 und N7 (trans N3) oder N3 (trans N7).

Daher wurden die beiden Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N7 jeweils mit den Spinzuständen  $S=2$  und  $S=1$  optimiert. So wurde auch mit den beiden Diastereomeren von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  verfahren. Die erhaltenen Minima der Optimierungen wurden durch Berechnung der 2. Ableitung (Frequenzrechnung) überprüft. Hier zeigt sich, dass der energetisch günstigste Ferryl-Komplex sowohl das Isomer  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 wie auch das Isomer

$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 mit einer elektronischen intermediate-spin Konfiguration von  $S=1$  ist (siehe Tabelle 2.1).

**Tabelle 2.1:** Vergleich der Energiedifferenzen verschiedener Spinzustände der Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ .

Komplex	Isomer	S	Solvens/ Koligand	$\Delta E + \text{ZPE}$ [kJ/mol]	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta G$ [kJ/mol]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$	trans N3	2	MeCN	7.29	9.35	4.86	
		1	MeCN	0.00	0.00	0.00	
	trans N7	2	MeCN	24.56	27.46	17.72	
		1	MeCN	9.53	9.16	12.08	
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$	trans N3	2	MeCN	6.00	10.81	-8.06	-50.68
		1	MeCN	0.00	0.00	0.00	
	trans N7	2	MeCN	28.18	30.82	20.43	-49.00
		1	MeCN	10.86	12.58	7.80	

Der Wert der freien Enthalpie  $\Delta G$  des  $S=2$  Zustands der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 ist nicht repräsentativ, da die Frequenzrechnung mit einer imaginären Frequenz von  $-50.68 \text{ cm}^{-1}$  eine Gerüstschwingung aufweist. Bei dieser imaginären Frequenz handelt sich um eine asymmetrische Dreh/Streckschwingung der Alkoholgruppe an C9 (siehe Abbildung 2.10). Dadurch unterscheidet sich die Anzahl der Freiheitsgrade in den Frequenzrechnungen der beiden Spinzustände von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ . Da die Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls direkt in die Entropie eingehen, ist der Wert der freien Enthalpie  $\Delta G$  in diesem Fall zwischen den Spinzuständen  $S=1$  und  $S=2$  nicht vergleichbar. Dies gilt auch für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N7 mit dem Zustand  $S=2$ . Daher sollte zum Vergleich der Energien der verschiedenen Spinzustände und Diastereomere nur die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  betrachtet werden. Die Werte von  $\Delta G$  sind der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Die berechneten Ergebnisse sind im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, da im UV-Vis-NIR-Spektrum beider Ferryl-Spezies der charakteristische dd-Übergang bei 760 nm dem intermediate-spin  $S=1$  Zustand zugeordnet ist. In früheren theoretischen Arbeiten wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass diese Rechnungen mit einem bis auf die Ketogruppe an C9 vollständig reduzierten

Bispidinrückgrat durchgeführt wurden.<sup>[41-42,76]</sup> Für weitere DFT-Untersuchungen des Ferryl-Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  im Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  siehe Kapitel 5.

Beide Ferryl-Spezies weisen ähnliche Strukturen auf (siehe Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3). Bei  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 S=2 und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 S=2 ist im Vergleich zu  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 S=1 und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3 S=1 die Fe-N7 und Fe-MeCN Bindungen verlängert, während die Fe-O Bindung verkürzt ist. (In Kapitel 5 werden die strukturellen Eigenschaften am Beispiel von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 und trans N7 genau diskutiert, siehe Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7)

**Tabelle 2.2:** Strukturelle Daten von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  für die Elektronenkonfiguration S=2 und S=1.

[Å] bzw [°]	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N3		$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N7	
	S=2	S=1	S=2	S=1
Fe-N3	2.112	2.112	2.224	2.007
Fe-N7	2.334	2.158	2.273	2.328
Fe-Py1	2.051	1.997	2.115	2.003
Fe-Py2	2.053	1.997	2.114	2.003
Fe-O	1.623	1.630	1.622	1.626
Fe-MeCN	2.232	1.976	2.112	1.979
Py1-Fe-Py2	159.52	161.30	154.12	166.85
O-Fe-MeCN	89.43	89.41	89.64	90.35
N7-Fe-MeCN	177.43	179.06	91.50	90.24

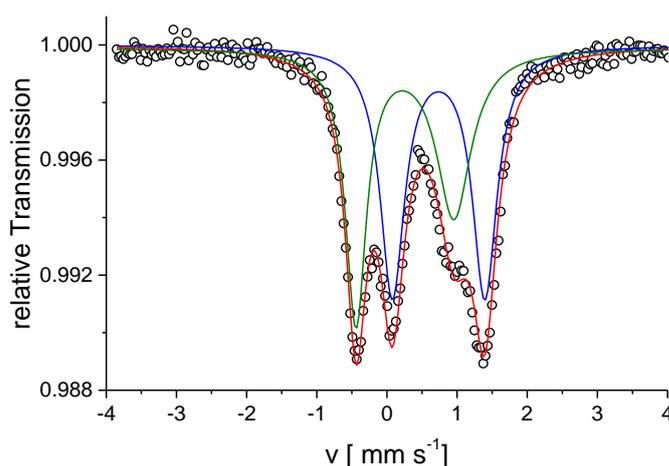
**Tabelle 2.3:** Strukturelle Daten von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  für die Elektronenkonfiguration S=2 und S=1.

[Å] bzw [°]	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N3		$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N7	
	S=2	S=1	S=2	S=1
Fe-N3	2.101	2.109	2.207	2.003
Fe-N7	2.308	2.151	2.268	2.323
Fe-Py1	2.055	1.996	2.121	2.002
Fe-Py2	2.055	1.996	2.118	2.002
Fe-O	1.626	1.632	1.624	1.629
Fe-MeCN	2.271	1.990	2.125	1.987
Py1-Fe-Py2	158.40	161.18	155.01	166.88
O-Fe-MeCN	88.40	89.23	89.17	90.07
N7-Fe-MeCN	178.18	179.09	91.56	89.99

## 2.4 Untersuchungen der elektronischen Konfigurationen der Ferryl-Komplexe mit Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie ermöglicht es unter anderem, Aussagen über den Oxidationszustand, den Spinzustand und das magnetische Verhalten der Eisenkerne zu treffen. Daher wurde für weitere Untersuchungen der Ferryl-Komplexe diese Spektroskopieart gewählt. Da bei der Mößbauerspektroskopie der Kernspin des Eisens mit  $\gamma$ -Quanten angeregt wird und nur das Isotop  $^{57}\text{Fe}$  ( $I=1/2$ ) einen Kernspin besitzt, wurden alle weiteren Experimente mit der isotopenreinen Verbindung  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})(\text{OTf})](\text{OTf})$  durchgeführt.

Alle Experimente wurden zuerst bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in einem Spektrophotometer überwacht und anschließend direkt im Probehälter, der Mößbauerkapsel, unter exakt den gleichen Bedingungen durchgeführt. Für die Generierung der Ferryl-Spezies wurden  $0.6\text{ mM}$   $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})(\text{OTf})](\text{OTf})$  in abs. MeCN unter Inertgasatmosphäre bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $1.2\text{ eq}$   $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  versetzt, in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und in einem Mößbauerspektrometer bei  $80\text{ K}$  untersucht (siehe Abbildung 2.12)



**Abbildung 2.12:** Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  in abs. MeCN bei  $80\text{ K}$ ; rot: Gesamtspektrum; grün: Simulation der intermediate-spin-Spezies ( $S=1$ ) mit  $\delta = 0.26\text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 1.40\text{ mm s}^{-1}$  (48 %); blau: Simulation einer nicht zugeordneten Spezies mit  $\delta = 0.74\text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 1.32\text{ mm s}^{-1}$  (52 %).

Bei dieser Messung werden zwei Dupletts erhalten, was bedeutet, dass zwei Eisenspezies vorliegen. Das in der Messung grün dargestellte Duplett kann mit einem Anteil von 48 % mit einer Isomeriewerschiebung von  $\delta = 0.26 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.40 \text{ mm s}^{-1}$  dem Ferryl-Komplex  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit einer Spinkonfiguration von  $S=1$  zugeordnet werden. Die zweite Spezies kann mit einem Anteil von 52 % mit einer Isomeriewerschiebung von  $\delta = 0.74 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.32 \text{ mm s}^{-1}$  möglicherweise einem  $\mu$ -Oxo-verbrückten Eisen(III)-Dimer zugeordnet werden.<sup>[73]</sup>

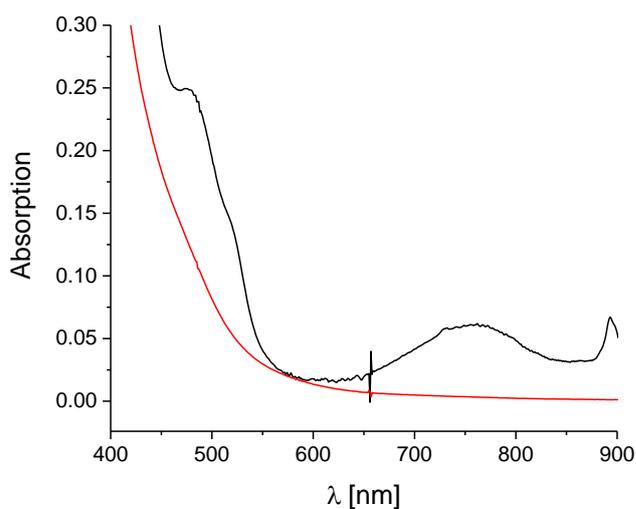
Wie zuvor diskutiert wird die Ferryl-Spezies direkt und quantitativ durch Übertragung des Sauerstoffatoms von PhIO generiert. Daher ist es zunächst unerwartet, dass im Mößbauer-Spektrum zwei Spezies gefunden werden können. Da bei der Mößbauer-Spektroskopie die Probe im gefrorenen Zustand bei 80 K gemessen wird, ist eine Vermutung, dass im Prozess des Einfrierens ein Teil der hochreaktiven Ferryl-Spezies abreagiert. Wird die Reaktionslösung mit  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  im Spektrophotometer eingefroren und danach wieder auf  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgetaut, so verschwindet die charakteristische dd-Bande bei 760 nm. Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung des Zerfalls der Ferryl-Spezies. Was jedoch den Abbau des Ferryl-Komplexes auslöst, muss noch genau untersucht werden. Eine Vermutung ist, dass im Prozess des Einfrierens Konzentrationsunterschiede auftreten und sich Agglomerate mit höherer Konzentration bilden. Diese könnten zu der Bildung von  $\mu$ -Oxo-verbrückten Eisen(III)-Dimeren führen.

In Tabelle 2.4 sind spektroskopische Daten mehrerer Ferryl-Verbindungen von tetra- und pentadentaten Liganden aufgelistet. Die ermittelten Werte von  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  sind in der gleichen Größenordnung wie die der Ferryl-Verbindung  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})]^{2+}$ .

**Tabelle 2.4:** Eigenschaften verschiedener Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen.

Komplex	Zähnigkeit	S	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\delta$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\Delta E_q$ [mm s <sup>-1</sup> ]	Ref.
[Fe <sup>IV</sup> (O)(TPA)] <sup>2+</sup>	4	1	724	0.01	0.92	[77]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(TMC)] <sup>2+</sup>	4	1	820	0.17	1.24	[78]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(Me <sub>3</sub> NTB)] <sup>2+</sup>	4	1	380, 770	0.02	1.53	[79]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(L)(MeCN)] <sup>2+</sup>	4	1	760	0.26	1.40	
[Fe <sup>IV</sup> (O)(L)(Cl)] <sup>2+</sup>	4	2		0.43	0.87	[73]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(TQA)] <sup>2+</sup>	4	2	400, 650, 900	0.24	-1.05	[80]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(TMG <sub>3</sub> tren)] <sup>2+</sup>	4	2	400, 825, 866	0.09	-0.29	[81]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(N4Py)] <sup>2+</sup>	5	1	695, 800	-0.04	0.93	[82]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(L <sup>U</sup> )] <sup>2+</sup>	5	1	730	0.015	0.68	[83]
[Fe <sup>IV</sup> (O)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	1	2		0.38	-0.33	[84]
[(TPA)Fe <sup>III</sup> (O)Fe <sup>III</sup> (TPA)(OAc)] <sup>3+</sup>	4	5/2		0.45	1.45	[85- 86]
[(L)Fe <sup>III</sup> (O)Fe <sup>III</sup> (L)] <sup>2+</sup>	4	5/2		0.74	1.32	

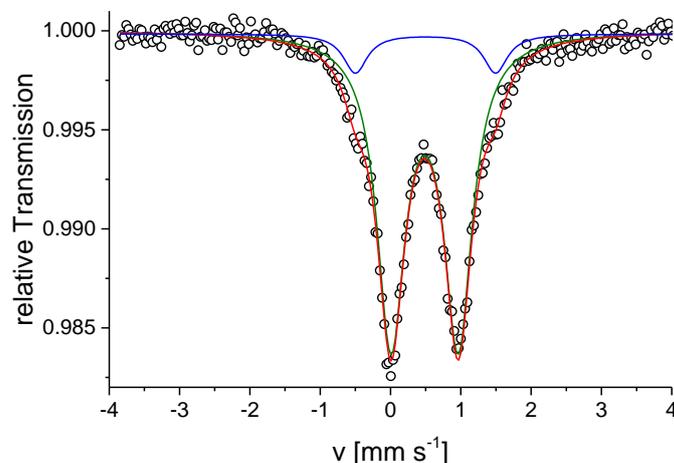
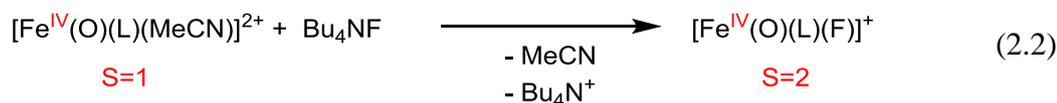
Wird zu den Komplexen [Fe<sup>IV</sup>(O)(L)(MeCN)]<sup>2+</sup> und [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(MeCN)]<sup>2+</sup> ein Flourid-, Chlorid-, oder Bromidsalz zugegeben, verschwindet im UV-Vis-NIR-Spektrum die charakteristische dd-Bande bei 760 nm (siehe Abbildung 2.13). Das Gleiche ist auch bei der Zugabe von H<sub>2</sub>O zu den Ferryl-Komplexen in MeCN zu beobachten (siehe Kapitel 5).



**Abbildung 2.13:** UV-Vis-NIR-Spektrum der Verbindungen [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(MeCN)]<sup>2+</sup> (schwarz), 0.6 mM in abs. MeCN bei -35 °C und nach Zugabe von 1.2 eq Bu<sub>4</sub>NF (rot).

Da bei Flouridsalzen (Standardpotential von F<sup>-</sup>: E<sup>0</sup>=2.87 V vs. SCE) ausgeschlossen werden kann, dass diese von Ferryl-Spezies zu Hypofluorid oxidiert werden, wurde für die weiteren Mößbauer-Experimente das Salz Bu<sub>4</sub>NF verwendet. Das Fluoridion tauscht mit dem Koliganden MeCN aus und es bildet sich beispielsweise die Verbindung [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>trio</sup>l)(F)]<sup>+</sup>. Im Vergleich zu MeCN und in Anlehnung an die spektrochemische Reihe führt ein Austausch des Liganden MeCN mit H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und F<sup>-</sup> zu einer Absenkung des d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbitals (siehe Abbildung 2.11). Es wäre möglich, dass sich der Spinzustand von intermediate-spin S=1 zu high-spin S=2 ändert.

Eine 0.6 mM Lösung der Ferryl-Verbindung [Fe<sup>IV</sup>(O)(L)(MeCN)]<sup>2+</sup> wurde in abs. MeCN unter Inertgasatmosphäre bei -35° C mit 1.2 eq Bu<sub>4</sub>NF versetzt, in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und per Mößbauerspektroskopie bei 80 K untersucht (siehe Abbildung 2.14).

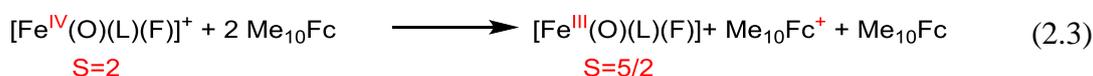


**Abbildung 2.14:** Mößbauer-Spektrum der Verbindung [Fe<sup>IV</sup>(O)(L)(F)]<sup>+</sup> in abs. MeCN bei 80 K; rot: Gesamtspektrum; grün: Simulation der high-spin-Spezies (S=2) mit  $\delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.96 \text{ mm s}^{-1}$  (90 %); blau: Simulation einer nicht zugeordneten Spezies mit  $\delta = 0.50 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 1.99 \text{ mm s}^{-1}$  (10 %).

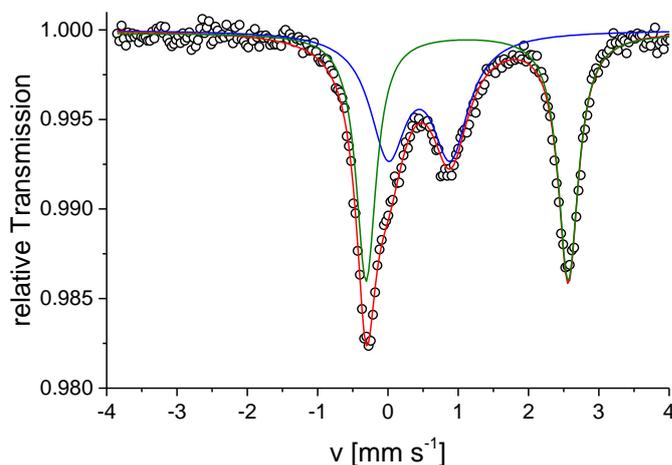
Bei dieser Messung werden zwei Dupletts erhalten. Das in der Messung grün dargestellte Duplett kann mit einem Anteil von 90 % mit einer Isometrieverschiebung von  $\delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.96 \text{ mm s}^{-1}$  dem Ferryl-Komplex [Fe<sup>IV</sup>(O)(L)(F)]<sup>+</sup> mit einer Spinkonfiguration von S=2 zugeordnet. Die zweite Spezies mit einem Anteil von 10 % mit einer Isometrieverschiebung von  $\delta = 0.50 \text{ mm s}^{-1}$

und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.99 \text{ mm s}^{-1}$  kann nicht zugeordnet werden. In einer früheren Arbeit wurde Mößbauerspektroskopisch der Komplex der high-spin Komplex  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{Cl})]^+$  bestimmt.<sup>[73]</sup> Mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.43 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.87 \text{ mm s}^{-1}$  werden ähnliche Werte erhalten.

Des Weiteren wurde der Elektronentransfer der vermuteten high-spin  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{F})]^+$ -Spezies mit  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  untersucht. Werden unter spektrophotometrischer Kontrolle 2 eq  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  zur high-spin  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{F})]^+$  Verbindung zugegeben, kann beobachtet werden, dass nur 1eq von  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  zu  $\text{Me}_{10}\text{Fc}^+$  oxidiert wird. Die Reaktion bleibt sozusagen auf der Stufe der  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})(\text{F})]^+$ -Verbindung stehen.



Für die Mößbauermessung wurden 0.6 mM der Ferryl-Verbindung  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  in abs. MeCN unter Inertgasatmosphäre bei  $-35^\circ \text{C}$  mit 1.2 eq  $\text{Bu}_4\text{NF}$  und 2 eq  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  versetzt, in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und per Mößbauerspektroskopie bei 80 K untersucht (siehe Abbildung 2.15).

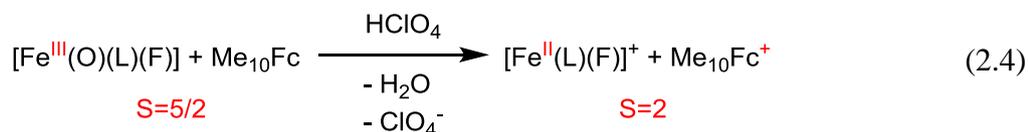


**Abbildung 2.15:** Mößbauer-Spektrum der Reaktion von  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{F})]^+$  mit 2 eq  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  in abs. MeCN bei 80 K; rot: Gesamtspektrum; grün: Simulation der high-spin-Fe(II)-Spezies ( $S=2$ ) mit  $\delta = 1.13 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 2.87 \text{ mm s}^{-1}$  (54 %); blau: Simulation einer high-spin-Fe(III)-Spezies mit  $\delta = 0.45 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.88 \text{ mm s}^{-1}$  (46 %).

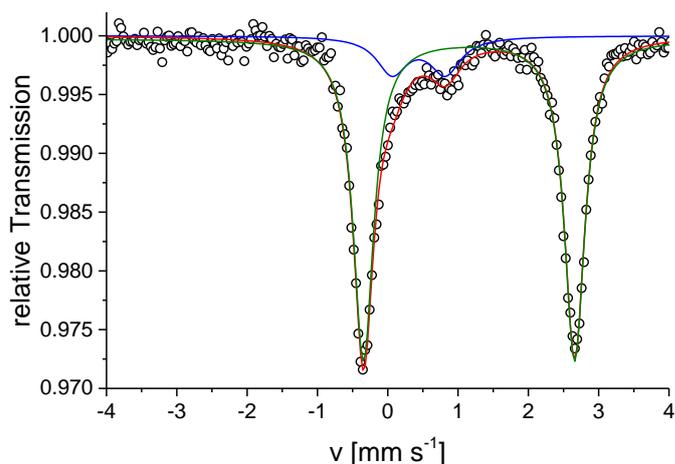
Bei dieser Messung werden zwei Dupletts erhalten. Das in der Messung grün dargestellte Duplett kann mit einem Anteil von 54 % mit einer Isomerieverschiebung von

$\delta = 1.13 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.87 \text{ mm s}^{-1}$  einer high-spin Eisen(II)-Verbindung, vermutlich  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{F})(\text{MeCN})]^+$  zugeordnet werden. Das zweite Duplett kann mit einem Anteil von 46 % mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.45 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.88 \text{ mm s}^{-1}$  einer high-spin-Fe(III)-Spezies zugeordnet werden. Die Werte der high-spin Eisen(II)-Verbindung stimmen mit den zuvor ermittelten Werten der high-spin-Spezies der Spin-Crossover-Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.14 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.89 \text{ mm s}^{-1}$  überein (siehe Abbildung 2.4). Allerdings muss beachtet werden, dass die Werte der high-spin-Fe(III)-Spezies ähnlich wie die Werte der low-spin-Spezies der Spin-Crossover-Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.52 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.74 \text{ mm s}^{-1}$  sind. Dass im Mößbauerspektrum in Abbildung 2.15 der Anteil der high-spin Eisen(II)-Verbindung so hoch, bzw. überhaupt vorhanden ist, kann vielleicht auch mit Zersetzungsprozessen der high-spin Eisen(III)-Spezies beim Einfrieren erklärt werden.

Wird zu der high-spin Eisen(III)-Verbindung  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})(\text{F})]$  1.2 eq  $\text{HClO}_4$  gegeben, so wird das verbliebene  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  zu  $\text{Me}_{10}\text{Fc}^+$  oxidiert. Dies wurde spektrophotometrisch bestätigt.



Für die Mößbauermessung wurden 0.6 mM der Ferryl-Verbindung  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  in abs. MeCN unter Inertgasatmosphäre bei  $-35^\circ \text{ C}$  zuerst mit 1.2 eq  $\text{Bu}_4\text{NF}$  und 2 eq  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  und direkt im Anschluss mit 1.2 eq  $\text{HClO}_4$  versetzt, in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und per Mößbauerspektroskopie bei 80 K untersucht (siehe Abbildung 2.16).



**Abbildung 2.16:** Mößbauer-Spektrum der Reaktion von  $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{F})]^+$  mit 2 eq  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  und anschließender Zugabe von 1.2 eq  $\text{HClO}_4$  in abs. MeCN bei 80 K; rot: Gesamtspektrum; grün: Simulation der high-spin-Fe(II)-Spezies ( $S=2$ ) mit  $\delta = 1.16 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 3.00 \text{ mm s}^{-1}$  (85 %); blau: Simulation einer high-spin-Fe(III)-Spezies mit  $\delta = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.76 \text{ mm s}^{-1}$  (15 %).

Bei dieser Messung werden zwei Dupletts erhalten. Das in der Messung grün dargestellte Duplett kann mit einem Anteil von 85 % mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.16 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 3.00 \text{ mm s}^{-1}$  einer high-spin Eisen(II)-Verbindung, vermutlich  $[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{F})(\text{MeCN})]^+$  zugeordnet werden. Das zweite Duplett kann mit einem Anteil von 15% mit Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.76 \text{ mm s}^{-1}$  einer high-spin-Fe(III)-Spezies zugeordnet werden.

Der fast komplette Abbau der high-spin-Fe(III)-Spezies zeigt, dass die Reaktion mit den spektrophotometrischen Beobachtungen übereinstimmt und ausgehend von der high-spin Eisen(IV) Verbindung über eine high-spin Eisen(III)-Spezies zu einer high-spin Eisen(II)-Verbindung abreagiert. In Tabelle 2.5 sind nochmals alle in diesem Kapitel gemessenen Mößbauer-Daten aufgelistet.

**Tabelle 2.5:** Mößbauer-Eigenschaften der untersuchten Bispidin-Eisen-Verbindungen.

Komplex	S	$\delta$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\Delta E_q$ [mm s <sup>-1</sup> ]
[Fe <sup>II</sup> (L)(MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	2	1.14	2.89
[Fe <sup>II</sup> (L)(MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	0	0.52	0.74
[Fe <sup>IV</sup> (O)(L)(MeCN)] <sup>2+</sup>	1	0.26	1.40
[Fe <sup>IV</sup> (O)(L)(Cl)] <sup>2+[73]</sup>	2	0.43	0.87
[Fe <sup>IV</sup> (O)(L)(F)] <sup>+</sup>	2	0.48	0.96
[Fe <sup>III</sup> (O)(L)(F)] <sup>+</sup>	5/2	0.45	0.88
[Fe <sup>II</sup> (L)(F)(MeCN)] <sup>+</sup>	2	1.16	3.00
[(L)Fe <sup>III</sup> (O)Fe <sup>III</sup> (L)] <sup>2+</sup>	5/2	0.74	1.32

## 2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte dargelegt werden, dass die Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  ein thermisches Spin-Crossover-Verhalten zeigen. Dieses wurde mit verschiedenen Spektroskopiearten wie UV-Vis-NIR-Spektroskopie, Evans-NMR-Messungen, SQUID-Messungen und der Mößbauerspektroskopie untersucht.

Die Ferryl-Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  wurden mit der UV-Vis-NIR-Spektroskopie, der Mößbauerspektroskopie sowie quantenchemisch mit DFT-Rechnungen untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass die Ferryl-Komplexe in MeCN im intermediate-spin Zustand als Diastereomer  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3, S=1 bzw.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3, S=1 vorliegen

Durch Zugabe von  $\text{Bu}_4\text{NF}$  zum Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  konnte eine high spin Eisen(IV)-Oxo-Spezies dargestellt werden. Diese wurde mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie charakterisiert. Der Elektronentransfer dieser Spezies konnte mit  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  untersucht werden. Hier zeigte sich, dass sich nach einer Einelektronenoxidation des Ferrocenderivats eine high-spin Eisen(III)-Spezies bildet, die nach Zugabe von Säure über einen zweiten Elektronentransfer mit  $\text{Me}_{10}\text{Fc}$  zu einer high-spin Eisen(II)-Verbindung und  $\text{Me}_{10}\text{Fc}^+$  abreagiert.

### 3 PHOTOKATALYTISCHE GENERIERUNG VON BISPIDIN-EISEN(IV)-OXO-KOMPLEXEN

#### 3.1 Kenntnisstand

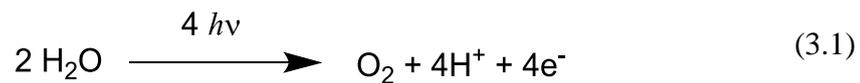
Eine der größten Herausforderungen für die Menschheit wird in den nächsten Jahrzehnten die nachhaltige Sicherung der globalen Energieversorgung sein. Die *Internationale Energieagentur* prognostiziert, dass bis 2040 der weltweite Energiebedarf um 37% steigen wird.<sup>[87]</sup> In diesem Szenario wird die Weltenergieversorgung nur zu einem Viertel aus kohlenstoffarmen Quellen bestehen, drei Viertel der Energie werden weiterhin aus fossilen Brennstoffen gewonnen.<sup>[87]</sup> Während der Energiebedarf in Europa, Nordamerika, Korea und Japan stagnieren wird, wird es zu einer steigenden Nachfrage im übrigen Teil Asiens, in Lateinamerika, dem Nahen Osten und Afrika kommen.<sup>[87]</sup>

Dies führt jetzt schon zu ständig steigenden Treibhausgasemissionen und enormer Luftverschmutzung in vielen schnell wachsenden Städten in Schwellenländern.<sup>[87]</sup> Diese Entwicklung steht im Gegensatz zu der von über 100 Ländern vereinbarten „Zwei-Grad-Grenze“ zur Abwendung der größten und weitläufigsten Auswirkungen des Klimawandels, welche das Ziel vorgibt, die Erwärmung der Erde auf höchstens 2 °C im Bezug zum vorindustriellen Zeitalter zu begrenzen.<sup>[88]</sup> Dieses ambitionierte Ziel ist jedoch nur durch die drastische Emissionsreduzierung des Treibhausgases CO<sub>2</sub>, welches bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen ausgestoßen wird, möglich.<sup>[89]</sup> Gerade durch Subventionen im Bereich der erneuerbaren Energien spielen in den letzten Jahren kohlenstoffarme Energiequellen wie beispielsweise Wind und Solarenergie eine immer größere Rolle.<sup>[87]</sup> So konnten 2013 in der Europäischen Union 20% der gesamten Stromerzeugung durch Windenergie abgedeckt werden.<sup>[87]</sup>

Allerdings betragen 2013 die Subventionen für fossile Brennstoffe weltweit 550 Milliarden USD. Dies ist mehr als das 4,5-fache der weltweiten Subventionen für erneuerbare Energien, die 2013 bei 120 Milliarden USD lagen.<sup>[87]</sup> Diese Subventionen von fossilen Brennstoffen behindern Investitionen in Energieeffizienz und in erneuerbare Energien.<sup>[87]</sup> Es liegt auf der Hand, dass eine Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission nur durch den Verzicht auf

fossile Brennstoffe möglich ist. Es ist dadurch dringend erforderlich, dass der Fokus der Forschung auf der Erschließung neuer kohlenstofffreier Energiequellen, wie beispielsweise der Nutzung von Solarenergie liegt.

Die oxygene Photosynthese nutzt Wasser als Reaktanten um Solarenergie in chemische Energie umzuwandeln.<sup>[90]</sup> Das Herzstück der Photosynthese ist das Photosystem II (PSII), ein großer Proteinkomplex welcher einen sauerstoffproduzierenden Komplex („*oxygen-evolving complex*“, OEC) beinhaltet.<sup>[91]</sup> Das PSII wiederum ist von einem Lichtsammelkomplex („*light-harvesting complex*“, LHC) umgeben, welcher Photonen absorbiert und deren Energie an das PSII abgibt.<sup>[92]</sup> Das PSII wandelt diese Photonenenergie durch Oxidation eines Chlorophyllzentrums ( $P_{680}$ ) und Reduktion eines Pheophytin-Moleküls in Redoxenergie um.<sup>[92]</sup> Die Rolle des OECs ist, mehrere Ein-Elektronen-Reduktionen von  $P_{680}^+$  und eine Vier-Elektronen-Oxidation von  $H_2O$  zu  $O_2$  zusammenzufügen.<sup>[92]</sup>



Der OEC agiert als eine Art elektrischer Speicher, der in vier aufeinander folgenden Ein-Elektronen-Oxidationen durch  $P_{680}^+$  oxidiert wird. Anschliessend wird  $H_2O$  zu  $O_2$  umgesetzt und der OEC in seine Ausgangsform reduziert.<sup>[92-93]</sup> Das katalytische Zentrum dieses OECs ist ein  $Mn_4CaO_5$ -Cluster, welcher während der Oxidation von Wasser zu Disauerstoff fünf verschiedene Oxidationsstufen, bekannt als  $S_i$ -Zustände ( $i = 0-4$ ), durchläuft.<sup>[92-97]</sup> In diesem katalytischen Zyklus beschreibt  $S_0$  den reduziertesten und  $S_4$  den oxidiertesten Zustand des OECs. Die Übergänge  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_1 \rightarrow S_2$ ,  $S_2 \rightarrow S_3$  und  $S_3 \rightarrow S_4$  stellen die photochemischen Oxidationen von  $P_{680}^+$  dar. Der Übergang  $S_4 \rightarrow S_0$  beschreibt die Vier-Elektronen-Oxidation von  $H_2O$  zu  $O_2$  bzw. die Reduktion des OECs und ist lichtunabhängig.<sup>[92-93]</sup> Dieser katalytische Zyklus wurde 1970 von Kok *et al.* postuliert und ist als Kok-Zyklus bekannt (siehe Abbildung 3.1).<sup>[93]</sup>

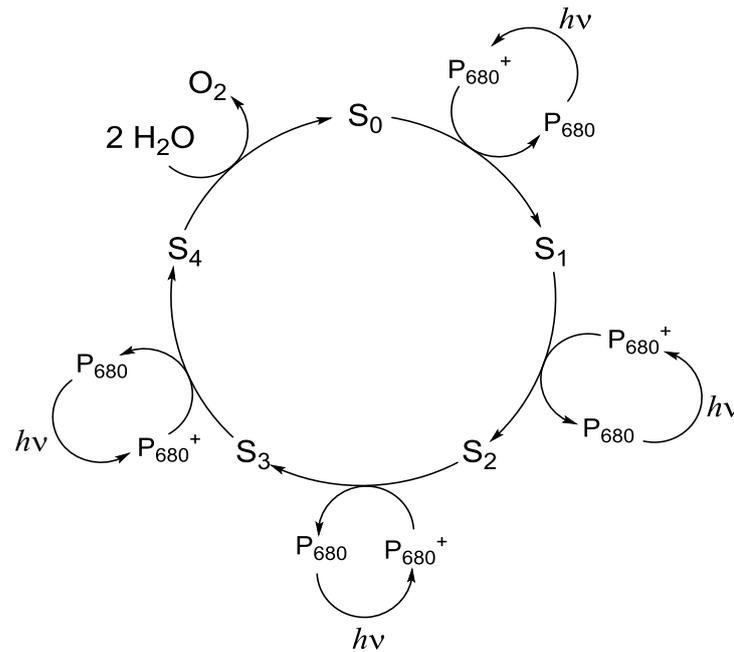
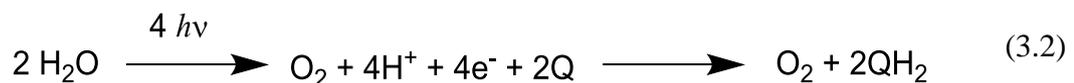


Abbildung 3.1: Kok-Zyklus, der katalytische Zyklus des OECs. In den Übergängen S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub>, S<sub>1</sub> → S<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> → S<sub>3</sub> und S<sub>3</sub> → S<sub>4</sub> wird Lichtenergie zur Oxidation von P<sub>680</sub> zu P<sub>680</sub><sup>+</sup> genutzt. P<sub>680</sub><sup>+</sup> oxidiert den Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>-Cluster des OECs. Der S<sub>4</sub> → S<sub>0</sub> Übergang ist lichtunabhängig und oxidiert H<sub>2</sub>O zu O<sub>2</sub>, der OEC wird reduziert.<sup>[92-93]</sup>

Auf Teilaspekte des katalytischen Zentrums des OECs, den Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>-Cluster, wird in Kapitel 4 mit Fokus auf der Interaktion des Ca<sup>2+</sup>-Ions mit hochvalenten Mangan-Oxo-Spezies nochmals gesondert eingegangen.

Der entstandene Sauerstoff kann in weiteren zahlreichen enzymatischen Reaktionen, wie beispielsweise durch das Monooxygenase-Enzym Cytochrome P450, welches durch Aktivierung des Disauerstoffs eine Vielzahl von metabolischen Oxidationsreaktionen katalysiert, genutzt werden.<sup>[13-14,98]</sup>

Die bei der Wasseroxidation im PSII freigesetzten Elektronen und Protonen werden in der Gesamtreaktion von Plastoquinon (Q) abgefangen, dieses wird zu Plastoquinol (QH<sub>2</sub>) reduziert und im Photosystem I verbraucht.<sup>[90]</sup>



Eine große Herausforderung besteht darin, das Herz der Photosynthese, das PSII, so effizient und robust wie möglich zu imitieren und neue „künstliche“ Photosynthesekomplexe herzustellen. Eine Schwierigkeit ist hier die Darstellung eines Komplexes, welcher sowohl die Fähigkeit besitzt, Lichtenergie zu nutzen, als auch einen

vierfachen Einelektronentransfer zu bewerkstelligen. Ein weiteres Problem ist, dass der „künstliche“ Photosynthesekomplex ein sehr hohes Oxidationspotential mitbringen muss, da die Halbreaktion von  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  bei 0.815V vs. NHE bei pH = 7 liegt.<sup>[99]</sup>

Der Ruthenium-Komplex „blue dimer“ wurde als erster photooxidierender Komplex, welcher Wasser spaltet und Disauerstoff erzeugt, gezielt synthetisiert.<sup>[100-101]</sup> Allerdings ist dieser Komplex nicht stabil und verliert schnell an Aktivität.

Eine weitere Route zur photokatalytischen Wasserspaltung schlugen Fujishima und Honda 1972 ein und entwickelten eine halbleiterbasierte Elektrode, welche allerdings nur mit hochenergetischer UV-Strahlung funktioniert.<sup>[102]</sup> Der Gruppe um Grätzel gelang es 2005, diese halbleiterbasierte Elektrode so zu beschichten, dass diese die Wasserspaltungsreaktion bei sichtbarem Licht ausführt.<sup>[103]</sup>

Wie oben am Beispiel des Monooxygenase-Enzyms Cytochrome P450 kurz erwähnt, muss der durch die Photosynthese gebildete Disauerstoff für weitere Reaktionen aktiviert werden. Interessant wäre nun anstatt Disauerstoff zu bilden, die aus der Wasseroxidation anfallenden Sauerstoffatome direkt an ein Metallzentrum zu übertragen. Dadurch könnten beispielsweise hochvalente Eisen(IV)-Oxo-Modellverbindungen erzeugt werden.

Für die Darstellung hochvalenter Eisen(IV)-Oxo-Modellverbindungen wird für gewöhnlich ein sauerstoffübertragendes Oxidationsmittel wie Isodosobenzol, *m*-Chloroperbenzoesäure oder Hydroperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{ROOH}$ ) verwendet.<sup>[78,104-107]</sup>

Wasser ist die am leichtesten zugängliche und am besten verfügbare Sauerstoffquelle auf der Erde, und so rückte diese in den letzten Jahren in den Fokus. So gelang die elektrochemische Erzeugung eines Nichthäm-Eisen(IV)-Oxo Komplexes mit Hilfe einer Bulkelektrolyse in wässrigem Acetonitril und Dichlormethan.<sup>[108]</sup> Desweiteren war es der Gruppe um Nam unter Zuhilfenahme des starken Ein-Elektronen-Oxidationsmittels Cer(IV)ammoniumnitrat und Wasser als Sauerstoffquelle möglich, einen weiteren Nichthäm-Eisen(IV)-Oxo-Komplex darzustellen.<sup>[109]</sup> Für die beschriebenen Reaktionen sind starke Oxidationsmittel als „Energiequelle“ zur Oxidation von Wasser vonnöten. Diese könnten durch eine saubere und verfügbare Energiequelle wie sichtbares Licht ersetzt werden.

Die photokatalytische Generierung von hochvalenten Häm-Fe(IV)-Oxo-Verbindungen mit Wasser als Sauerstoffquelle wurde in den letzten Jahren an Porphyrin-Systemen wie Cytochrom P450, der Meerrettich-Peroxidase sowie der Microperoxidase-8 untersucht.<sup>[110-112]</sup>

2011 gelang es schließlich der Gruppe um Fukuzumi, photokatalytisch mit  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Photosensibilisator einen Nichtthäm-Eisen(IV)-Oxo-Komplex darzustellen.<sup>[113]</sup>

### 3.2 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Photosensibilisator

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  bietet eine einzigartige Kombination aus chemischer Stabilität, Redoxverhalten, der Reaktivität des angeregten Zustandes sowie dessen Lebensdauer. Diese Eigenschaften machen ihn besonders interessant für photoinduzierte Redox- und Elektronentransferprozesse.<sup>[114]</sup>

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  wurde von Crosby *et al.* bereits Ende der 1960er Jahre spektroskopisch charakterisiert und die auftretende rote Lumineszenz dem niedrigsten angeregten Metall-Ligand-Charge-Transfer-Triplett-Übergang ( $^3\text{MLCT}$ ) zugeordnet.<sup>[115-116]</sup> Der energetisch höherliegende Metall-Ligand-Charge-Transfer-Singulett-Übergang ( $^1\text{MLCT}$ ) ist spin-erlaubt, während der energetisch niedriger liegende  $^3\text{MLCT}$ -Übergang spin-verboden ist. Dies ist in einem Jablonski-Diagramm in Abbildung 3.2 dargestellt.

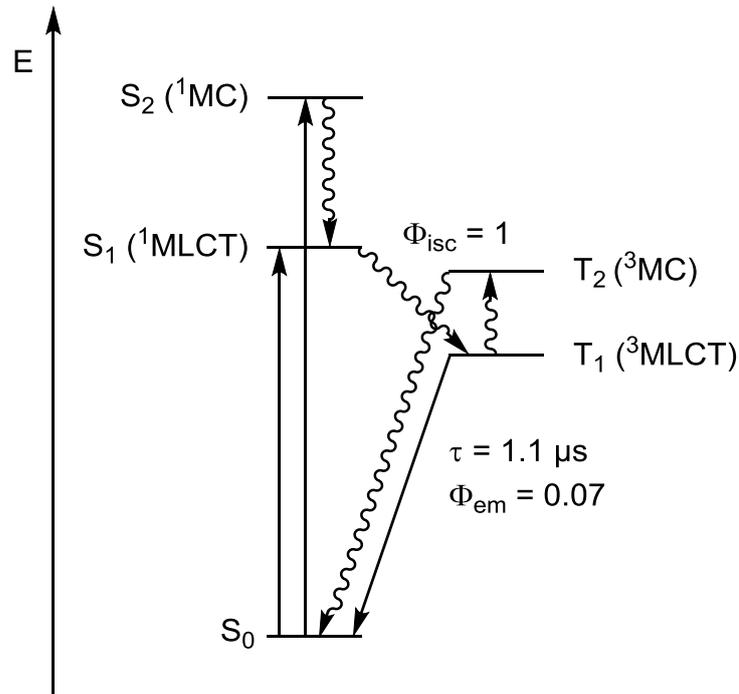
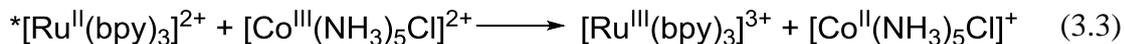


Abbildung 3.2: Jablonski-Diagramm von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  bei 298 K in entgastem Acetonitril.

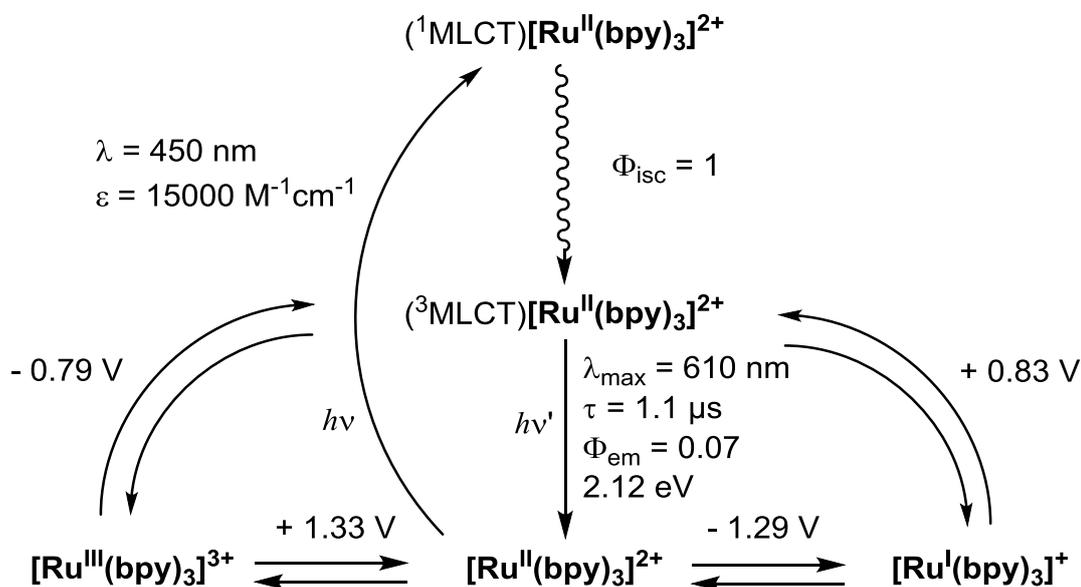
1972 wiederum entdeckten Gafney und Adamson, dass der  $^3\text{MLCT}$ -angeregte Übergang von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  sich mit  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  mittels eines reduktiven Elektronentransfers quenchen lässt.<sup>[117]</sup>



Diese Entdeckung führte dazu, dass mehrere Arbeitsgruppen sich für  $*[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Reaktanten zu interessieren begannen und seine Photoredox- und Elektronen-Transfer-Eigenschaften erforschten.<sup>[118-121]</sup> Diese Photoredox-Eigenschaften führten kurze Zeit später zu ersten Überlegungen, dass  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  sich als Photokatalysator für Wasserspaltungsreaktionen eignen könnte.<sup>[122]</sup>

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ist sowohl thermodynamisch stabil wie auch kinetisch inert und je nach gewähltem Gegenion in verschiedenen Lösungsmittel wie Methylenchlorid oder Wasser löslich.<sup>[123]</sup>  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  besitzt eine intensive MLCT-Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ . Die Halbwertszeit des tiefsten angeregten  $^3\text{MLCT}$ -Übergang ist ausreichend um mit anderen gelösten Molekülen, selbst bei geringen Konzentrationen, eine Reaktion einzugehen ( $1.1 \mu\text{s}$  in entgastem Acetonitril bei 298 K).<sup>[114]</sup> Einzigartig ist hier,

dass dieser tiefste angeregte  $^3\text{MLCT}$ -Übergang in der Lage ist, sowohl als Energie- und Elektronen-Donor als auch als Elektronen-Akzeptor zu fungieren (siehe Abbildung 3.3).



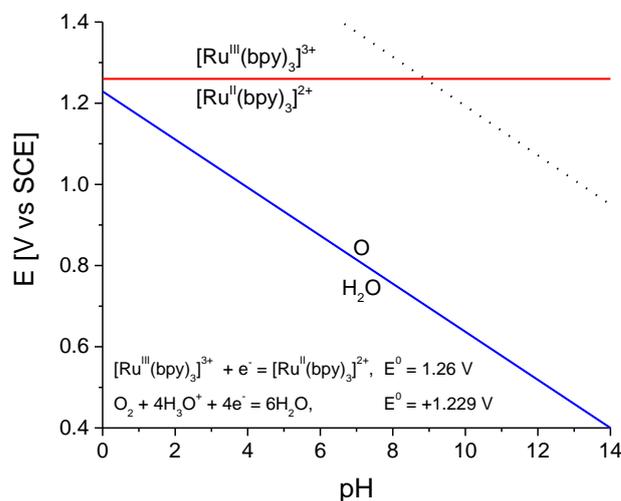
**Abbildung 3.3:** Elektronische Eigenschaften von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in entgastem Acetonitril bei 298 K gegen SCE. Die verfügbare Energie des  $^3\text{MLCT}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Übergang für Energie-Transferprozesse beträgt  $2.12 \text{ eV}$ . Die Reduktions- und Oxidationspotentiale betragen  $+0.83 \text{ V}$  bzw.  $-0.79 \text{ V}$  vs. SCE.<sup>[114]</sup>

### 3.3 Photokatalytische Darstellung von Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen

Wie oben angeführt, gelang es Fukuzumi *et al.* 2011 photokatalytisch mit  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Photosensibilisator einen Eisen(IV)-Oxo-Komplex mit dem pentadentaten Liganden N4Py darzustellen.<sup>[113]</sup> Darauf folgend war es weiteren Gruppen möglich, Eisen(IV)-Oxo-Komplexe mit pentadentaten, nicht aber mit tetradentaten Liganden zu erzeugen.<sup>[124-125]</sup> Ziel dieser Studie war es, sowohl Eisen(IV)-Oxo-Bispidin-Komplexe der tetra- als auch pentadentate Bispidinliganden photokatalytisch mit Wasser als Sauerstoffquelle zu generieren.

Eine Limitierung bei der Benutzung von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Photosensibilisator ist die Tatsache, dass  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  nur unter aciden Bedingungen bei einem  $\text{pH} < \sim 4$  stabil ist, bei höheren  $\text{pH}$ -Werten zerfällt, bzw. das Wasser, welches eigentlich als Sauerstoffquelle für die Erzeugung von Eisen(IV)-Oxo-Komplexen dient, zu Disauerstoff oxidiert wird.<sup>[126-128]</sup> Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Wasseroxidation  $\text{pH}$ -abhängig ist. D.h. Wasser ist umso schwieriger zu oxidieren, je niedriger der  $\text{pH}$ -Wert ist, da das Redox-

Potential positiver wird.<sup>[127]</sup> Bei einem pH-Wert von 9 wiederum schneidet die Redox-Stabilitätslinie von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  die Grenze der kinetischen Metastabilität von Wasser und die Wasseroxidationsreaktion wird mit steigendem pH-Wert signifikant langsamer (siehe Abbildung 3.4).<sup>[127]</sup>



**Abbildung 3.4:** Pourbaix Diagramm für  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  in wässriger Lösung. Der Plot zeigt die pH-Abhängigkeit des Redox-Potentials von  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}$  (blau). Das Redoxpaar  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  (rot) ist pH unabhängig. Die gestrichelte Linie zeigt die Grenze der kinetischen Metastabilität von für die Oxidation von Wasser.<sup>[127]</sup>

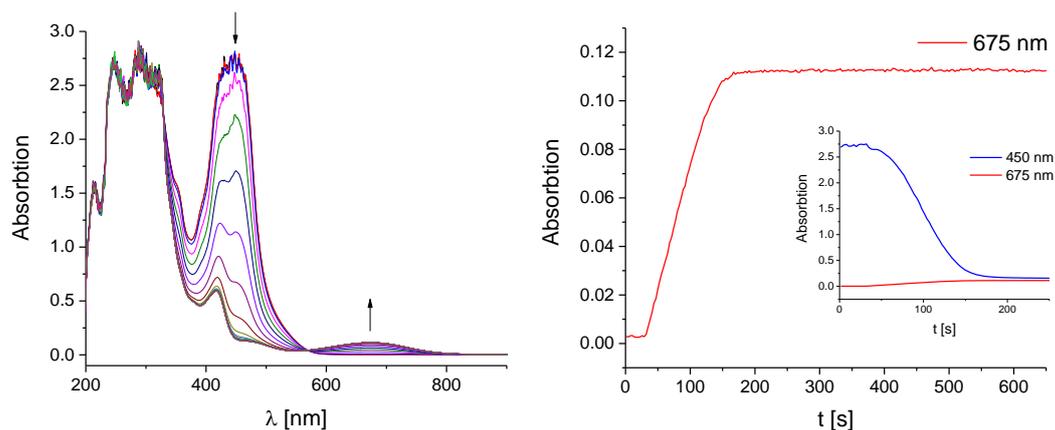
Daher wird in der Regel  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  in Kombination mit einem schwachen und günstigen Ein-Elektronen-Oxidationsmittel wie  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  oder Peroxodisulfat, welches als oxidativer Quencher des  $^3\text{MLCT}$ -angeregten Zustands von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  fungiert, sowie  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und sichtbarem Licht *in situ* in einer Pufferlösung dargestellt.<sup>[113,124-125]</sup> In einer entgasten Acetatpufferlösung/Acetonitril-Mischung [3:1 (v/v), pH 5.0], welche 0.2 mM  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , 2 mM  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und 0.5 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})]^{2+}$  beinhaltet, konnte nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$  photokatalytisch dargestellt werden.<sup>[113]</sup> Unter diesen Bedingungen war es in Vorversuchen auch möglich  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  darzustellen (siehe Anhang A).

Wie eingehend in Kapitel 2 erläutert liegen die Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden in Wasser in der Spinkonfiguration  $S=2$  vor und zeigen im Gegensatz zur  $S=1$  Konfiguration keine charakteristischen  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-Oxo}$ -Banden bei 760nm. Des Weiteren sind die hochreaktiven Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit der Spinkonfiguration  $S=1$  nur bei  $-40^\circ\text{C}$  in Acetonitril über längere Zeit stabil. Da jedoch die photokatalytische Bildung der Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen sowohl spektrophotometrisch als auch bei niedrigen Temperaturen untersucht werden sollten,

wurden die Reaktionsbedingungen dahingehend optimiert. Zum einen wurde als Lösungsmittel Acetonitril gewählt, da dieses als Koligand bei den tetradentaten Bispidin-Eisen-Komplexen fungiert und zum anderen einen Gefrierpunkt von  $-45^{\circ}\text{C}$  aufweist. Die Wahl des zusätzlichen Oxidationsmittels fiel zunächst auf das sehr günstige und vor allem schwermetallfreie und umweltverträgliche Peroxodisulfatsalz. Das eingesetzte *tert*-Buthylperoxodisulfat, welches in Acetonitril sehr gut löslich ist, zeigte allerdings eine Reaktion mit den Bispidin-Eisen(II)-Komplexen und es bildete sich ein brauner Niederschlag.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  wiederum ist nicht in Acetonitril löslich und musste mittels einer Substitution der  $\text{Cl}^-$ -Liganden/Gegenionen in eine in Acetonitril lösliche Form überführt werden. Hierfür wurde das nicht koordinierende Gegenion  $^-\text{OTf}$  gewählt, da dieses schon als Gegenion bei den Bispidin-Eisen-Komplexen eingesetzt wird und dessen Salze eine gute Löslichkeit in Acetonitril aufweisen.

Hierfür wurde  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in einer Mischung aus Wasser und Acetonitril [1:3] gelöst und im Dunklen mit 3 eq Silbertriflat versetzt. Das ausgefallene Silberchlorid wurde abgetrennt und die Lösungsmittelmischung im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert und als Produkt wurde  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  erhalten.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  weist mit  $E_{\text{red}}(\text{Co}^{\text{III/II}}) = -0.490 \text{ V vs. SCE}$  im Vergleich zu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  mit  $E_{\text{red}}(\text{Co}^{\text{III/II}}) = 0.280 \text{ V vs. SCE}$  ein weitaus negatives Reduktionspotential auf. Jedoch kann  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  wie in Abbildung 3.3 gezeigt noch von  $^3\text{MLCT}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  reduziert werden und eignet sie dadurch als schwaches Oxidationsmittel zur Erzeugung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ .<sup>[117]</sup>

Eine weitere Herausforderung stellte die photokatalytische Erzeugung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  in Acetonitril dar, da sich in einer Lösung von 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN unter Einstrahlung von sichtbarem Licht der Wellenlänge 450 nm keine Reaktion zeigte. Erst durch Zugabe von 10eq (6.4  $\mu\text{mol}$ ) Perchlorsäure konnte die Spezies  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  stabil gebildet werden. Abbildung 3.5 zeigt das Gesamt-UV-Vis-NIR-Spektrum der Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  unter den beschriebenen Bedingungen. Bei Einstrahlung von sichtbarem Licht der Wellenlänge 450 nm nimmt die charakteristische Bande von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  bei 450 nm ab und es bildet sich, unter Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 569 nm, die zugehörige Bande von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  bei 675 nm.



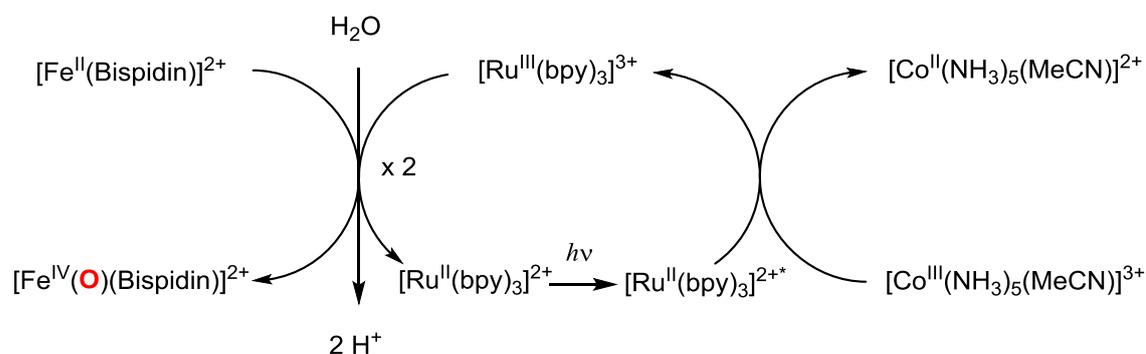
**Abbildung 3.5:** Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  bei Einstrahlung von Licht mit 450 nm. Links: UV-Vis-NIR Spektrum mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , 6,4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  und 6,4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$  in 3,2 ml Acetonitril bei Irradiation mit 450 nm. Rechts: zeitlicher Verlauf der Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ .

Des Weiteren wurde die Auswirkung der Perchlorsäure auf die Bildung und Stabilität der Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetradentaten und pentadentaten Bispidinliganden untersucht. Dafür wurden stellvertretend für die tetra- und pentadentaten Bispidin-Komplexe 1,6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  und 1,6  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{O}})(\text{MeCN})]^{2+}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in Acetonitril (Gesamtvolumen 3,2 ml) vorgelegt und mit 1,2 eq (1,92  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  versetzt. Nach der Bildung der Eisen(IV)-Spezies wurden 6,4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$  zugegeben und die Stabilität im Vergleich ohne die Zugabe von  $\text{HClO}_4$  spektrophotometrisch verglichen. Zum anderen wurden unter den beschriebenen Bedingungen 6,4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$  und 1,6  $\mu\text{mol}$  Komplex vorgelegt und mit 1,2 eq (1,92  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  oxidiert. In beiden Fällen hatte die Perchlorsäure in dieser Konzentration keine Auswirkung auf die Bildung bzw. Stabilität der Eisen(IV)-Oxo-Spezies. Zum Vergleich soll hier erwähnt werden, dass in einer früheren Arbeit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  mit Trifluormethansulfonsäure titriert wurde. Hier wurde festgestellt, dass ab Zugabe von 60 eq Trifluormethansulfonsäure die Eisen(IV)-Oxo-Spezies innerhalb von 20 min bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  zerfällt.<sup>[74]</sup>

Eine weitere Problematik stellt die schon zuvor beschriebene Tatsache, dass die Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden in Wasser in der Spinkonfiguration  $S=2$  vorliegen und somit Wasser als Lösungsmittel nicht benutzt werden konnte, da aber in dieser Studie Wasser als Sauerstoffquelle genutzt werden sollte, muss dieses anderweitig zugefügt werden. Der Versuch,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  in einer Acetonitril-Lösung, die 1% Wasser beinhaltetete, mit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  zu oxidieren, scheiterte, da keine charakteristische Eisen-Oxo-Bande bei 765 nm erhalten werden konnte. Da allerdings die eingesetzte

Perchlorsäure 70%ig in wässriger Lösung vorlag, beinhaltet die Reaktionslösung mit einem Gesamtvolumen von 3,2 ml 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$  und 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Somit liegt genügend Wasser als Sauerstoffquelle zur Bildung von Eisen(IV)-Oxo-Komplexen vor, jedoch zu wenig, um eine konzentrationsabhängige Gleichgewichtsreaktion den Koliganden MeCN mit  $\text{H}_2\text{O}$  auszutauschen.

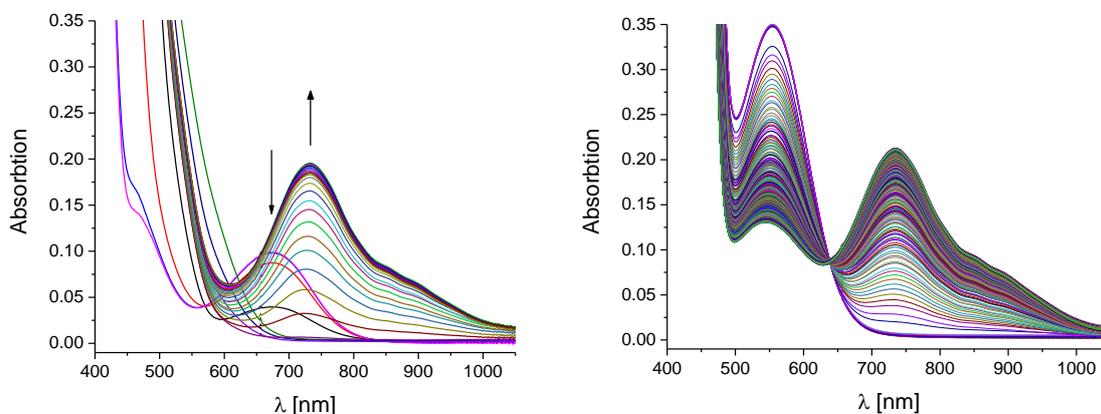
Unter Berücksichtigung aller oben genannten Kriterien ergaben sich die folgenden Reaktionsbedingungen: Alle Reaktionen wurden in absolutem und entgastem Acetonitril unter Vorlage von 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$  und 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Die Zugabemenge und der Zugabezeitpunkt der Bispidin-Eisen-Komplexe wie auch die Temperatur wurden variiert und werden gesondert angegeben. Das Gesamtvolumen aller Reaktionen ist 3.2 ml.



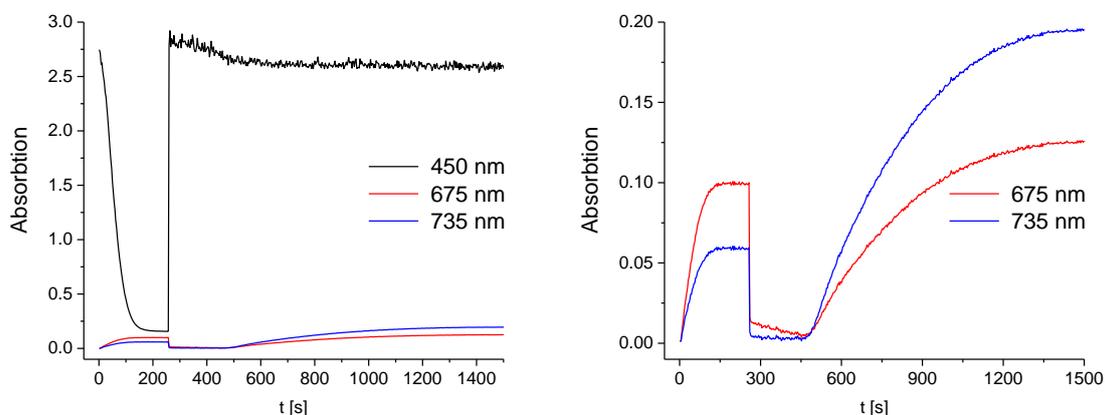
**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der photokatalytischen Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bispidin})]^{2+}$ -Komplexen.

Unter den eben genannten Bedingungen konnte  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  photokatalytisch hergestellt werden. Hierfür wurde zuerst die vorgelegte Reaktionslösung bei 298 K in einer Küvette mit Licht der Wellenlänge 450 nm bestrahlt und währenddessen spektrophotometrisch überwacht. Nachdem die Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  nach 260 s abgeschlossen war, wurden 1.92  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  zugespritzt, welches  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  zu  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  sofort unter Ausbildung einer vermeintlichen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies reduzierte. Nach weiteren 240 s bildete sich die charakteristische, zu  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  gehörende Bande bei 735 nm. Zum direkten Vergleich wurde 1.92  $\mu\text{mol}$  der gleichen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$ -Lösung bei 298 K mit 1.2eq (2.3  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  versetzt und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  zu  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  oxidiert. In beiden Fällen konnte  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  ( $\epsilon_{735\text{nm}} = 325 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) quantitativ hergestellt werden. Somit ist es möglich  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mittels Photokatalyse unter den gewählten Bedingungen quantitativ dazustellen (siehe Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8). Erwähnenswert ist, dass unter diesen Bedingungen nach Beendigung der

Oxidationsreaktion zu  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  keine weitere Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  unter Ausbildung einer Bande bei 675 nm beobachtet werden konnte.



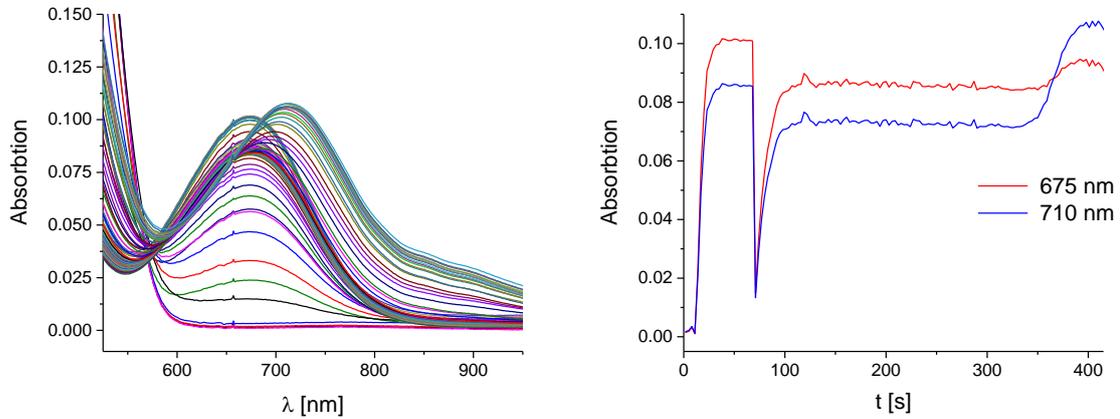
**Abbildung 3.7:** Links: photokatalytische Darstellung von  $1.92 \mu\text{mol } [\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mit  $640 \text{ nmol } [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $6.4 \mu\text{mol HClO}_4$ ,  $15.4 \mu\text{mol H}_2\text{O}$ ,  $6.4 \mu\text{mol } [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in  $3.2 \text{ ml abs. MeCN}$  bei  $298 \text{ K}$  und Bestrahlung mit  $450 \text{ nm}$ ; Rechts: Vergleichsspektrum: Erzeugung von  $1.92 \mu\text{mol } \text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mit  $1.2 \text{ eq PhI}(\text{OAc})_2$  in  $3.2 \text{ ml abs. MeCN}$  bei  $298 \text{ K}$ .



**Abbildung 3.8:** Links: Die Absorption als Funktion der Zeit für die photokatalytische Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  und anschließender Zugabe von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})](\text{OTf})_2$  nach  $260 \text{ s}$ . Ab  $500 \text{ s}$  Bildung der  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ -Spezies. Rechts: vergrößerter Ausschnitt der Abbildung links zur besseren Anschauung.

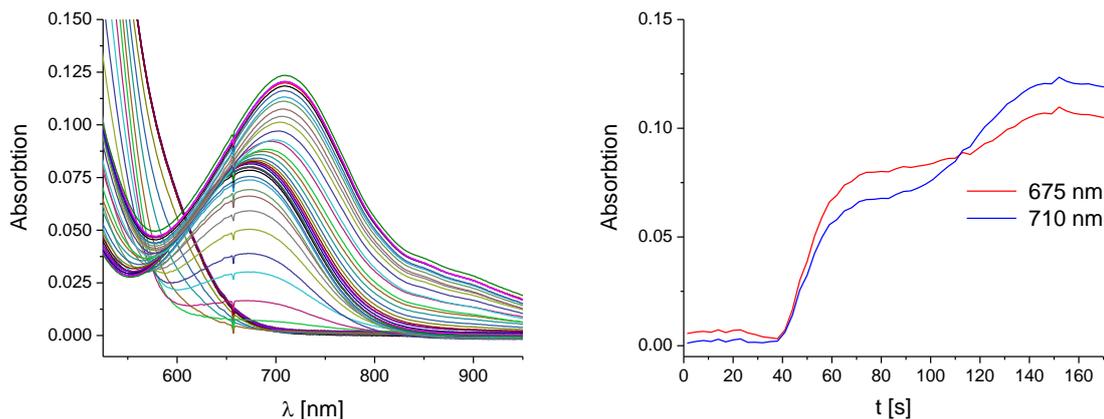
Wird allerdings die Konzentration des  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexes von  $0.6 \text{ mM}$  auf  $0.2 \text{ mM}$  bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen reduziert, so konnte keine Bande bei  $735 \text{ nm}$  erhalten werden und es kommt zu einer Verschiebung der Bande zu  $710 \text{ nm}$ . Hier handelt es sich allerdings nicht um eine neue Spezies, sondern um eine Mischbande bestehend aus der zu  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  gehörige Bande bei  $675 \text{ nm}$  und der Eisen(IV)-Oxo-Spezies ( $735 \text{ nm}$ ). Wird erst nach Bildung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies die  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$ -Lösung zugespritzt, kommt es zur sofortigen Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{U}})]^{3+}$ .

Bei weiterer Bestrahlung bildet sich erneut  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  unter Ausbildung der Bande bei 675 nm. Nach weiteren 200 s kommt es zur Ausbildung der Mischbande und deren Verschiebung zu höheren Wellenlängen (siehe Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9:** Links: Photokatalytische Darstellung von 640nmol  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mit 640nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Zugabe von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  erfolgte nach Erzeugung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Reaktion

Wird  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  direkt vorgelegt, entsteht auch hier zuerst die  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Spezies, deren Bande sich bei 675 nm nach Verzögerung von ca. 30 sec durch Generierung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  zu höheren Wellenlängen unter Ausbildung der Mischbande bei 710 nm verschiebt (siehe Abbildung 3.10).

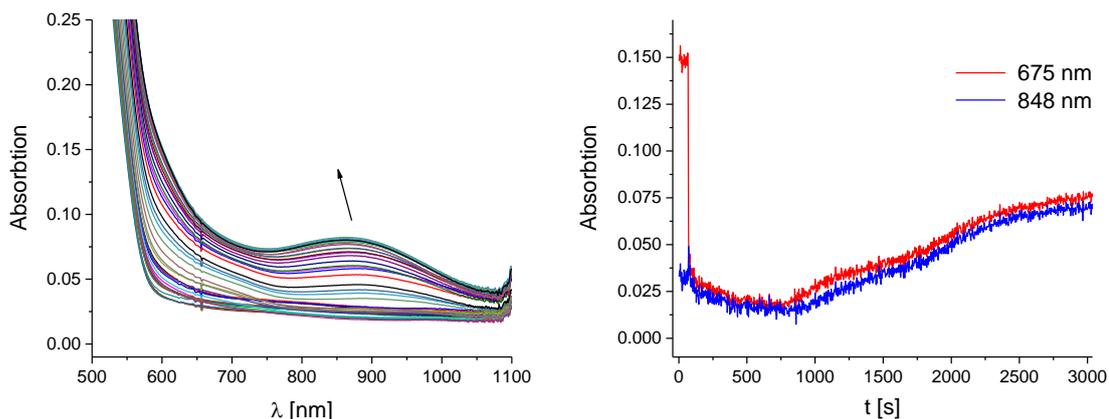


**Abbildung 3.10:** Links: Photokatalytische Darstellung von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Die Zugabe von 640  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  erfolgte vor der Bestrahlung mit 450 nm. Rechts: zeitlicher Verlauf der Reaktion.

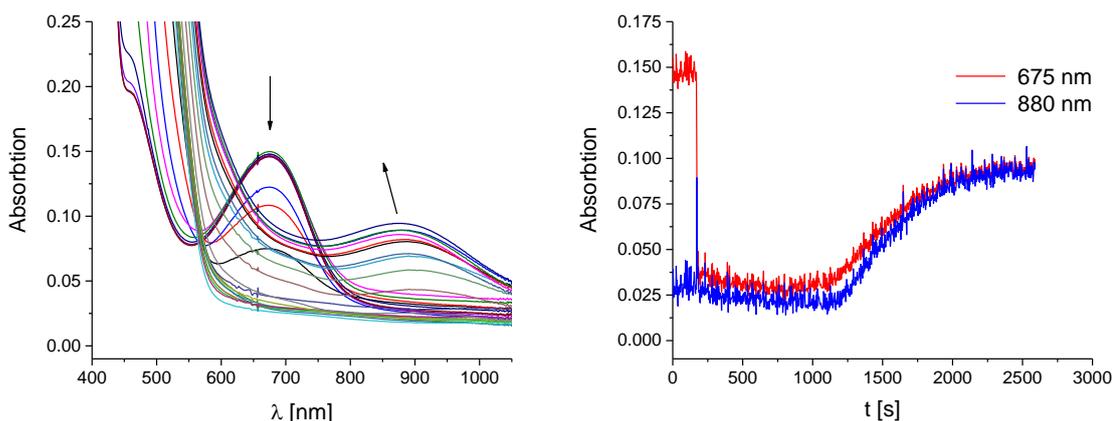
Sowohl bei der in Abbildung 3.9 als auch in Abbildung 3.10 gezeigten photokatalytischen Darstellung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  wurde die Ausbeute der Oxo-Spezies nicht ermittelt, da durch die Vermischung der Banden dies erschwert wurde.

Die eben besprochenen photokatalytischen Darstellungen von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  sollen auch stellvertretend für die Eisen-Komplexe der pentadentaten Bispidine  $\text{L}^{\text{O}}$  und  $\text{L}^{\text{O-Me}}$  stehen, deren photokatalytische Bildung der Oxo-Spezies analog gelang (siehe Anhang A). Zusätzlich wurden alle so erzeugten Eisen(IV)-Oxo-Spezies der pentadentaten Bispidinliganden mit Benzylalkohol versetzt und dessen Oxidation zu Benzaldehyd qualitativ mittels GCMS-Messungen bestätigt.

Des Weiteren wurde die photokatalytische Erzeugung von Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen der tetradentaten Bispidinliganden  $\text{L}$  und  $\text{L}^{\text{triol}}$  untersucht. Da wie in Kapitel 2 erläutert, diese nur bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  über längere Zeit stabil erzeugt werden können, werden die im Folgenden dargelegten Experimente, wenn nicht anders angegeben, bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies wurde wie zuvor unter Vorlage von  $640\text{ nmol } [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $6.4\text{ }\mu\text{mol HClO}_4$ ,  $15.4\text{ }\mu\text{mol H}_2\text{O}$ ,  $6.4\text{ }\mu\text{mol } [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in abs. MeCN unter Einstrahlung von  $450\text{ nm}$  dargestellt. Nach Beendigung der Bildung von  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies, welche bei  $238\text{ K}$  ca  $1000\text{ s}$  dauerte, wurde unter weiterer Einstrahlung bei  $450\text{ nm}$   $1.92\text{ }\mu\text{mol } [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]^{2+}$  zugegeben (Gesamtvolumen  $3.2\text{ ml}$ ). Die erwartete, für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  typische Bande bei  $760\text{ nm}$  konnte unter diesen Bedingungen nicht generiert werden, allerdings bildete sich sehr langsam über einem Zeitraum von  $50\text{ min}$  eine breite Bande bei  $850 - 900\text{ nm}$  aus. Diese Bande erfährt während ihrer Generierung eine Verschiebung von zuerst  $900\text{ nm}$  nach  $850\text{ nm}$  (siehe Abbildung 3.11). Unter den gleichen Bedingungen wurde ein Experiment für  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]^{2+}$  durchgeführt. Auch hier konnte keine für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  typische Bande bei  $765\text{ nm}$  beobachtet werden. Es bildete sich über einen Zeitraum von  $40\text{ min}$  eine Bande bei  $880 - 900\text{ nm}$ . Auch diese Bande erfährt bei ihrer Generierung eine Verschiebung zu höheren Energien von  $900\text{ nm}$  zu  $880\text{ nm}$  (siehe Abbildung 3.12).



**Abbildung 3.11:** Links: Photokatalytische Reaktion von  $1.92 \mu\text{mol} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  mit  $640 \text{ nmol} [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $6.4 \mu\text{mol} \text{HClO}_4$ ,  $15.4 \mu\text{mol} \text{H}_2\text{O}$ ,  $6.4 \mu\text{mol} [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in  $3.2 \text{ ml abs. MeCN}$  bei  $238 \text{ K}$  und Bestrahlung bei  $450 \text{ nm}$ . Zugabe von  $1.92 \mu\text{mol} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  erfolgte nach Erzeugung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies. (Die  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies ist nicht dargestellt). Rechts: zeitlicher Verlauf der Reaktion; die Generierung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies dauerte unter diesen Bedingungen ca.  $1000 \text{ s}$  (nicht dargestellt).

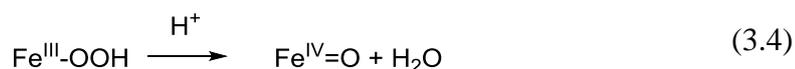


**Abbildung 3.12:** Links: Photokatalytische Reaktion von  $1.92 \mu\text{mol} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  mit  $640 \text{ nmol} [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $6.4 \mu\text{mol} \text{HClO}_4$ ,  $15.4 \mu\text{mol} \text{H}_2\text{O}$ ,  $6.4 \mu\text{mol} [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in  $3.2 \text{ ml abs. MeCN}$  bei  $238 \text{ K}$  und Bestrahlung bei  $450 \text{ nm}$ . Zugabe von  $1.92 \mu\text{mol} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  erfolgte nach Erzeugung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies; Rechts: Zeitlicher Verlauf der Reaktion; die Generierung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies dauerte unter diesen Bedingungen ca.  $1000 \text{ s}$  (nicht dargestellt).

Die Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{O}})(\text{X})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{X})]^{2+}$  bilden mit einem Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine Spezies, die im UV-Vis-NIR-Spektrum eine breite Bande bei  $780 \text{ nm}$  bzw.  $800 \text{ nm}$  aufweisen:

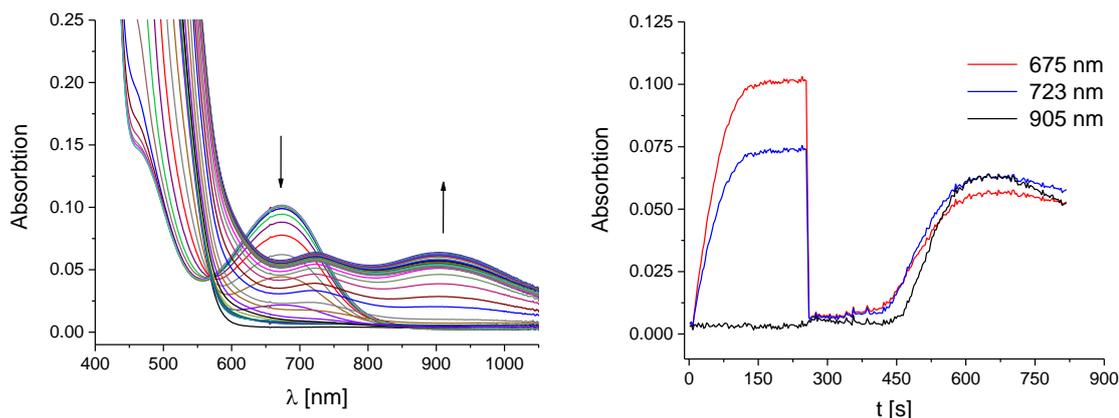
Wird der  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{O}})(\text{X})]^{2+}$ -Komplex bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  in Methanol mit  $100 \text{ eq} \text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, so bildet sich eine Bande bei  $780 \text{ nm}$ , welche der Peroxo-Eisen(III)-Spezies  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OO})(\text{L}^{\text{O}})]^+$ ,  $S=5/2$  zugeordnet werden kann.<sup>[49]</sup> Bei den Reaktionen von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]$  mit  $20 \text{ eq} \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $20 \text{ eq} \text{CAN}$  oder  $4 \text{ eq} \text{SPhIO}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich jeweils eine breite Bande bei  $800 \text{ nm}$  aus, welche nicht charakterisiert werden konnte. Eine mögliche Zuordnung ist die

Spezies  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\text{L})]^{2+}$ .<sup>[27]</sup> Dass sich bei den oben gezeigten photokatalytischen Reaktionen eine Peroxo-Eisen(III)-Spezies bildet, liegt nicht nahe. Unter den gegebenen sauren Bedingungen würde die Peroxo-Eisen(III)-Spezies wahrscheinlich zur Hydroperoxo-Spezies protoniert werden. Diese ist für  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  charakterisiert und weist eine Absorptionsbande bei 561 nm auf.<sup>[49]</sup> Des Weiteren ist eine weitere Protonierung der Hydroperoxo-Spezies möglich, was wahrscheinlich zu einer homolytischen Spaltung der O-O-Bindung, unter Bildung von Eisen-Oxo und  $\text{H}_2\text{O}$ , führen würde.



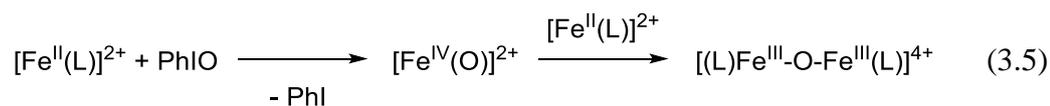
Eine weitere mögliche Interpretation ist, dass die gebildete Eisen(IV)-Oxo-Spezies als  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  bzw.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  vorliegt. Diese besitzen, wie in Kapitel 2 gezeigt, einen Spinzustand von  $S=2$  und sollten im Vergleich zu den Eisen(IV)-Oxo-Komplexen mit Spinzustand  $S=1$  ein anderes Absorptionsverhalten aufweisen. Dagegen spricht, dass es möglich ist, in einer mit 2 mM  $\text{HClO}_4$  mit 4.8 mM  $\text{H}_2\text{O}$  versetzten Acetonitril-Lösung mit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  als Oxidationsmittel sowohl  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  bzw.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit den charakteristischen Banden bei 760 nm bzw. 765 nm zu erzeugen.

Wird die photokatalytische Reaktion mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]$  bei 25 °C durchgeführt, kann die Bildung einer zusätzlichen Bande bei 723 nm zusätzlich zu der Bande um 900 nm beobachtet werden. Es ist wahrscheinlich, dass es sich hier um zwei verschiedene Spezies handelt, da die Generierungen der Banden bei 723 nm und 903 nm unterschiedlich schnell erfolgen (siehe Abbildung 3.13).



**Abbildung 3.13:** Links: Photokatalytische Reaktion von 1.92  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Zugabe von 1.92  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  erfolgte nach Erzeugung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies. Rechts: zeitlicher Verlauf der Reaktion.

Wird bei der Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})]^{2+}$  mit dem Oxidationsmittel  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  bei 233.15 K die Konzentration des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Precursorkomplexes von 1mM überschritten, kann eine Verschiebung der charakteristischen Eisen(IV)-Oxo-Bande bei 760 nm bzw. 765 nm zu kleineren Wellenlängen bis 720 nm beobachtet werden. Die Bande bei 720 nm wird bei der Reaktion von 10 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]$  mit 1.6 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  erhalten und konnte durch ESI-MS Messung einem oxoverbrückten Dieisen(III)-Komplex zugeordnet werden ( $m/z$  354.419,  $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OAc})]^{3+}$ ). Dies wurde zusätzlich durch Mößbauer-Spektroskopie bestätigt.<sup>[73]</sup> Des Weiteren wird eine Verschiebung der Bande von 760 nm bzw. 765 nm Bande zu höheren Energien beobachtet, wenn die Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  im abs. Acetonitril zu gering sind, da das in Acetonitril lösliche  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{PhIO}$  reagiert, welches wiederum die Eisen(II)-Precursorkomplexe zu ihren korrespondieren Eisen(IV)-Oxo-Spezies oxidiert. Hier ist die Reaktion von  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  zu  $\text{PhIO}$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies und die oben genannten Bedingungen legen eine Synproportionierung von Eisen(IV)-Oxo und Eisen(II) nahe.



Es scheint möglich, dass sich bei der photokatalytischen Reaktion mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  bei 25 °C zusätzlich zu der nicht charakterisierten Spezies bei 900 nm eben dieser  $\mu$ -Oxo- Dieisen(III)-Komplex ausbildet.

Eine weitere, wenn auch sehr unwahrscheinliche und nur der Vollständigkeit halber diskutierte Möglichkeit ist, dass sich ein  $\mu$ -1,2-Peroxo-Dimer bildet. In der Literatur wurden solche  $\mu$ -1,2-Peroxo-Dimere bereits beschrieben. Allerdings weist keiner dieser  $\mu$ -1,2-Peroxo-Dimere ein Absorptionsspektrum bei Wellenlängen zwischen 800 nm und 900 nm auf.<sup>[129-131]</sup>

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Eisen(IV)-Oxo-Spezies der pentadentaten Bispidinliganden  $L^U$ ,  $L^O$  und  $L^O$ -Me photokatalytisch mit Hilfe des Photosensibilisators  $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$  und  $H_2O$  als Sauerstoffquelle zu erzeugen.

Der Versuch, unter den gewählten Bedingungen Eisen(IV)-Oxo-Spezies der tetradentaten Bispidinliganden  $L$  und  $L^{triol}$  darzustellen, scheiterte. Allerdings konnte sowohl für die Eisenkomplexe der Bispidinliganden  $L$  und  $L^{triol}$  bei tiefen Temperaturen eine neue Spezies detektiert werden, welche aber durch UV-Vis-NIR-Spektroskopie nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Zur genauen Charakterisierung der neugewonnenen Spezies sollten weitere Versuche z.B. mit Cryospray-Massenspektrometrie (CSI-MS) bei  $-35\text{ °C}$  durchgeführt werden.

Die diskutierten Bedingungen wurden für die spektrophotometrische Reaktionskontrolle optimiert. Eine umweltfreundliche Optimierung der Reaktion wäre, das schwermetallhaltige und teure Oxidationsmittel  $[Co^{III}(NH_3)_5(MeCN)](OTf)_3$  zu ersetzen.

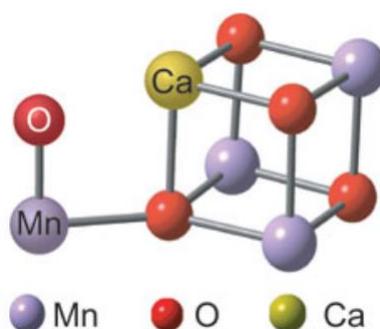
Unter Umweltaspekten und mit Blick auf die Gewinnung neuer Energiequellen ist diese Reaktion bezogen auf die Nutzung von Solarenergie zur Darstellung von hochenergetischen Teilchen, wie Ferryl-Verbindungen, besonders interessant.

## 4 REDOXKONTROLLE VON BISPIDIN-EISEN(IV)-OXO-KOMPLEXEN

### 4.1 Einleitung

In der Photosynthese wird im katalytischen Zentrum des oxygen-evolving complex (OEC) Wasser zu molekularem Sauerstoff oxidiert. Neben einem hochvalenten Oxomangan-Cluster beinhaltet der OEC im Proteinkomplex Photosystem II ein redox-inaktives  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation, welches als essentieller Kofaktor verantwortlich für die Sauerstoffentwicklung in der Photosynthesereaktion und damit für das Vorkommen von molekularem Sauerstoff in der Erdatmosphäre ist.<sup>[90-92,94-95]</sup> Die Rolle des redox-inaktives  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations ist es, das Wasser, welches zu molekularem Sauerstoff oxidiert wird, zu aktivieren.<sup>[96-97,132]</sup> Die Bildung von Sauerstoff aus Wasser und Sonnenlicht ist grundlegend für das Leben auf der Erde und ein genaues Verständnis des Mechanismus des OECs könnte die zukünftige Entwicklung von biomimetischen Wasser-Oxidations-Katalysatoren beeinflussen.<sup>[133]</sup>

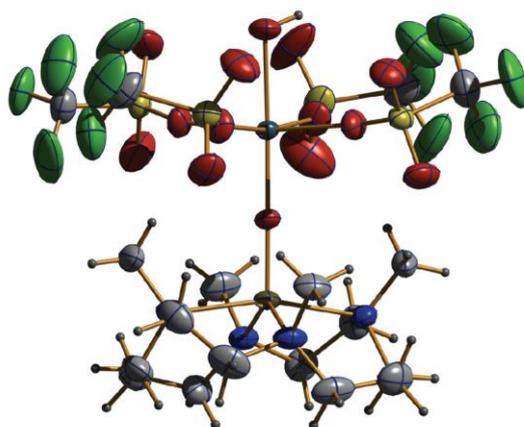
Hochauflösende Röntgenstrukturstudien konnten die genaue Struktur des OECs aufklären: Drei Manganionen und ein Calciumion bilden mit Sauerstoff eine kubische Struktur, während das vierte Manganion sich ausserhalb dieses Clusters befindet (siehe Abbildung 4.1).<sup>[94,134]</sup> Eine Hypothese ist, dass die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{Ca}^{2+}$  und den hochvalenten Mangan(V)-Oxo-Spezies im  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Cluster eine große Rolle in der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsbildung in der Wasseroxidationsreaktion spielt.<sup>[96-97,135-136]</sup>



**Abbildung 4.1:** Darstellung des  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Clusters im OEC des Photosystems II.<sup>[133]</sup> (Die Bildrechte liegen bei der Nature Publishing Group, genehmigter Nachdruck.)

Es gibt jedoch kaum Informationen über die Interaktionen von redox-inaktiven Metallionen wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder auch  $\text{Sc}^{3+}$  mit hochvalenten Metall-Oxo-Spezies. Des Weiteren ist nicht geklärt, wie und ob diese redox-inaktiven Metalle die Redoxreaktivität der hochvalenten Metall-Oxo-Spezies beeinflussen.

Der Gruppe um Fukuzumi und Nam gelang es 2010, eine Kristallstruktur von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})]^{2+}$ , welches über die Oxo-Gruppe mit redox-inaktiven  $\text{Sc}^{3+}$ -Ion koordiniert ist, zu erhalten (siehe Abbildung 4.2).<sup>[137]</sup>



**Abbildung 4.2:** Kristallstruktur des mit  $\text{Sc}^{3+}$  koordinierten  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})]^{2+}$ . Das  $\text{Sc}^{3+}$ -Ion liegt oktaedrisch koordiniert vor. In der  $x$ - $y$ -Ebene ist  $\text{Sc}^{3+}$  mit vier Triflaten und trans zur Oxo-Gruppe mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion koordiniert.<sup>[137]</sup> (Die Bildrechte liegen bei der Nature Publishing Group, genehmigter Nachdruck).

Die Bindung des  $\text{Sc}^{3+}$ -Ions an die Oxogruppe hat einen starken Einfluss auf die Fe-O-Bindungslänge. So liegt in  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$  die Eisen-Sauerstoff Bindung mit einer Bindungslänge von 1.646 Å vor, während die Eisen-Sauerstoff Bindung im  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{-Sc}^{3+}$ -Komplex mit 1.754 Å um 0.108 Å verlängert ist.<sup>[78,137]</sup> Swart konnte durch weitreichende computerchemische Untersuchungen zeigen, dass es sich nicht wie zuvor angenommen um eine Eisen(IV)-Verbindung handelt, sondern um eine high-spin Eisen(III)-Oxo- $\text{Sc}^{3+}$ -Spezies. Des Weiteren handelt es sich bei dem trans zur Oxo-Gruppe koordinierten Hydroxyd-Ion um ein koordiniertes Wasser.<sup>[138]</sup> Die Gruppe um Que konnte experimentell bestätigen, dass es sich um eine high spin Eisen(III)-Oxo- $\text{Sc}^{3+}$ -Spezies handelt.<sup>[139]</sup>

Das herausragende an dieser neuen Verbindung ist allerdings, dass die Wechselwirkung des  $\text{Sc}^{3+}$  mit der hochvalenten Eisen(IV)-Oxo-Spezies dazu beiträgt, dass sich die Zahl der

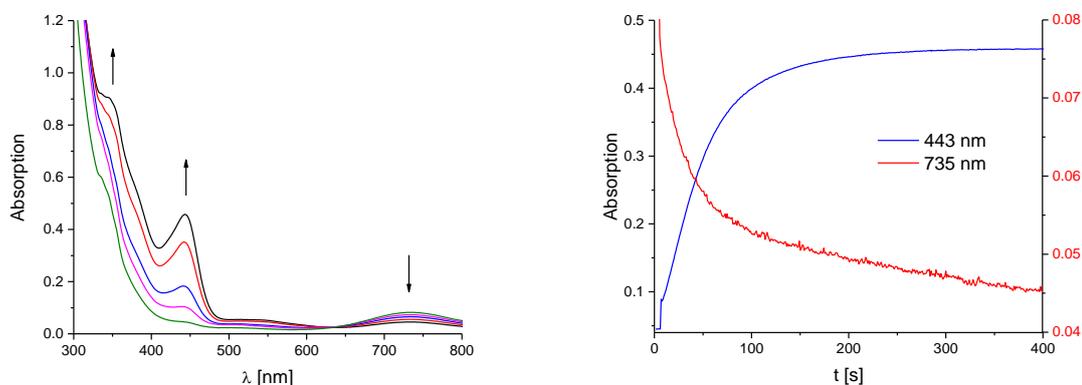
Elektronen, die von Ferrocen zum Eisen(IV)-Oxo-Komplex transferiert werden, erhöht: Es können zwei Einelektronenreduktionen von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$  in Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$ , bzw. der gebildeten Eisen(III)-Oxo- $\text{Sc}^{3+}$ -Spezies, beobachtet werden, während es in Abwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  nur zu einer Einelektronenreduktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$  kommt.<sup>[31]</sup>

Dieser gravierende Unterschied in der Anzahl der übertragenen Elektronen durch die Bindung eines redox-inaktiven Metallion an eine hochvalente Metall-Oxo-Spezies gewährt eine wertvolle Einsicht in die Rolle des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions im  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ -Cluster im OEC.

#### 4.2 Redoxkontrolle der Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden

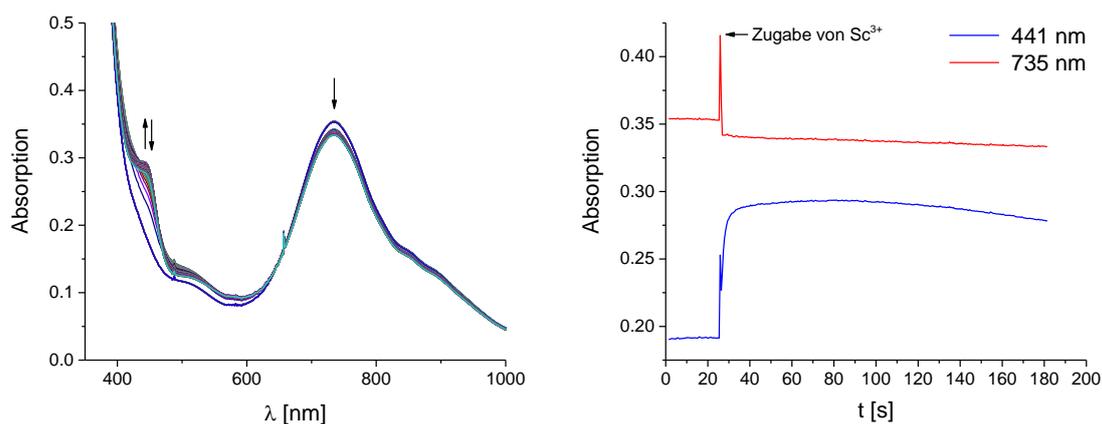
Wie die Gruppe um Fukuzumi und Nam zeigte, ändert die Zugabe von  $\text{Sc}^{3+}$  das Redoxverhalten des hochvalenten Ferryl-Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$ . Im Folgenden wird das Redoxverhalten der Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden unter Einfluss des redox-inaktiven Metallions  $\text{Sc}^{3+}$  untersucht.

In Vorversuchen wurde die Stabilität der Ferryl-Komplexe gegenüber  $\text{Sc}^{3+}$  untersucht. Hier kann am Beispiel von spektrophotometrischen Versuchen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  gezeigt werden, dass bei Zugabe von 20 eq  $\text{Sc}^{3+}$  die Ferryl-Spezies unter Ausbildung einer Bande und einer Schulter bei 443 nm bzw. 346 nm abgebaut wird (siehe Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.3:** Links: UV-Vis-NIR-Spektrum der Reaktion von 0.5 mM  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mit 10 mM  $\text{Sc}^{3+}$  in abs. MeCN unter Inertgasatmosphäre bei 298 K. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

Bei Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{Sc}^{3+}$  zu  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  kommt es nur zu einem langsamen Zerfall der Ferryl-Spezies. Direkt nach Zugabe von  $\text{Sc}^{3+}$  bildet sich bei 441 nm eine Bande, welche sich langsam abbaut. Die für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  charakteristische dd-Bande bei 735 nm baut sich nur sehr langsam ab (siehe Abbildung 4.4 und Abbildung 4.3).

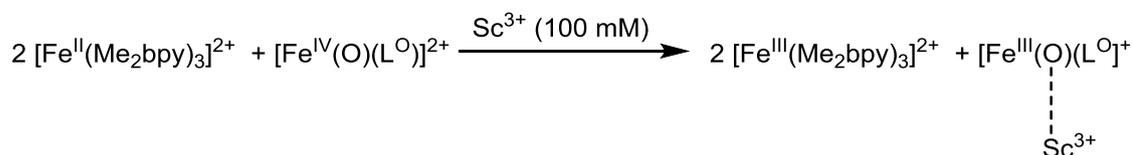


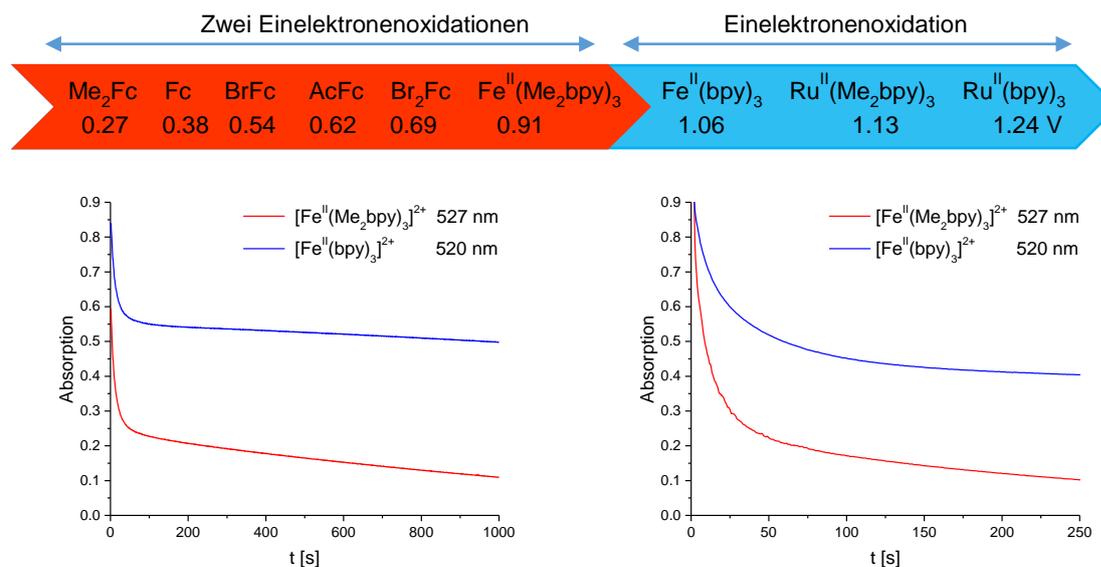
**Abbildung 4.4:** Links: UV-Vis-NIR-Spektrum der Reaktion von 1.0 mM  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  mit 1.0 mM  $\text{Sc}^{3+}$  in abs. MeCN unter Inertgasatmosphäre bei 298 K. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

Die Produkte der Reaktion mit äquimolaren Mengen  $\text{Sc}^{3+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  wurde mit der Evans-Methode weiter untersucht. Der Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$  kann mit einem effektiven Magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}} = 2.94$  B.M. (spin-only für  $S = 1$ :  $\mu_{\text{eff}} = 2.83$  B.M.) einem intermediate spin Grundzustand bei 22 °C zugordnet werden. Da die Evans-Methode sich nur für Verbindungen mit klar definierter molarer Masse eignet und diese von der  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{-Sc}^{3+}$ -Verbindung nicht bekannt ist, kann hier nur eine qualitative Aussage zum effektiven magnetischen Moment getroffen werden. Alle folgenden Daten zum effektiven magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}}$  beziehen sich auf die Masse der Verbindung  $[(\text{L}^{\text{U}})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{-Sc}(\text{OTf})_4](\text{OTf})$ . Nach einer Zeit von 10 min nach Zugabe von 1 eq  $\text{Sc}^{3+}$  wurde die Reaktionslösung mit der Evans-Methode bei R.T. vermessen und es konnte ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 3.46$  B.M. ermittelt werden. Eine weitere Messung erfolgte nach einer Stunde und es konnte ein effektive magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 3.77$  B.M. gemessen werden. Dies zeigt zusätzlich, dass nach Zugabe von  $\text{Sc}^{3+}$  weiterhin eine intermediate spin Ferryl-Spezies vorliegt, die langsam abgebaut wird. Beide ermittelten Werte der Reaktionslösungen liegen unter dem spin only Wert für  $S=3/2$  Systeme mit  $\mu_{\text{eff}} = 3.87$  B.M. liegen.

Wie oben gezeigt, oxidiert der mit  $\text{Sc}^{3+}$  versetzte Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$  in zwei Eielektronenoxidationen 2 eq Ferrocen zum Ferroceniumkation. Dieses Verhalten kann auch für die Ferryl-Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{U}})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  beobachtet werden. Im Folgenden wird die Studie mit den Ferryl-Komplexen  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  fortgeführt. In einer früheren Arbeit wurden u.a. die Reduktionspotentiale der Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  über eine spektrale Redox titration bestimmt. Für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  konnte ein Reduktionspotential von  $E_{\text{red}} = 0.41 \text{ V vs. SCE}$  und für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  ein Reduktionspotential von  $E_{\text{red}} = 0.56 \text{ V vs. SCE}$  bestimmt werden.<sup>[73]</sup> Durch die Zugabe von  $\text{Sc}^{3+}$  ändert sich jedoch nicht nur die Fähigkeit des Ferryl-Komplexes, zwei Eielektronenreaktionen einzugehen, sondern das Redoxpotential der Ferryl-Spezies verschiebt sich in der Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  zu höheren Werten. Daher wurden systematisch verschiedene Substrate mit steigendem Redoxpotential mit den Ferryl-Komplexen in Beisein von  $\text{Sc}^{3+}$  oxidiert.

So kann  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  mit einem Oxidationspotential  $E_{\text{ox}} = 0.91 \text{ V vs. SCE}$  sowohl von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  als auch von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  nach Zugabe von  $\text{Sc}^{3+}$  in zwei Eielektronenoxidationen oxidiert werden (siehe Abbildung 4.5).

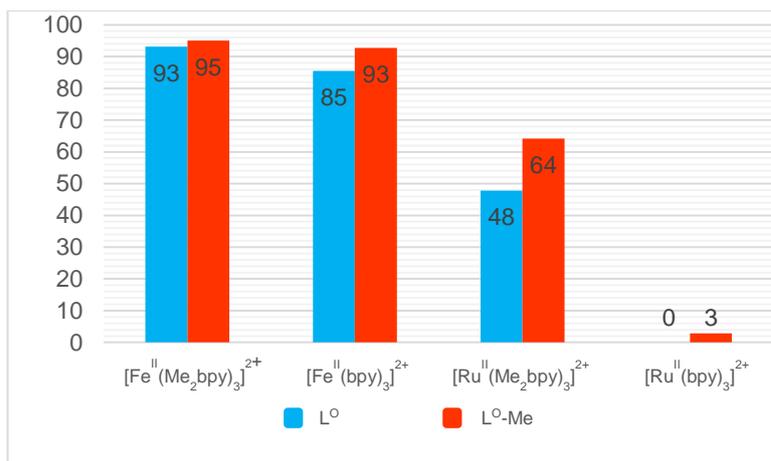




**Abbildung 4.5:** Links: Zwei- (rot) bzw. Einelektronentransfer (blau) des Substrats auf [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>O</sup>)]<sup>2+</sup> in abs. MeCN bei 298 K. Rechts: Zwei- (rot) bzw. Einelektronentransfer (blau) des Substrats auf [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>O</sup>-Me)]<sup>2+</sup> in abs. MeCN bei 298 K.

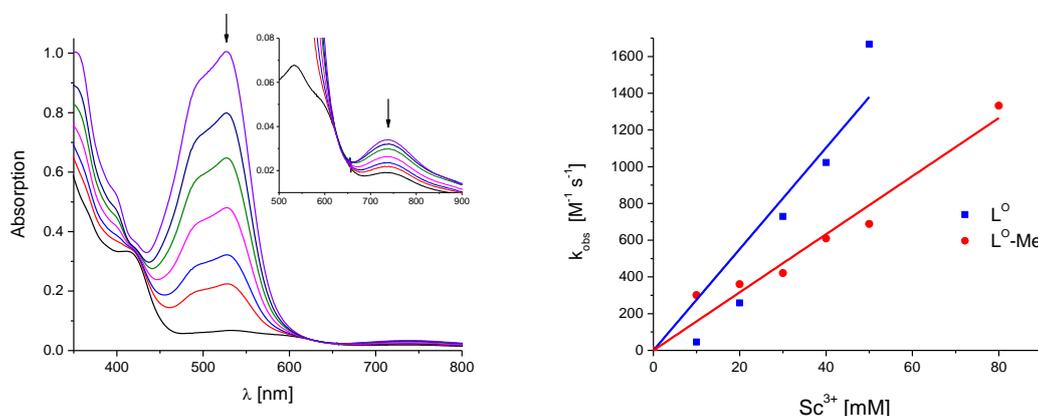
Das Substrat [Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> mit einem Oxidationspotential von  $E_{\text{ox}} = 1.06 \text{ V vs SCE}$  bildet die Grenze zwischen der Zwei- und Einelektronentransferfähigkeit der Fe<sup>IV</sup>(O)-Sc<sup>3+</sup>-Verbindung sowohl für [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>O</sup>)]<sup>2+</sup> als auch für [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>O</sup>-Me)]<sup>2+</sup> und es findet nur ein Einelektronentransfer statt (siehe Abbildung 4.6).

Der Komplex [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>O</sup>-Me)]<sup>2+</sup> ist sogar in der Lage, im Beisein von Sc<sup>3+</sup> das Substrat [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> mit einem Oxidationspotential von  $E_{\text{ox}} = 1.24 \text{ V vs. SCE}$ , wenn auch nur in kleinen Mengen, zu oxidieren. In Abbildung 4.6 ist der quantitative Elektronentransfer verschiedener Substrate auf die Ferrylkomplexe dargestellt. Bei dem Elektronentransfer mit dem Substrat [Fe<sup>II</sup>(Me<sub>2</sub>bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> handelt es sich um zwei Einelektronenoxidation, während die Substrate [Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ru<sup>II</sup>(Me<sub>2</sub>bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> und [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in einer Einelektronenoxidation oxidiert werden.



**Abbildung 4.6:** Quantitative Elektronenübergangseigenschaften der Ferrylkomplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^0)]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^0\text{-Me})]^{2+}$  mit verschiedenen Substraten in abs. Acetonitril bei 298 K in %.

Der Zwei- und Einelektronentransfer wurde für die Substrate  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  weiter kinetisch untersucht. Für die kinetischen Untersuchungen des zweifachen Elektronentransfers wurde mit einem stopped flow UV-Vis-NIR-Spektrometer der Abbau der charakteristischen Bande von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  bei 527 nm untersucht. Die Reaktionsbedingungen mit 0.5 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ , 0.5 mM Ferryl-Komplex und einer variierenden  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration zwischen 10 mM und 80 mM ergeben eine Reaktion pseudo-erster Ordnung (siehe Abbildung 4.7).

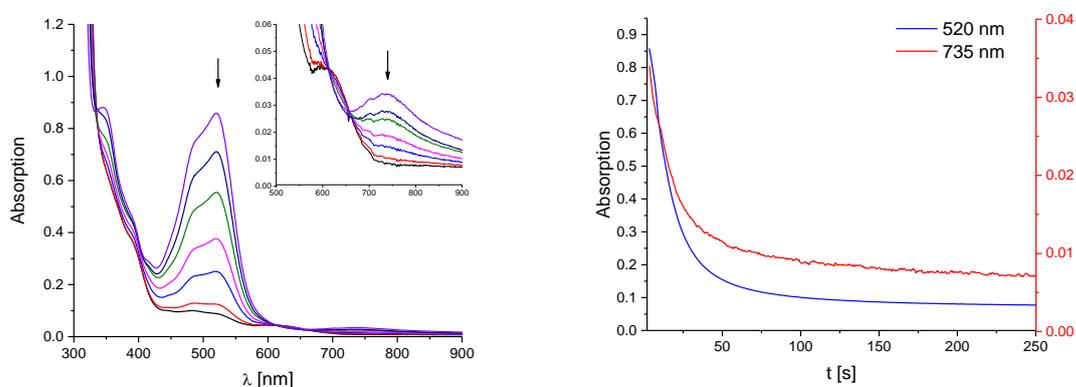


**Abbildung 4.7:** Links: zweifacher Elektronentransfer von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  (0.5 mM) auf den Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^0)]^{2+}$  (0.5 mM) in der Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  (10 mM). Rechts: Lineare Abhängigkeit der  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration auf die Kinetik des zweifachen Elektronentransfers von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  und auf den Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^0)]^{2+}$ .

Werden die erhaltenen  $k_{\text{obs}}$ -Werte gegen die eingesetzte  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration aufgetragen, kann eine lineare Abhängigkeit der  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration und der Kinetik des zweifachen Elektronentransfers gezeigt werden. Unerwartet ist, dass der Ferryl-Komplex mit dem

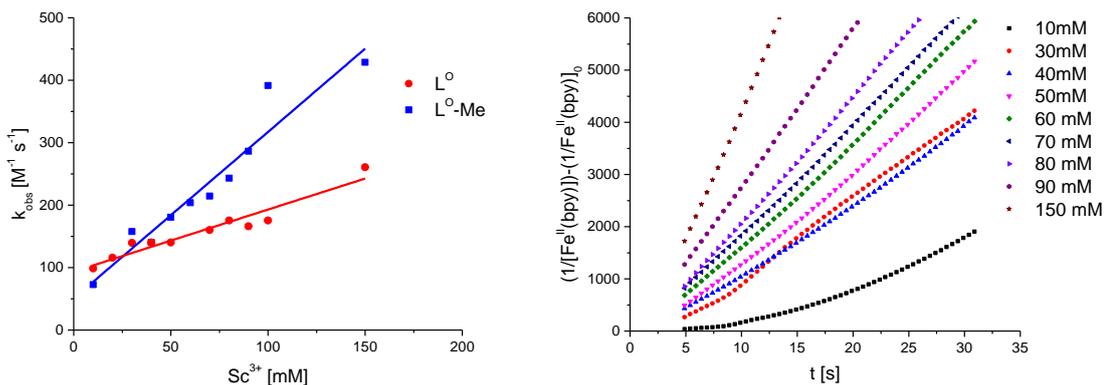
höheren Reduktionspotential  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  eine langsamere zweifachen Elektronentransfer-kinetik als  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  aufweist.

Auch die kinetischen Untersuchungen des Einelektronentransfers wurden mit einem stopped flow UV-Vis-NIR-Spektrometer durchgeführt und der Abbau der charakteristischen Bande von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  wurde bei 520 nm untersucht. Die Reaktionsbedingungen mit 0.5 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , 0.5 mM Ferryl-Komplex und einer variierenden  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration zwischen 10 mM und 150 mM ergeben eine Pseudo-erste-Ordnung-Reaktionsordnung (siehe Abbildung 4.8).



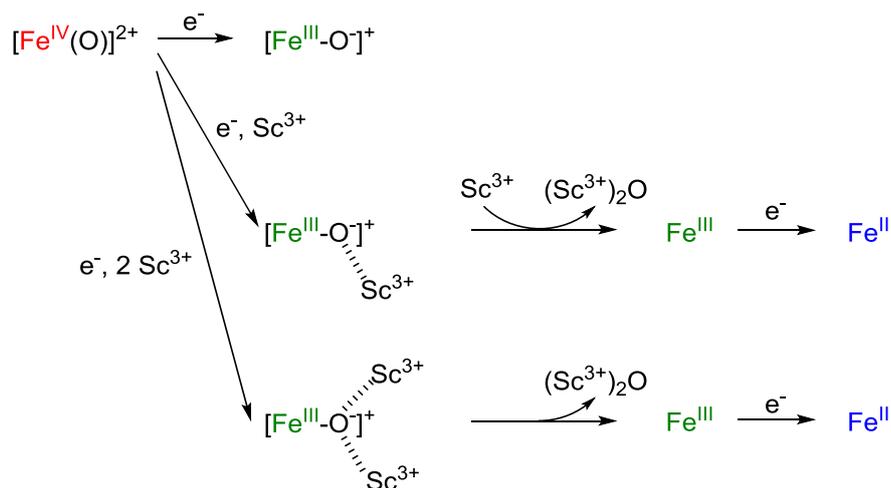
**Abbildung 4.8:** Links: Einelektronentransfer von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (0.5 mM) auf  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  (0.5 mM) in der Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  (10 mM). Rechts: Zeitlicher Verlauf des Einelektronentransfers.

Auch hier konnte eine lineare Abhängigkeit der  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration und der Kinetik des Einelektronentransfers gezeigt werden (siehe Abbildung 4.9). Hier weist der Ferryl-Komplex mit dem höheren Reduktionspotential  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})]^{2+}$  eine schnellere Kinetik des Einelektronentransfers auf als der Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$ .



**Abbildung 4.9:** Links: Lineare Abhängigkeit der  $\text{Sc}^{3+}$ -Konzentration auf den Eielektronentransfer von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  auf die Ferryl-Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}\text{-Me})]^{2+}$ . Rechts: Plot der Kinetik zweiter Ordnung für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}\text{-Me})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  mit verschiedenen  $\text{Sc}^{3+}$  Konzentrationen.

Warum die Anwesenheit des redox-inaktiven  $\text{Sc}^{3+}$  sowohl zwei Eielektronenreduktionen des Ferrylkomplexes als auch die Verschiebung von dessen Reduktionspotential zu höheren Potentialen ermöglicht, muss noch geklärt werden. Nachdem der  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{-Sc}^{3+}$ -Komplex nach dem ersten Elektronentransferschritt zu  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})\text{-Sc}^{3+}$  reduziert ist, erhöht sich die Elektronendichte an der Oxo-Gruppe, was wiederum die Bindung des  $\text{Sc}^{3+}$  an die Oxo-Gruppe verstärkt. Dies erleichtert dann im zweiten Elektronentransferschritt die Reduktion von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . In diesem Schritt wird die Oxo-Gruppe vom Eisenzentrum durch ein weiteres  $\text{Sc}^{3+}$  entfernt (siehe Abbildung 4.10).



**Abbildung 4.10:** Schematische Darstellung des postulierten Reaktionsmechanismus der Elektronentransferreaktion der  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O-Sc}^{3+}$ -Verbindung.

### 4.3 Zusammenfassung

Die Ferryl-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden sind in der Lage, in Anwesenheit eines redox-inaktiven Metallions ihr Redoxverhalten gegenüber Einelektronensubstraten zu ändern. So zeigte sich, dass die Wechselwirkung von  $\text{Sc}^{3+}$  mit der hochvalenten Eisen(IV)-Oxo-Spezies dazu beiträgt, dass sich die Zahl der Elektronen die von Einelektronensubstraten wie beispielsweise Ferrocenderivaten zum Eisen(IV)-Oxo-Komplex transferiert werden, erhöht: Es können zwei Einelektronenreduktionen der Ferryl-Komplexe in Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  beobachtet werden, während es in Abwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  nur zu einer Einelektronenreduktion der Ferryl-Komplexe kommt.

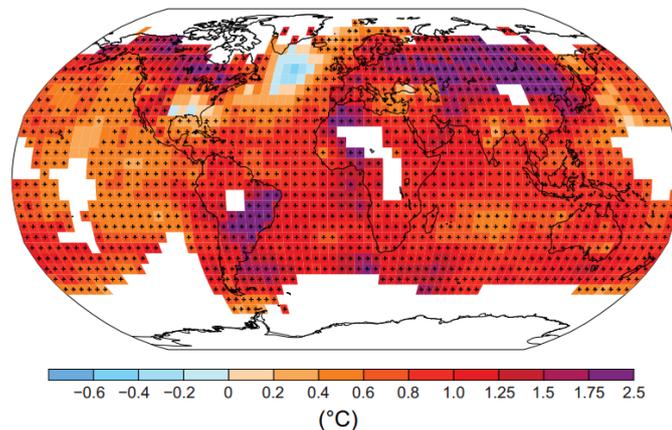
Die Gegenwart von  $\text{Sc}^{3+}$  ändert das Reduktionspotential der Ferryl-Spezies zu höheren Potentialen und es werden Substrate oxidiert, welche in Abwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  nicht oxidiert werden können.

Diese Ergebnisse zeigen, dass redox-inaktive Metallionen wie  $\text{Sc}^{3+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  genutzt werden können, um die Redoxpotentiale wie auch die Elektronentansfereigenschaften von hochvalenten Metall-Oxo-Spezies gezielt zu steuern.

## 5 BISPIDIN-EISEN(IV)-OXO KATALYSIERTE METHANOGENESE

### 5.1 Einleitung

Methan ist nach Wasserdampf und CO<sub>2</sub> das dritt wichtigste Treibhausgas in der Atmosphäre und besitzt ein 28-fach höheres Treibhauspotential als CO<sub>2</sub>. Schätzungen zufolge ist Methan für ca. 20% der Erderwärmung seit dem vorindustriellen Zeitalter verantwortlich. Seit dieser Zeit hat sich seine Konzentration um den Faktor 2.5 vervielfacht und die letzten 30 Jahre waren auf der Nordhalbkugel die wärmste Normalperiode seit 1400 Jahren.<sup>[140]</sup>



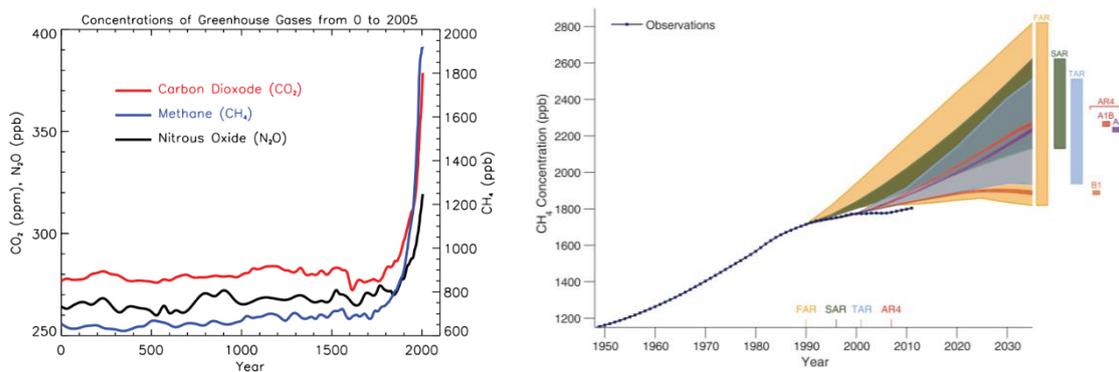
**Abbildung 5.1:** Karte der beobachteten Temperaturänderung der Erdoberfläche von 1901 bis 2012. (Aus rechtlichen Gründen ist die Originalgrafik samt vollständiger Bildunterschrift im Anhang A zu finden. Das Bild wurde aus der Veröffentlichung *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Report* des IPCC entnommen. Die Bildrechte liegen beim IPCC, genehmigter Nachdruck.)<sup>[140]</sup>

In der Atmosphäre der nördlichen Hemisphäre ist die Methankonzentration viel höher als in der südlichen Hemisphäre. Dies ist zum einen damit zu erklären, dass zwei Drittel der Landmasse der Erde sich in der nördlichen Hemisphäre befinden, und zum anderen hier die hoch entwickelten und stark besiedelten Industriestaaten liegen.<sup>[140]</sup>

Allerdings stagnierte die Konzentration von Methan in der Atmosphäre ab den 1990er Jahren für über eine Dekade. Seit 2007 kommt es jedoch wieder zu einem noch ungeklärten Anstieg der Methanwerte, welche 2012 einen Wert von 1803 ppb. erreichten.<sup>[140-141]</sup> Es wird vermutet, dass dieser erneute Anstieg mit der vom Menschen verursachten Erderwärmung zusammenhängt, da durch diese Erwärmung Permafrostböden auftauen, Sumpfgelände austrocknen und marine Methanhydrat-Vorkommen zerfallen, wodurch

gespeichertes Methan in die Atmosphäre freigesetzt wird.<sup>[88,142]</sup> Schätzungen zufolge ist der Zerfall von Methanhydrat-Vorkommen für 2% des globalen Methanbudgets in der Atmosphäre verantwortlich.<sup>[143]</sup>

Methan hat in der Atmosphäre eine Lebensdauer von 12 Jahren. Ca. 80 % werden in der Troposphäre von Hydroxylradikalen, welche aus der photochemischen Reaktion von Ozon mit Wasser hervorgehen, oxidiert. Weniger relevante Rollen des Methanabbaus spielen die direkte Reaktion mit freiem Chlor sowie die Zerstörung in der Stratosphäre oder Bodensenken.<sup>[144-145]</sup>



**Abbildung 5.2:** Links: Zeitliche Entwicklung der atmosphärischen Treibhausgaskonzentration der Gase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O. Rechts: Beobachtete jährliche globale CH<sub>4</sub> Konzentration in ppb. seit 1950 (dunkelblau); bei den farbigen Flächen handelt es sich um verschiedene Hochrechnungsmodelle bis 2035. (Aus rechtlichen Gründen sind die Originalgrafiken samt vollständigen Bildunterschriften im Anhang A zu finden. Das Bild links wurde aus der Veröffentlichung *Climate Change 2007: The Physical Science Basis Report* des IPCC und das Bild rechts aus der Veröffentlichung *Climate Change 2007: The Physical Science Basis Report* des IPCC entnommen. Die Bildrechte liegen beim IPCC, genehmigter Nachdruck.)<sup>[88,140]</sup>

60% des in der Atmosphäre befindlichen Methans sind anthropogenen Ursprungs, wie die Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen, Reisanbau, Viehzucht, Müllverbrennung und Kläranlagen zurück.<sup>[146]</sup> Die restlichen 40% des gebildeten Methans sind natürlichen Ursprungs und können in zwei Klassen eingeteilt werden: die biotische und abiotische Methanogenese.

Die biotische Methanogenese wird hauptsächlich durch Mikroorganismen betrieben wie die Archaeen, welche unter anaeroben Bedingungen in Feuchtgebieten, Reisfeldern und Mülldeponien Methan produzieren. Eine weitere biotische Methanquelle sind die Methanausscheidungen von Wiederkäuern und Termiten.<sup>[147]</sup>

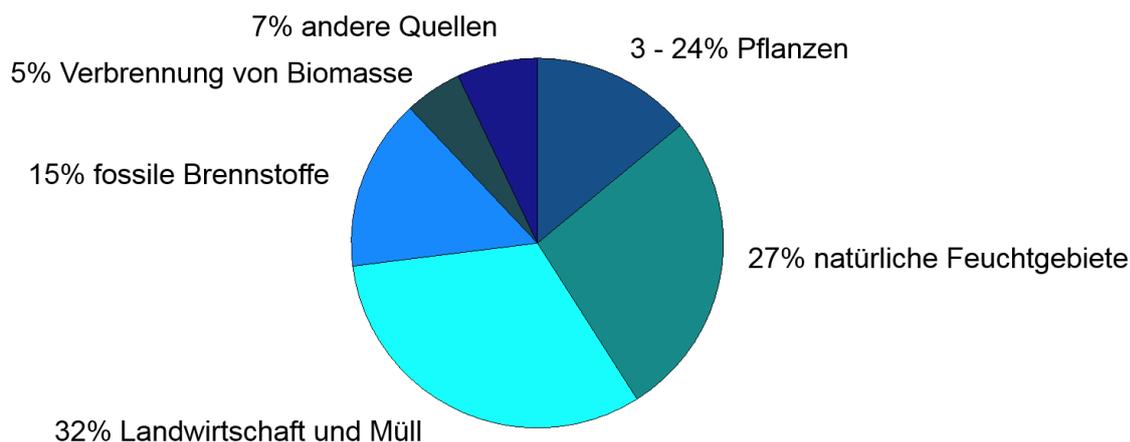
Abiotische Methanbildung konnte bis vor kurzem nur unter Bedingungen, welche hohe Drücke und/oder hohe Temperaturen einschließen, beobachtet werden. Einige Beispiele

hierzu sind die Verbrennung von Biomasse und hydrothermische Prozesse in der Tiefsee oder unter tektonischen Platten.<sup>[148-149]</sup>

Keppler *et al.* entdeckten 2006, dass Pflanzen Methan produzieren können und dieses unter aeroben Bedingungen emittieren. Dies war eine bis dahin nicht entdeckte Methanquelle in der Atmosphäre, da vor dieser Entdeckung die Bildung von Methan in der Gegenwart von Luftsauerstoff nur bei Verbrennungsreaktionen bekannt war. Dass Pflanzen als direkter Methanemitter fungieren, bedeutet einen Paradigmenwechsel und erweitert den Blickwinkel auf die biosynthetische Generierung von Methan. Hiermit kann beispielsweise die globale Fluktuation der Methankonzentration und die erhöhte Konzentration von Methan über Regenwaldgebieten erklärt werden.<sup>[150-151]</sup>

Dieses Phänomen der aeroben Methanproduktion wurde zusätzlich in anderen eukaryotischen biologischen Systemen wie Pflanzen, Pilzen, Tieren und Flechten aufgefunden.<sup>[152-159]</sup> Diese Systeme produzieren ohne die Hilfe von Mikroben in der Gegenwart von Sauerstoff Methan. Dies wird dann auch aerobe Methanproduktion genannt.

Neuesten Schätzungen zufolge beträgt die Methanemission von Pflanzen 3-24 % des globalen Methanbudgets. Für die globale Methanemission von Tieren und Pilzen liegen noch keine ausreichenden Daten vor und dadurch ist es nicht möglich eine quantitative Aussage zu der direkten Methanemission von Eukaryoten zu treffen (siehe Abbildung 5.3).<sup>[160]</sup>



**Abbildung 5.3:** Globale Methanemission der 2000er Jahre. Die anderen Quellen beinhalten die Methanemission von Frischwasser, Wildtieren, Waldbränden, Termiten, geologischen Quellen, Methanhydrat und Permafrostböden.<sup>[146,160]</sup>

Eine wichtige Aufgabe für zukünftige Arbeiten ist es, die Precursor-Verbindungen dieser aeroben Methanogenesereaktion zu finden. Es wird vermutet, dass Biomoleküle, die über eine mit einer Heterobindung gebundene Methylgruppe verfügen, wie beispielsweise die schwefelhaltige Aminosäure Methionin oder auch das Ammoniumsalz Cholin, als Vorläuferverbindung in Frage kommen.<sup>[152,158,161-163]</sup>

## 5.2 Experimentelle Untersuchungen der Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierten Methanogenese

Die Arbeitsgruppe um Keppler zeigte, dass Ascorbinsäure, die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Eisenmineralien wie Ferrihydrit versetzt wird, geringe Mengen Methan produziert.<sup>[164]</sup> Werden zu diesem System biologisch relevante Verbindungen mit einer über das S-Heteroatom verbundenen Methylgruppe wie L-Methionin (MET), S-Adenosylmethion (SAM), Dimethylsulphoniopropionat (DMSP) oder auch Dimethylsulfoxid (DMSO) zugegeben, so können größere Mengen Methan produziert werden. Im Falle von DMSO kommt es sogar zu einer Konversion von ca. 80%.<sup>[147]</sup>

Biomimetische Eisen-Komplexe werden generell so konzipiert, um biokatalytische Aktivitäten wie die der Mono- und Dioxygenase-Enzymen zu imitieren.<sup>[12]</sup> Dazu zählen auch der oxidative Metabolismus der Sulfoxidation von Sulfiden, um Sulfoxide zu generieren. Bisher wurde jedoch noch keine Reaktion beschrieben, die unter diesen Bedingungen Methan produziert.

Das Biomolekül Methionin kommt in den Proteinen aller Lebewesen vor und spielt eine entscheidende Rolle bei der Biosynthese verschiedener Neurotransmitter wie Adrenalin oder Acetylcholin. *S*-Adenosylmethionin wiederum wird in den Zellen durch eine Reaktion von Methionin und Adenosintriphosphat durch das Enzym Methionin-Adenosyl-Transferase synthetisiert. Die hochreaktive Methylgruppe des *S*-Adenosylmethionin-Moleküls ist im Stoffwechsel für Transmethylierungsreaktionen verantwortlich. Hier nutzen Methyltransferasen *S*-Adenosylmethionin als Substrat. Diese spielen z.B. eine Schlüsselrolle in der DNA-Methylierung durch DNA-Methyltransferasen in Eukaryoten.<sup>[165]</sup>

Durch seine biologische Signifikanz wurde Methionin als Substrat für die experimentellen Untersuchungen der Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierten Methanogenese eingesetzt. In Voruntersuchungen wurden das Eisenmineral Ferrihydrit ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ), Ascorbinsäure und Methionin in  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Die Reaktion wurde in 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in einem 1.5 ml Glasgefäß, welches sich in einem mit einem Septum verschlossenen 350 ml Glasgefäß befand, durchgeführt. Anschließend wurde der Gasraum mittels GC-FID auf Methan überprüft und es konnte gezeigt werden, dass ca. 10% des eingesetzten Methionins in Methan umgewandelt werden. Die Reaktion wurde so optimiert, dass durch Änderung des Verhältnisses der Ascorbinsäure, des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , des pH Werts und der Eisenkonzentration zueinander das Maximum der Methanproduktion erreicht wurde. Die maximale Methanproduktion wurde bei einem molaren Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}_2$ :Ascorbinsäure von 2:1 erreicht, während die Menge an Ferrihydrit (FH) und Methionin gleichbleibend war. Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden mit 4  $\mu\text{mol}$  Ferrihydrit, 0.5  $\mu\text{mol}$  Methionin, 50  $\mu\text{mol}$  Ascorbinsäure und 100  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  in 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  erreicht. Die eingesetzte, sehr geringe Menge an Methionin hängt mit der analytischen Genauigkeit des auf Kleinstmengen ausgelegten GC-FID zusammen. Es gibt existiert eine lineare Abhängigkeit des eingesetzten Methionin und des gebildeten Methans.<sup>[147]</sup>

Da bei der Reaktion mit Ferrihydrit die Koordinationssphäre des Eisenzentrums nicht bekannt ist, wurde in der folgenden Studie dieses durch die biomimetischen Bispidin-Eisen(II)-Komplexe und andere Nichthäm-Eisen(II)-Modellkomplexe ersetzt.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Methanogenese-Reaktionen wurden mit den Komplexen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{O}})(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{2+}$  durchgeführt. Hier handelt es sich um je zwei verschiedene Systeme

tetra- und pentadentaten Nichtäm-Liganden. Alle vier Komplexe sind dafür bekannt, dass sie mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel in wässriger Lösung Ferrylkomplexe bilden und Sulfoxidationsreaktionen eingehen.<sup>[45,83,109,166-170]</sup>

Da Methionin in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und/oder Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen sofort zu Methionin-Sulfoxid oxidiert wird, wurde direkt Methionin-Sulfoxid als Substrat eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden von der oben genannten Reaktion mit Ferrihydrit übernommen und es wurden unter aeroben Bedingungen 5  $\mu\text{mol}$  des Bispidin-Eisen(II)-Salzes, 0.5  $\mu\text{mol}$  Methionin-Sulfoxid, 50  $\mu\text{mol}$  Ascorbinsäure und 100  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  in 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei einem pH-Wert von 2-2.5 bei 298 K eingesetzt. Die Reaktion erfolgte in einem 1.5 ml-Glasgefäß, welches sich in einem mit einem Septum verschlossenen 350 ml-Glasgefäß befand. Nach 48 h wurde der Gasraum mittels GC-FID auf Methan überprüft. Alle Ansätze wurden als Triplikate durchgeführt. Eine wichtige Rolle, auf die später ausführlich eingegangen wird, spielt die Ascorbinsäure. Wird sie nicht zugegeben, kommt es unter diesen Reaktionsbedingungen zu einer nicht messbaren Methanbildung.

Ein beliebtes Sulfoxidationsreagenz ist Thioanisol.<sup>[45,169-170]</sup> Dieses und sein korrespondierendes Sulfoxid, Methyl-Phenyl-Sulfoxid wurden auch unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt und nach 48 h wurde der Gasraum der Reaktion via GC-FID gemessen (siehe Tabelle 5.1)

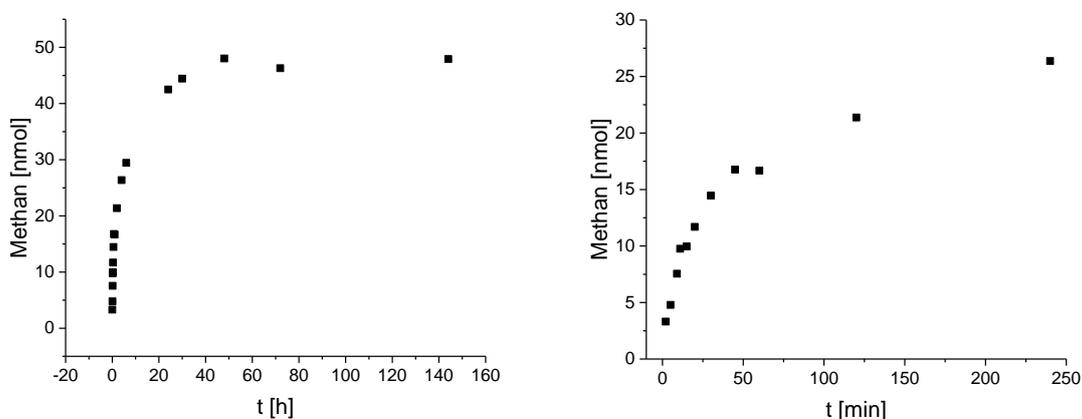
**Tabelle 5.1:** Methanproduktion mit verschiedenen Thioethersubstraten und verschiedenen Nichthäm-Eisen(II)-Komplexen

Komplex	Zähnigkeit	Substrat	Ausbeute [nmol]	Umwandlung in Methan [%]
[Fe(L <sup>triol</sup> )(OTf) <sub>2</sub> ]	4	Methionin-Sulfoxid	17.86 ± 2.37	3.5 ± 0.5
		Thioanisol	25.13 ± 2.36	5.0 ± 0.5
		Methyl-Phenyl-Sulfoxid	43.43 ± 4.91	8.6 ± 1.0
[Fe(TPA)(H <sub>2</sub> O)(OTf)] <sup>+</sup>	4	Thioanisol	25.75 ± 1.47	5.2 ± 0.3
		Methyl-Phenyl-Sulfoxid	43.06 ± 0.41	8.6 ± 0.1
[Fe(L <sup>O</sup> )(MeCN)] <sup>2+</sup>	5	Methionin-Sulfoxid	11.60 ± 0.74	2.3 ± 0.1
		Thioanisol	16.75 ± 0.80	3.4 ± 0.2
		Methyl-Phenyl-Sulfoxid	40.07 ± 3.41	8.0 ± 0.7
[Fe(N4Py)(MeCN)] <sup>2+</sup>	5	Thioanisol	21.16 ± 0.14	4.2 ± 0.0
		Methyl-Phenyl-Sulfoxid	40.01 ± 1.76	8.0 ± 0.4

Alle Komplexe sind in der Lage in der gleichen Größenordnung, wenn auch mit einer geringen Effizienz, Methan zu produzieren. Es wird davon ausgegangen, dass die Methylgruppe am Schwefel des Methionin-Sulfoxids (oder eines anderen eingesetzten Thioethersubstrats) die Quelle des gemessenen Methans ist. Dies wurde mit Labeling-Experimenten mit <sup>13</sup>C-Methionin-Sulfoxid und den Komplexen [Fe(L<sup>triol</sup>)(OTf)<sub>2</sub>] und [Fe(L<sup>O</sup>)(MeCN)]<sup>2+</sup> unter den oben genannten Bedingungen und GC-C-IRMS-Messungen der stabilen Isotopen-Werte (<sup>13</sup>C-Werte) des gebildeten Methans bestätigt. Für 80% des gebildeten Methans ist die Methylgruppe am Schwefel die Quelle, die restlichen 20% werden vermutlich aus der Ascorbinsäure oder andern Abbauprodukten generiert.

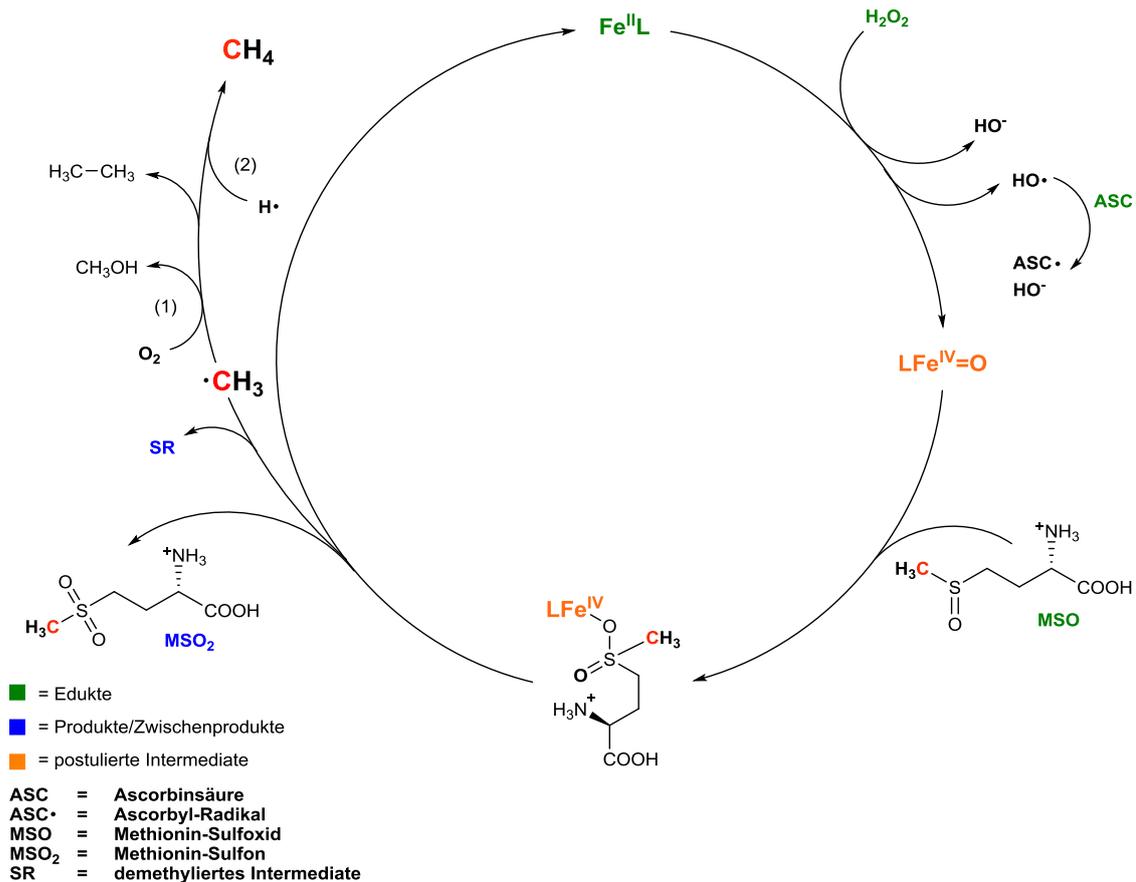
Die Bildung des Methans wurde über einen Zeitraum von sechs Tagen überwacht (siehe Abbildung 5.4). Hier kann gezeigt werden, dass nach 48 h die Bildung abgeschlossen ist. Die Halbwertszeit der Bildung von Methan liegt jedoch bei ca. 3 h. Wie in Abbildung 5.4 im rechten Bild zu sehen ist, handelt es sich wahrscheinlich um zwei verschiedene Bildungsreaktionen. Eine schnellere, die bei ca. 60 min von einer langsameren überlagert wird. Da es sich hier nicht um eine stöchiometrische Reaktion handelt war es nicht möglich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  dieser Reaktion mit der Bildungskurve der Formel  $A_t = A_\infty (1 - e^{-k_{obs}t})$  zu ermitteln. Da allerdings bei dieser Messung die Bildung von Methan nur indirekt über die Messung der Methankonzentration im Gasraum bestimmt

wird, kann spekuliert werden, dass hier beispielsweise die Löslichkeitseffekte des Methans in Wasser eine Rolle spielen.



**Abbildung 5.4:** Links: Kinetik der Bildung von Methan über einen Zeitraum von 6 Tagen; rechts: Ausschnitt der Kinetik über die ersten 4 h nach Zugabe von 100  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer Reaktionslösung bestehend aus 5  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{trio}})(\text{OTf})_2]$ , 0,5  $\mu\text{mol}$  Methyl-Phenyl-Sulfoxid und 50  $\mu\text{mol}$  Ascorbinsäure in 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

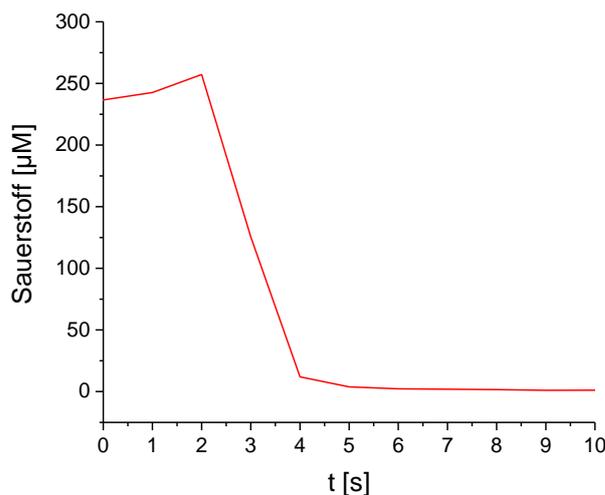
Der postulierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 5.5 zu sehen: Der eingesetzte Bispidin-Eisen(II)-Komplex wird durch das zugegebene  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert. Der resultierende Eisen(IV)-Oxo-Komplex greift das Schwefelzentrum des Methionin-Sulfoxids nukleophil an und es bildet sich ein  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O-S}$ -Übergangszustand. Hier kann die Reaktion zwei verschiedene Wege gehen: Zum einen kann über eine Sulfoxidation Methionin-Sulfoxid zu Methionin-Sulfon oxidiert werden und zum anderen kann über eine homolytische Dissoziation der  $\text{S-CH}_3$ -Bindung ein Methylradikal abgespalten werden. Dieses Methylradikal hat nun die Möglichkeit ein H-Atom von den in der Reaktionslösung befindlichen Alkanen, der Ascorbinsäure oder einem anderen Reaktionspartner zu abstrahieren.



**Abbildung 5.5:** Postulierter Mechanismus der Eisen(IV)-Oxo-basierten Methanogenese von Methionin-Sulfoxid. Die <sup>13</sup>C-Isotope sind rot markiert.

Diese Hypothese wird durch eine Reihe weiterer Beobachtungen unterstützt: Es war möglich war, mittels GC-FID geringe Mengen <sup>13</sup>C-markiertes Ethan, welches sich aus der Rekombination aus zwei Methylradikalen bildet, aus der Gasphase nachzuweisen. Ein weiterer Hinweis, dass die Reaktion über die Bildung von Methylradikalen abläuft, ist die Tatsache, dass Methanol in der Reaktionslösung nachgewiesen und quantifiziert werden konnte (siehe Tabelle 5.2). Da die Methylradikalabspaltung in einer hochoxidativen Umgebung erfolgt, finden mehrere Konkurrenzreaktionen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dem in H<sub>2</sub>O gelösten Luftsauerstoff statt, welche zu den Produkten Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure führen.<sup>[171-172]</sup> Gerade die Reaktion von Methylradikalen mit Sauerstoff ist sehr wahrscheinlich und es bilden sich Methanol und andere Produkte wie Peroxide und Formaldehyd.<sup>[172-173]</sup> Die Reaktion von Methylradikalen mit O<sub>2</sub> ist um ~3-5 Größenordnungen schneller als die Bildung von Methan aus Methylradikalen durch Abstraktion eines H-Atoms. In diesem Fall stammen die Wasserstoffatome von den in der Reaktionsmischung enthaltenen Alkanen, der Ascorbinsäure oder dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[174]</sup> Daher ist es wahrscheinlich, dass der gelöste Sauerstoff in der Reaktionslösung zuerst die

Methylradikale abfängt und mit diesen zu Methanol reagiert und sich erst Methan bildet, nachdem der Sauerstoff in der Lösung verbraucht ist. Dies kann die recht geringe Ausbeute an Methan erklären. Daher wurde die Rolle des Sauerstoffes in dieser Reaktion überprüft. In Wasser lösen sich bei 25 °C 260 µM Sauerstoff; dies entspricht 260 nmol O<sub>2</sub> in einem Milliliter Reaktionslösung.<sup>[175-176]</sup> Pro Reaktionsansatz werden 500 nmol an Substrat eingesetzt. Dies würde bedeuten, dass bis zu 52 % der gebildeten Methylradikale von Sauerstoff gequench werden und die Ausbeute der Methylradikale bei weitem höher wäre. Daher wurde der Sauerstoffgehalt der Reaktionslösung mit einer Optode zur Sauerstoffmessung während der Reaktion überwacht. Hier konnte beobachtet werden, dass der Sauerstoffgehalt in der Lösung, nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu den restlichen Komponenten, sofort unter 1 µM fällt (siehe Abbildung 5.6). Dies ist im Einklang mit der Annahme, dass der gelöste Sauerstoff die gebildeten Methylradikale quench und sich erst Methan bilden kann, sobald der gesamte Sauerstoff aufgebraucht ist.



**Abbildung 5.6:** Messung der Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung (4 µmol Ferrihydrit, 50 µmol Ascorbinsäure, 100 µmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 µmol Methionin-Sulfoxid). Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fällt der Wert der Sauerstoffkonzentration in der Lösung auf unter 1 µM.

Diese Annahme wurde durch eine Messung des Methanolgehalts der wässrigen Phase gestützt. Da der Sauerstoffgehalt einer wässrigen Lösung stark von deren Temperatur abhängt, wurde die Reaktionslösung ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung bei 0°C, 10°C und 25°C mit reinem O<sub>2</sub> gesättigt. Je kälter eine wässrige Lösung ist, umso mehr O<sub>2</sub> ist in ihr gelöst: Bei 0°C sind dies 460 µM, bei 10°C 350 µM und bei 25°C 260 µM Sauerstoff.<sup>[175]</sup> Die Ansätze wurden als Triplikate unter den genannten Reaktionsbedingungen mit dem Substrat Methyl-Phenyl-Sulfoxid und dem [Fe<sup>II</sup>(L<sup>trio</sup>)(OTf)<sub>2</sub>]-Komplex bei 0°C, 10°C und 25°C mit einer ebenfalls auf die gewählte Temperatur gekühlten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt und

mit einer GC-MS-Messung auf Methanol untersucht. In allen Proben konnte Methanol gefunden werden. Allerdings wiesen die Werte bei 0°C und 25 °C große Schwankungen auf und es wird hier nur die Messung von 10°C diskutiert (eine Tabelle mit allen gemessenen Werten ist im Anhang A zu finden). Im Mittel wurden 46 % des in der Lösung befindlichen O<sub>2</sub> zu Methanol umgewandelt. Dies entspricht im Mittel 32 % des eingesetzten Methyl-Phenyl-Sulfoxids (siehe Tabelle 5.2). Da bei der durchgeführten Messung nur Methanol quantitativ bestimmt werden konnte, liegen keine Werte für die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure vor. Allerdings zeigen die Messungen des Methanolgehalts der Lösung, dass ein beträchtlicher Teil der bei der Methanogenese-Reaktion gebildeten Methylradikale von dem in der Lösung befindlichen Sauerstoff gequenchet werden.

**Tabelle 5.2:** Mittlere MeOH Konzentration nach einer Dreifachbestimmung, die Varianz zwischen den Messungen ist unterhalb 0,0005 g/L.

T [°C]	Nr.	MeOH [mg/L]	MeOH [µM]	Umwandlung des gelösten O <sub>2</sub> in Methanol [%]	Umwandlung von Thioanisol-Sulfoxid in Methanol [%]
10	1	4.74	148	42	30
	2	4.53	141	40	28
	3	6.72	197	56	39

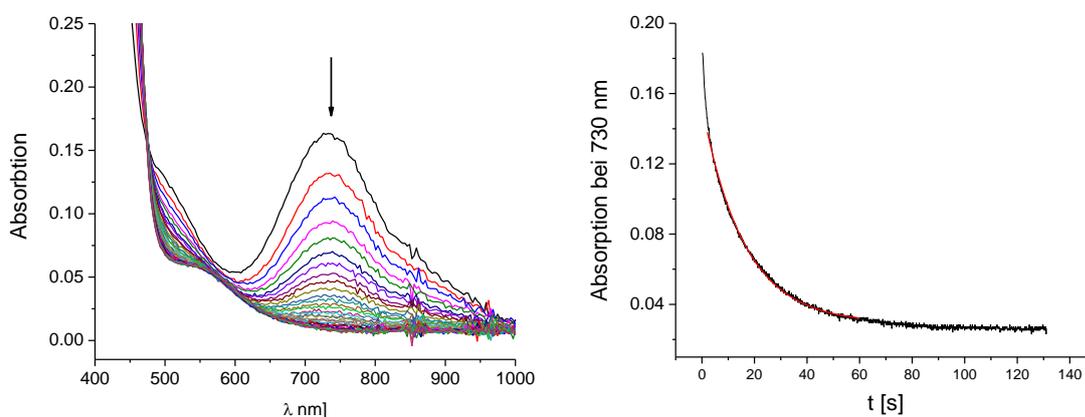
Die Werte in Tabelle 5.1 zeigen, dass die Methanogenese-Reaktion von Methyl-Phenyl-Sulfoxid im Gegensatz zu der mit Thioanisol effizienter ist und ca. doppelt so viel Methan gebildet wird. Dies liegt an der Tatsache, dass bei der Reaktion mit Thioanisol dieses zuerst zu Methyl-Phenyl-Sulfoxid oxidiert werden muss und dieses wiederum in einer zweiten Reaktion entweder zu Thioanisol-Sulfon oxidiert wird oder unter Abspaltung des Methylradikals eine Sulfinsäure bildet.

Diese Annahme wird durch kinetische Experimente mit Thioanisol und Methyl-Phenyl-Sulfoxid gestützt. Da Thioanisol nur sehr schlecht in Wasser löslich ist, wurde als Lösungsmittel Acetonitril gewählt. Das [Fe<sup>II</sup>(L<sup>O</sup>)(MeCN)]<sup>2+</sup>-Salz wurde in abs. Acetonitril gelöst und mit 5 eq Iodosobenzol zur Reaktion gebracht. Das überschüssige suspendierte Iodosobenzol konnte anschließend durch Zentrifugation unter Schutzgas aus der Reaktionslösung abgetrennt werden. Die Kinetik der Sulfoxidation zwischen dem bei Raumtemperatur stabilen [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>O</sup>)]<sup>2+</sup> und Thioanisol bzw. Methyl-Phenyl-Sulfoxid wurde mit einem mindestens zehnfachen Überschuss des entsprechenden Substrats untersucht. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante wurde der Zerfall der Eisen(IV)-Oxo-Verbindung mit Hilfe von stopped-flow-UV-Vis-NIR-Spektroskopie

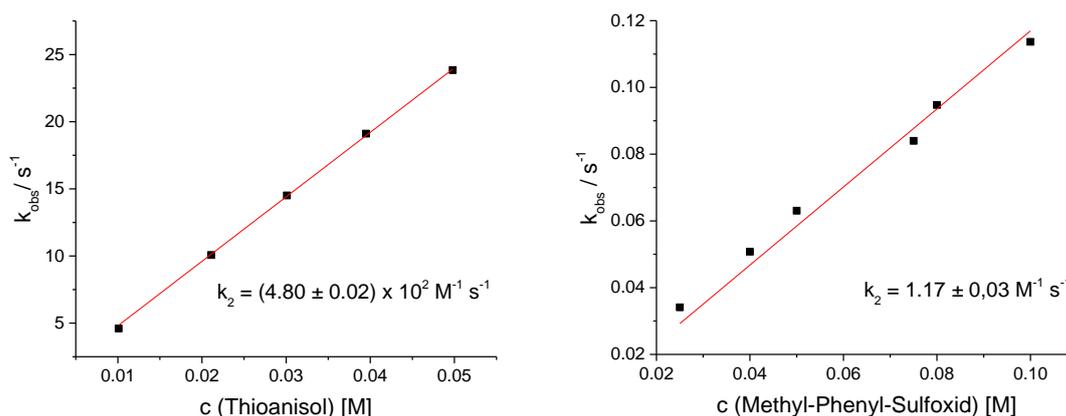
untersucht. Unter diesen pseudo-erster-Ordnung-Bedingungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] für die Zerfallskurven erhalten.

$$A_t = (A_0)e^{-k_{\text{obs}}t} \quad (5.1)$$

$A_t$  ist die Absorption zum Zeitpunkt  $t$ , und  $A_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{obs}}$ ) steigen linear mit der Konzentration des Substrates an und die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ( $k_2$ ) wurde über die Steigung der so erhaltenen Geraden ermittelt (siehe Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8)



**Abbildung 5.7:** Sulfoxidation von Methyl-Phenyl-Sulfoxid (50 eq) mit 1 mM  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  in Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre bei 298 K: links: spektrale Änderung des UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrum der dd-Übergangsbände von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  nach Zugabe von Methyl-Phenyl-Sulfoxid; rechts: zeitlicher Verlauf des Abbaus des dd-Übergangs von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  nach Zugabe von Methyl-Phenyl-Sulfoxid.

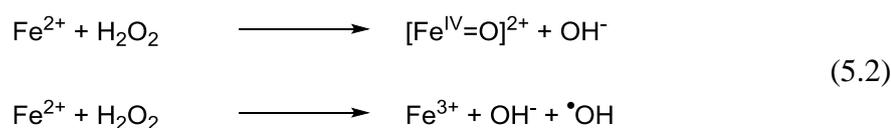


**Abbildung 5.8:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_2$  der Sulfoxidation von Thioanisol (links) und Methyl-Phenyl-Sulfoxid (rechts) mit 1 mM  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  in Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre bei 298 K.

Die Sulfoxidation des Thioethers Thioanisol zu Methyl-Phenyl-Sulfoxid ist um den Faktor 400 schneller als die Sulfoxidation von Methyl-Phenyl-Sulfoxid zum Methyl-Phenyl-Sulfon. Sowohl das durch die Sulfoxidation gebildete Methyl-Phenyl-Sulfoxid wie auch das Methyl-Phenyl-Sulfon konnten durch GC-MS-Messungen gefunden, jedoch nicht quantifiziert werden. Denkbar wäre, dass sich bei der Methanogenesereaktion mit Methyl-Phenyl-Sulfoxid als Substrat verschiedene Produkte bilden: Methyl-Phenyl-Sulfon, welches durch eine Sulfoxidation von Methyl-Phenyl-Sulfoxid entsteht, Methylradikale, die durch eine Abstraktion der Methylgruppe gebildet werden, oder ein Sulfoxid-Radikal-Kation, welches sich durch einen Elektronentransfer durch die  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies bildet.

Im obigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es wahrscheinlich ist, dass das gebildete Methan über eine homolytische Spaltung der S-CH<sub>3</sub>-Bindung des Methionin-Sulfoxids (oder einer anderen Sulfoxid-Verbindung) entsteht. Um diese Annahme zu stützen, wurden Spin-Trapping-Experimente durchgeführt. Bei diesen werden kurzlebige Radikale wie beispielsweise Methylradikale mit einem Spin-Trapping-Reagenz unter Ausbildung eines stabilen organischen Radikals abgefangen. Dieses organische Radikal kann mit ESR-Spektroskopie charakterisiert werden.

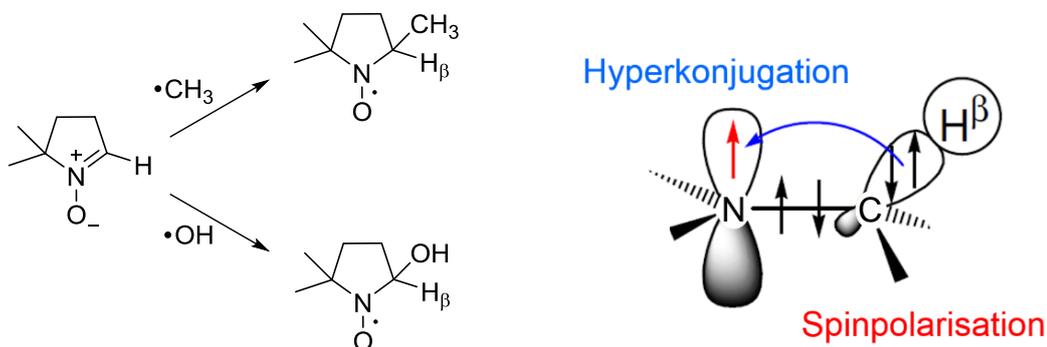
Da die Methanogenese-Reaktion unter hoch oxidativen Bedingungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel im Beisein eines Eisen(II)-Salzes durchgeführt wird, muss damit gerechnet werden, dass sich in der Fentonreaktion neben der hochvalenten Eisen(IV)-Oxo-Spezies  $\text{Fe}^{3+}$  und Hydroxid-Ionen sowie Hydroxyl-Radikale bilden.<sup>[8,177-178]</sup>



Bei der Wahl des Spin-Trapping-Reagenz ist es wichtig, dass dieses sowohl mit Methylradikalen als auch mit Hydroxylradikalen ein stabiles Radikal bildet und dass die beiden möglichen Derivate ein charakteristisches ESR-Spektrum aufweisen und klar voneinander unterscheidbar sind.

Die Wahl des Spin-Trapping-Reagenz fiel auf das Nitron DMPO (5,5-Dimethyl-Pyrrolin-N-Oxid), da dieses unter den gegebenen Bedingungen in wässriger Lösung stabil, die radikalische Addition schnell und es kommerziell verfügbar ist. Wichtig ist auch, dass sich die möglichen Produkte DMPO-OH und DMPO-CH<sub>3</sub> charakteristisch in ihren ESR-

Spektrern unterscheiden und dass es nicht zu Überlagerungen der beiden Spezies im Spektrum kommt (siehe Abbildung 5.9).<sup>[179]</sup>



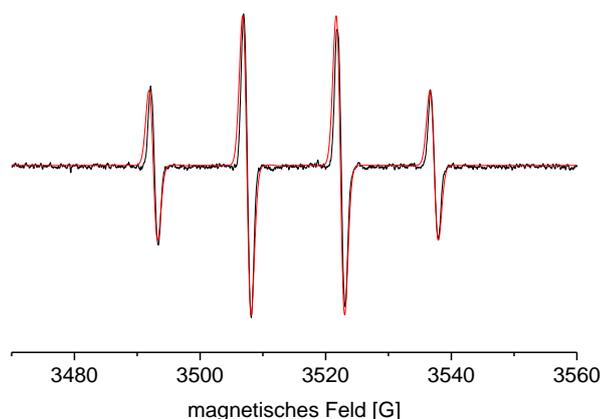
**Abbildung 5.9:** Links: Mögliche stabile DMPO-Radikale, nach Reaktion mit einem Methylradikal oder einem Hydroxylradikal. Rechts: Schematische Darstellung der Interaktionen im stabilen DMPO-Radikal.

Nach der Reaktion von DMPO mit einem kurzlebigen Radikal ist das freie Elektron über das Sauerstoff- und das Stickstoff-Atom delocalisiert. Durch Spinpolarisation wie auch durch Hyperkonjugation der C- $\text{H}_\beta$ -Bindung kommt es zu einer Interaktion des ungepaarten Spins mit den jeweiligen Kernspins des Stickstoff- und Wasserstoffatoms ( $\text{N}$ ,  $I = 1$ ;  $\text{H}$ ,  $I = 1/2$ ), was sich im ESR-Spektrum als Hyperfeinkopplungsmuster zeigt. Je nachdem, welche elektronischen Eigenschaften der sich in Nachbarschaft zum  $\text{H}_\beta$ -Atom befindliche Rest, in diesem Fall  $-\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_3$ , aufweist, kommt es zu unterschiedlichen Hyperfeinkopplungskonstanten. Da das Stickstoffatom einen Kernspin von  $I = 1$  (mit  $2I + 1$ , mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_I = +I, \dots, -I$ ) aufweist und dieser mit dem ungepaarten Elektron koppelt, spaltet sich das ESR-Signal des organischen Radikals in drei Linien auf. Da wiederum der Kernspin des  $\text{H}_\beta$ -Atoms über Hyperkonjugation mit dem ungepaarten Elektron wechselwirkt und Wasserstoff einen Kernspin von  $I=1/2$  (mit  $2I + 1$ , mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_I = +I, \dots, -I$ ) hat, werden die drei Linien nochmals in zwei Signale aufgespalten. Das DMPO-Radikal-Derivat weist nun ein Hyperfeinkopplungsmuster von sechs Linien auf. Das DMPO-OH-Radikal weist hier eine Besonderheit auf, da die Hyperfeinkopplungskonstante  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.9 \text{ G}$  ist und es zu einer genauen Überlappung der Linien mit einem Intensitätsverhältnis  $1 : 2 : 2 : 1$  kommt.

Alle Spin-Trapping-Experimente wurden, falls nicht anders vermerkt, in 1 ml einer entgasteten wässrigen 0.1 M DMPO-Lösung unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Spin-Trapping-Experimente werden aufgrund der Anisotropie des freien Radikals bei Raumtemperatur und in Lösung durchgeführt. Da das Lösungsmittel Wasser eine hohe Permittivität von  $\epsilon = 80.35 \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  aufweist, kommt es bei der Einstrahlung von

Mikrowellen zu starken dielektrischen Verlusten, was bedeutet, dass die Mikrowellenstrahlung vom Lösungsmittel Wasser, welches sich dabei erwärmt, absorbiert wird.<sup>[180]</sup> Daher wurde die Reaktionslösung mit einer dünnen Glaskapillare aufgenommen, diese in ein Messröhrchen überführt, und mittels ESR-Spektroskopie vermessen.

Bei Vorversuchen wurde 1 ml einer 0.1 M DMPO-Lösung mit 250  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Da  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wässriger Lösung sowohl Disproportionierungs- als auch Radikalreaktionen eingeht, enthält diese sowohl  $\text{O}_2$  als auch OH-Radikale. Letztere werden von DMPO abgefangen (siehe Abbildung 5.10). Das charakteristische Hyperfeinkopplungsmuster des DMPO-OH-Radikals mit den Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_N = a_H = 14.90$  G zeigt, dass sich OH-Radikale in der Methanogenese-Reaktion bilden können, die eine Konkurrenz- bzw. eine Rekombinationsreaktion mit den gebildeten Methylradikalen eingehen können. Das gemessene ESR-Spektrum wurde simuliert und die berechneten Werte der Hyperfeinkopplungskonstanten stimmen mit den Literaturwerten von DMPO-OH überein.<sup>[179]</sup>



**Abbildung 5.10:** X-Band-ESR-Spektrum von DMPO-OH mit  $g_{\text{iso}} = 2.00580$ ,  $a_N = a_H = 14.90$  G,  $\nu = 9.863241$  GHz in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 298 K; rot: simuliertes ESR-Spektrum von DMPO-OH mit  $g_{\text{iso}} = 2.00580$ ,  $a_N = a_H = 14.90$  G; 1 ml wässrige Lösung mit DMPO (100 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.25 mmol).

Hier und wie oben schon in der Fentonreaktion gezeigt, wird deutlich, dass sich Hydroxylradikale in der Standardreaktionslösung der Methanogenese-Reaktion, die diese stören können, befinden.

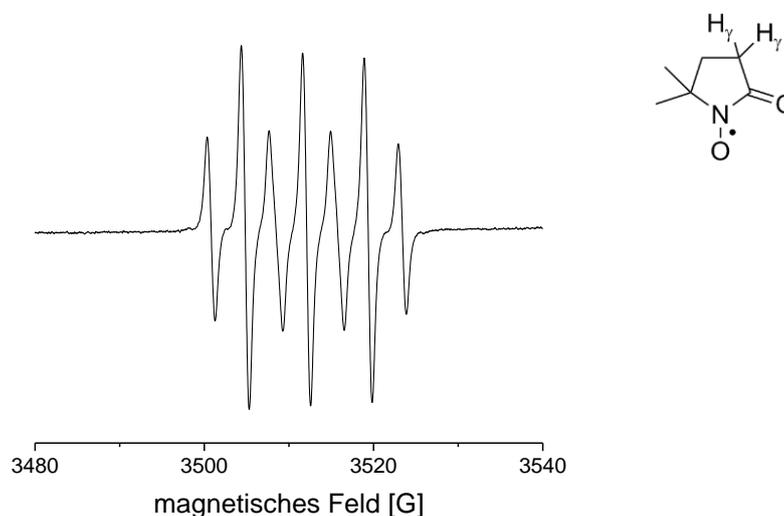
Ascorbinsäure ist bekannt dafür, dass sie als Radikalfänger in Organismen die Fähigkeit besitzt, Radikale wie das Hydroxylradikal  $\cdot\text{OH}$  und das Superoxidradikal  $\text{O}_2^{\cdot-}$  abzufangen. Bei der Verstoffwechslung des Sauerstoffs kann in Zellen beispielsweise bei der

Endreaktion der Atmungskette das Superoxidradikal  $O_2^{\cdot-}$  gebildet werden. Dieses hochreaktive Radikal erzeugt in der Zelle sog. oxidativen Stress und ist in der Lage, Zellstrukturen zu zerstören. Das Enzym Superoxid-Dismutase oder die in der Zelle befindliche Ascorbinsäure überführen das Superoxidradikal  $O_2^{\cdot-}$  in  $H_2O_2$ , welches durch das Katalase Enzym abgebaut wird.<sup>[181-182]</sup>

Dies erklärt, warum die Ascorbinsäure so wichtig für die hier untersuchte Methanogenese-Reaktion ist, da sie die Hydroxyl-Radikale unter Bildung von Dehydroascorbinsäure abfängt und die Hydroxyl-Radikale somit nicht in der Lage sind, z.B. Rekombinationsreaktionen mit den gebildeten Methyl-Radikalen einzugehen.

Da die Kinetik der Reaktion von Methyl-Radikalen mit DMPO mit  $1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  um zwei Größenordnungen kleiner ist als die Kinetik der Reaktion von Hydroxyl-Radikalen mit DMPO mit  $2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , wurde die Konzentration des Substrates, in diesem Fall Methionin-Sulfoxid, um den Faktor 10 bezogen auf den Eisen(II)-Komplex erhöht.

In ersten Versuchen wurde ein Ansatz von 100 mmol DMPO, 900  $\mu\text{mol}$   $H_2O_2$ , 450  $\mu\text{mol}$  ASC, 225  $\mu\text{mol}$   $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]$  und 2.250 mmol MSO gewählt (siehe Abbildung 5.11).



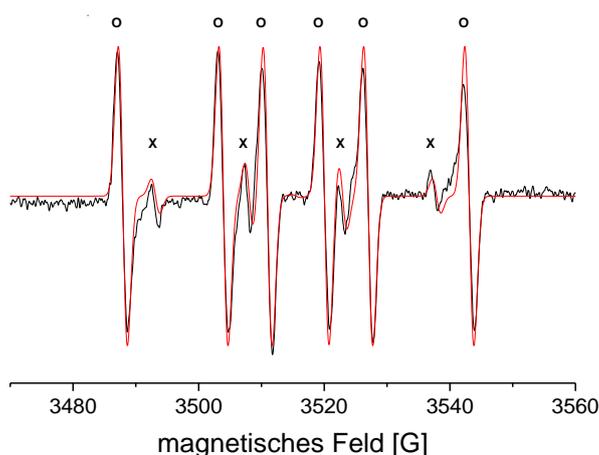
**Abbildung 5.11:** X-Band-ESR-Spektrum von DMPOX mit  $g_{\text{iso}} = 2.0069$ ;  $a_{\text{N}} = 7.3 \text{ G}$ ,  $a_{\text{H}\gamma} = 4.1 \text{ G}$   $v = 9.8635451 \text{ GHz}$  in  $H_2O$  bei 298K. In 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol),  $H_2O_2$  (900  $\mu\text{mol}$ ), ASC (450  $\mu\text{mol}$ ),  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})]^{2+}$  (225  $\mu\text{mol}$ ), MSO (2.250 mmol).

Das erhaltene ESR-Spektrum zeigt ein Signal mit einem Hyperfeinkopplungsmuster mit den Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_{\text{N}} = 7.3 \text{ G}$  und  $a_{\text{H}\gamma} = 4.1 \text{ G}$ . Da die Kerne von zwei Wasserstoffatomen  $H_{\gamma}$  mit dem freien Elektronenspin am Stickstoff koppeln, kommt es zu einer Aufspaltung der Hyperfeinkopplung in zwölf Linien. Allerdings sind sechs dieser

Linien genau überlagert und ergeben im ESR-Spektrum die drei intensivsten Signale. Zwischen den drei intensivsten Signalen liegen zwei breitere Signale. Hier handelt es sich um jeweils zwei Signale, die sich nicht ganz genau überlagern. Die im Vergleich zu DMPO-OH kleineren Hyperfeinkopplungskonstanten kommen dadurch zustande, dass die Kopplung des freien Elektronenspins am Stickstoff mit dem Kernspin der  $H_\gamma$ -Atome über den Raum schwächer ist.

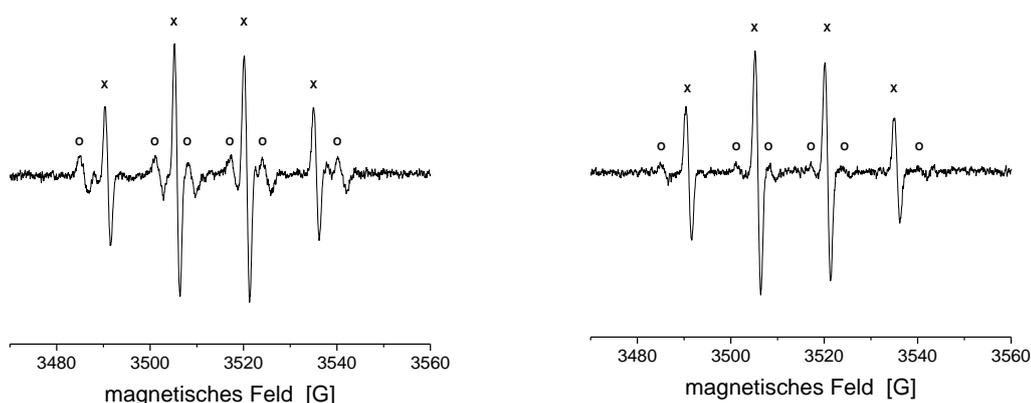
Dass hier keine Methyl-Radikale abgefangen werden konnten, liegt daran, dass die Spintrap DMPO sofort von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  oder  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  zu DMPOX oxidiert wird. Da Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen starke, sauerstoffübertragende Oxidationsmittel sind, ist die Oxidation der hochreaktiven Spin-Trapp nicht unerwartet.

Daher ist der Einsatz von Bispidin-Eisen-Verbindungen bei Spin-Trapping-Experimenten nicht sinnvoll und deshalb wurden diese durch das Salz  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OTf}_2$  ersetzt. In weiteren Versuchen wurde ein Ansatz von 100 mmol DMPO, 250  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , 250  $\mu\text{mol}$  ASC, 250  $\mu\text{mol}$   $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OTf}_2$  und 2.50 mmol MSO gewählt. Das erhaltene ESR-Spektrum zeigt ein Signal mit einem Hyperfeinkopplungsmuster und den Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_{\text{N}} = 16.06$  G und  $a_{\text{H}\gamma} = 23.05$  G (**O**), welches dem DMPO- $\text{CH}_3$ -Radikal zugeordnet werden kann. Ein weiteres schwächeres Signal mit den Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.90$  G kann dem DMPO-OH Radikal zugeordnet werden (**X**). Die beiden überlagerten ESR-Spektren wurden einzeln simuliert und im Verhältnis 9:2 zusammengeführt. Die gemessenen Werte der Hyperfeinkopplungskonstanten stimmen auch hier mit den Literaturwerten der Hyperfeinkopplungskonstanten der Radikale DMPO- $\text{CH}_3$  und DMPO-OH überein (siehe Abbildung 5.12).<sup>[179]</sup>



**Abbildung 5.12:** X-Band-ESR-Spektrum von DMPO-CH<sub>3</sub> (O) mit  $g_{\text{iso}} = 2.00574$ ,  $a_{\text{N}} = 16.06$  G,  $a_{\text{H}} = 23.05$  G,  $\nu = 9.8639031$  GHz und DMPO-OH (X) in H<sub>2</sub>O bei 298 K; rot: simuliertes und zusammengefügtes ESR-Spektrum von DMPO-CH<sub>3</sub> mit  $g_{\text{iso}} = 2.00574$ ,  $a_{\text{N}} = 16.06$  G  $a_{\text{H}} = 23.05$  G und DMPO-OH (X) mit  $g_{\text{iso}} = 2.00580$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.90$  G im Verhältnis 9:2; in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.25 mmol), ASC (0.25 mmol), FeOTf<sub>2</sub> (0.25 mmol), MSO (2.5 mmol).

Wird aus dem oben genannten Ansatz mit 100 mmol DMPO, 250  $\mu\text{mol}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 250  $\mu\text{mol}$  ASC, 250  $\mu\text{mol}$  Fe<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> und 2.50 mmol MSO in 1 ml Wasser entweder das Fe<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub>-Salz oder die Ascorbinsäure entfernt, so bilden sich kaum Methylradikale, welche von DMPO abgefangen werden können. In beiden Fällen dominieren die mit DMPO abgefangenen OH-Radikale das gemessene Spektrum (siehe Abbildung 5.13).



**Abbildung 5.13:** Links: X-Band-ESR-Spektrum von DMPO-OH (x;  $g_{\text{iso}} = 2.00580$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.90$  G,  $\nu = 9.863241$  GHz (in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.25 mmol), ASC (0.25 mmol), MSO (2.5 mmol)). Rechts: X-Band ESR-Spektrum von DMPO-OH (x;  $g_{\text{iso}} = 2.00585$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.91$  G) und DMPO-CH<sub>3</sub> (o;  $g_{\text{iso}} = 2.0058$ ,  $a_{\text{N}} = 16.06$  G,  $a_{\text{H}} = 23.05$  G,  $\nu = 9.863566$  GHz); (in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.25 mmol), MSO (2.5 mmol), FeOTf<sub>2</sub> (0.25 mmol)).

Wie in Abbildung 5.12 eindeutig dargestellt, quencht Ascorbinsäure Hydroxyl-Radikale weit effizienter als Methyl-Radikale oder Ferryl-Spezies.<sup>[183-184]</sup> Die durchgeführten ESR-

Versuche zeigen eindeutig, dass die Methanogenese-Reaktion nur im Beisein von Ascorbinsäure und eines Fe<sup>II</sup>-Salzes abläuft.

Es konnte zum einen gezeigt werden, dass die Methanogenese-Reaktion über eine homolytische Spaltung der S-CH<sub>3</sub>-Bindung wie zuvor postuliert abläuft. Dies wurde mit den Ergebnissen der Spin-Trapping-Experimente eindeutig bewiesen. Zum anderen konnte durch die Wahl der Bispidin-Eisen(II)-Katalysatoren, welche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen reagieren, gezeigt werden, dass die Methanogenese-Reaktion über einen nukleophilen Angriff der Oxo-Gruppe eingeleitet wird. Zur genauen Mechanismusaufklärung wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, die im nächsten Teilkapitel folgen.

### 5.3 Theoretische Untersuchungen der Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierten Methanogenese

Da in der Reaktion zwischen hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen unter hoch oxidativen aeroben Bedingungen das reduzierte organische Molekül Methan entsteht, besteht hohes Interesse an der Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Unter Zuhilfenahme der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden deshalb die Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-katalysierte Sulfoxidation und die Demethylierung von Methionin-Sulfoxid untersucht.

Der erste Schritt der Sulfoxidation erfolgt durch einen nukleophilen Angriff des Sauerstoffs des Ferrylkomplexes auf das Schwefelatom des Methionin-Sulfoxid-Moleküls. Da das „weiche“ Schwefelatom mit seinen diffusen Orbitalen leicht polarisierbar ist, muss die Auswahl des Basissatzes sehr sorgfältig durchgeführt werden, da es sonst unter Umständen zur Unterschätzung der Bindungsstärke und somit zu strukturellen Fehlern kommen kann.<sup>[185-186]</sup> Daher wurde das Methionin-Sulfoxid-Molekül in Kombination von verschiedenen Funktionalen und Basissätzen berechnet und mit der Kristallstruktur verglichen. Da die oben diskutierten Reaktionen in wässriger Lösung bei niedrigen pH-Werten durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass die Aminosäure Methionin-Sulfoxid in ihrer protonierten Form vorliegt, weshalb wurden die Strukturoptimierungen von Methionin-Sulfoxid (MSO) in der Gasphase und mit dem Solvensmodell PCM (*polarizable continuum model*) in H<sub>2</sub>O durchgeführt wurden. Die im Solvensmodell optimierte Struktur von MSO liegt gewinkelt vor und ist über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Aminogruppe und dem Sauerstoffatom am Schwefel verbrückt. In der Gasphase liegt das MSO-Molekül gestreckt vor. Da im Solvensmodell eine andere, der Realität mehr entsprechende Form von MSO vorliegt, wurde für alle nachfolgenden Rechnungen das Solvensmodell PCM und damit die gewinkelte Form von MSO gewählt.<sup>[187]</sup> Wie in Tabelle 5.3 zu erkennen, kommt es bei der Geometrieoptimierung von MSO je nach Methode und Basissatz teilweise zu starken Abweichungen zwischen den Bindungslängen der Kristallstruktur und den optimierten Strukturen. Gerade der Basissatz LanL2DZ, welcher ein *valence double zeta* Basissatz ohne *polarization function* ist, eignet sich nicht für die korrekte Darstellung der Bindungen zum Schwefel. Die Ahlrichs-Basissätze (Def2TZVP-Familie) weisen alle eine ähnlich gute

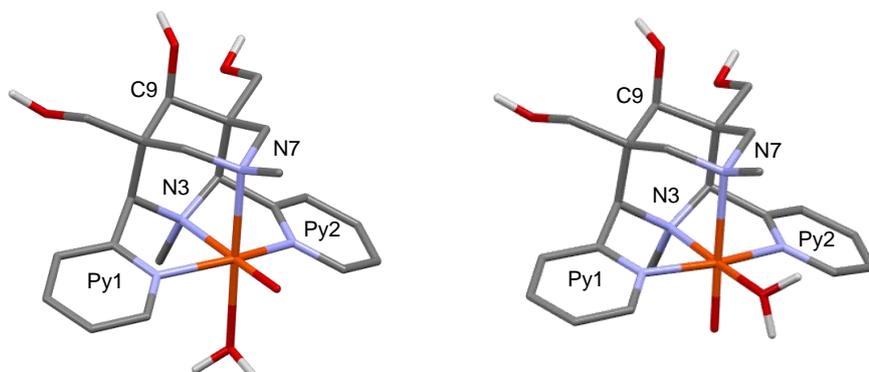
Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von MSO auf, während die Dunning-Basissätze aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ die Bindungsstärke zum Schwefel unterschätzen. Da es innerhalb der Alrichs-Basissatz-Familie kaum zu Unterschieden vom kleinsten Basissatz Def2TZVP hin zum größten Basissatz Def2QZVPP kommt, der Rechenaufwand jedoch um ein Vielfaches steigt, je größer der Basissatz ist, wurde für die weiteren Untersuchungen der Basissatz Def2TZVP verwendet. Die Kombination aus dem Funktional BHandHLYP und dem Basissatz Def2TZVP beschreibt zwar die C-S-Bindungen am besten, überschätzt aber die S-O-Bindung. Da durch den nukleophilen Angriff der Ferryl-Spezies eine neue S-O-Bindung geknüpft wird, liegt der Fokus auf der bestmöglichen Beschreibung dieser Bindung. Daher fällt die Wahl auf die Funktional/Basissatz-Kombination B3LYP/Def2TZVP, und alle nachfolgenden computerchemischen Untersuchungen wurden mit dieser Kombination durchgeführt.

**Tabelle 5.3:** Vergleich verschiedener Basissätze und Funktionale zwischen den Bindungslängen der optimierten Struktur von Methionin-Sulfoxid und der Kristallstruktur.

Funktional <sup>[64-65,188-193]</sup>	Basissatz <sup>[194-204]</sup>	S-CH <sub>3</sub> [Å]	S=O [Å]	S-(CH <sub>2</sub> )R [Å]
	Kristallstruktur <sup>[205]</sup>	1.760	1.522	1.787
BP86	def2TZVP	1.812	1.542	1.838
PW91	def2TZVP	1.807	1.530	1.830
BHandHLYP	def2TZVP	1.781	1.505	1.800
uB3LYP	LanL2DZ	1.889	1.717	1.923
uB3LYP	def2TZVP	1.804	1.526	1.826
uB3LYP	def2TZVPP	1.804	1.525	1.826
uB3LYP	def2QZVP	1.803	1.523	1.825
uB3LYP	def2QZVPP	1.803	1.523	1.825
uB3LYP	AUG-cc-pVTZ	1.813	1.542	1.836
uB3LYP	AUG-cc-pVQZ	1.807	1.531	1.829

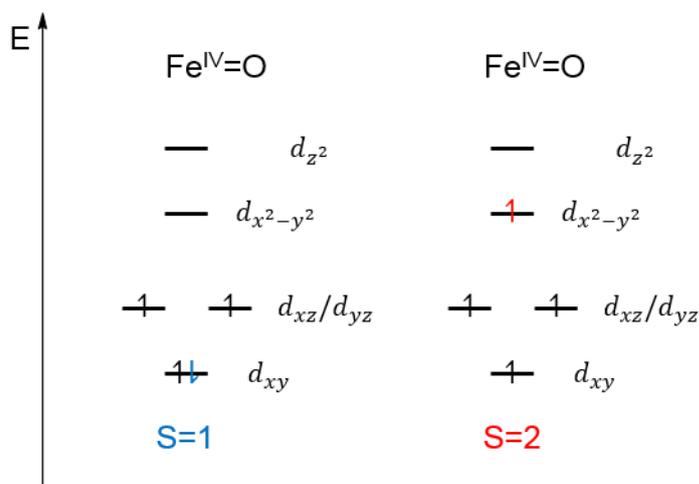
Frühere DFT-Untersuchungen zeigten, dass sich beim Umsatz von [Fe<sup>II</sup>(L)(OTf)<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei neutralem pH oder in organischen Lösungsmittel der Ferryl-Komplex [Fe<sup>IV</sup>(O)(OH)(L)]<sup>+</sup> bildet.<sup>[206]</sup> Da die Methanogenese-Experimente in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 2-2.5 durchgeführt wurden, wird davon ausgegangen, dass die Ferryl-Verbindung als [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>trio</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> vorliegt. Für die hochvalenten Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen der tetradentaten Bispidinkomplexe existieren zwei mögliche Diastereomere: Eines mit der Oxo-Gruppe *trans* zu N3, und eines *trans* zu N7

(siehe Abbildung 5.14). Diese werden im Folgenden  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 bzw.  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7 genannt (siehe auch Kapitel 2).



**Abbildung 5.14:** Mögliche Diastereomere von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ; links: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N3, rechts: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N7. Die z-Achse ist entlang der der Fe-O-Bindung definiert. Die x- und y-Achse liegen in der Ebene von Py1, Py2 und N7 (trans N3) oder N3 (trans N7).

Für die Ferryl-Komplexe sind die die elektronischen Konfigurationen high-spin  $S=2$  und intermediate-spin  $S=1$  möglich (siehe Abbildung 5.15).



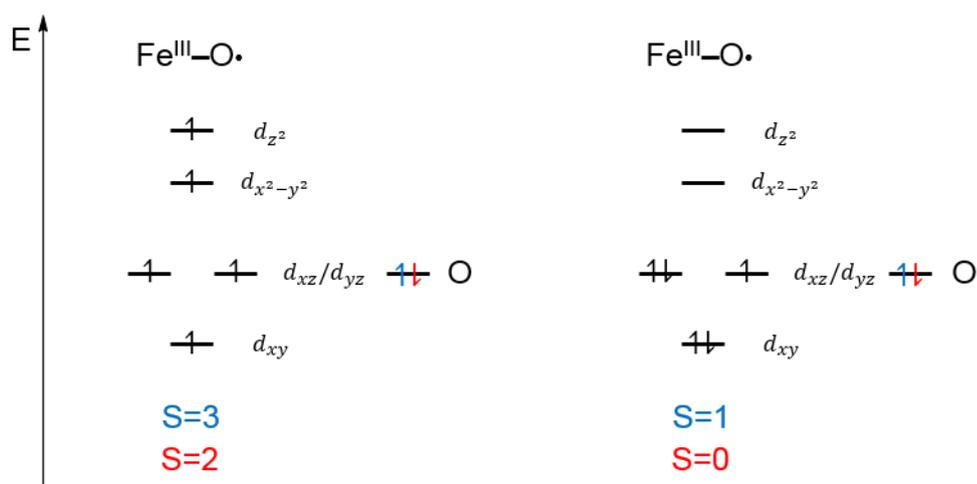
**Abbildung 5.15:** Schematische Darstellung des Ligandenfeldes der Spinzustände  $S=2$  und  $S=1$  für  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ . (siehe auch Kapitel 2 Abbildung 2.11).

Für einen reinen  $S=1$  und  $S=2$  Zustand sollte die Spindichte auf dem Eisenatom für  $S=1$  bei 2 und für  $S=2$  bei 4 liegen. Die optimierten Strukturen von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 zeigen Spindichten von 3.116 für  $S=2$  und 1.242 für  $S=1$  auf dem Eisenatom, und von 0.708 für  $S=2$  und 0.855 für  $S=1$  auf dem Sauerstoffatom (siehe Tabelle 5.4).

**Tabelle 5.4:** Ladung und Spindichten auf dem Eisen- und Sauerstoffatom am Beispiel von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 für die Spinkonfigurationen  $S=2$  und  $S=1$  (für die Ladungen und Spindichten aller Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  siehe Anhang A).

Komplex	S	Fe		O	
		Ladung	Spindichte	Ladung	Spindichte
$[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N3	2	0.41	3.116	-0.47	0.708
	1	0.10	1.242	-0.45	0.855

Daher muss die mesomere Grenzstruktur von Eisen(IV)-Oxo, das Eisen(III)-O-Radikal berücksichtigt werden. In der high-spin Konfiguration  $S=5/2$  des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum kann der freie Spin des Sauerstoff-Radikals ferromagnetisch oder antiferromagnetisch koppeln. Dadurch resultiert ein Gesamtspin von  $S=3$  bzw.  $S=2$ . In der low-spin  $S=1/2$  Konfiguration des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions ist eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung des Sauerstoffradikals mit einem resultierenden Gesamtspin von  $S=1$  und  $S=0$  möglich (siehe Abbildung 5.16).



**Abbildung 5.16:** Schematische Darstellung des Ligandenfeldes der möglichen Spinzustände für  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$ . Die energetische Lage des Sauerstoff-Orbitals wurde willkürlich gewählt und ist entweder mit einem  $\alpha$ -Spin oder  $\beta$ -Spin besetzt. Der  $\alpha$ -Spin des ungepaarten Elektrons des Sauerstoffatoms koppelt ferromagnetisch mit den Orbitalen des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Kerns und ist blau dargestellt, der  $\beta$ -Spin koppelt antiferromagnetisch und ist rot dargestellt.

Daher wurden die beiden Diastereomere von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 und  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7 jeweils mit den Spinzuständen  $S=3$ ,  $S=2$ ,  $S=1$ ,  $S=0$  optimiert und die erhaltenen Minima durch Berechnung der zweiten Ableitungen (Frequenzen) überprüft. Hier zeigt sich, dass der energetisch günstigste Ferrylkomplex das Isomer  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 mit einer elektronischen high-spin Konfiguration

von S=2 ist. Jedoch sollte beachtet werden, dass der S=1 Zustand, wird  $\Delta H$  betrachtet, mit  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch kaum höher liegt (siehe Tabelle 5.5).

**Tabelle 5.5:** Vergleich der Energiedifferenzen verschiedener Spinzustände der Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

Diastereomere	S	Solvens/ Koligand	$\Delta E + \text{ZPE}$ [kJ/mol]	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta G$ [kJ/mol]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
$[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N3	3	H <sub>2</sub> O	93.31	95.71	85.35	
	2	H <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	
	1	H <sub>2</sub> O	9.21	2.51	20.22	H <sub>2</sub> O -159.47 OH -38.70
	0	H <sub>2</sub> O	115.98	113.42	120.75	
$[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N7	3	H <sub>2</sub> O	101.04	98.34	100.22	OH -49.83
	2	H <sub>2</sub> O	23.75	19.80	29.17	H <sub>2</sub> O -79.89 OH -69.81
	1	H <sub>2</sub> O	19.40	16.25	25.15	
	0	H <sub>2</sub> O	60.82	57.71	68.87	

Die elektronischen Zustände S=3 und S=0 sind mit einer Enthalpie-Differenz von  $96 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $113 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Vergleich zum S=2 Zustand energetisch deutlich instabiler und dadurch nicht relevant. Es zeigt sich, dass für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7 im Vergleich zum entsprechenden trans N3 Isomer die Spinzustände S=2 und S=1 (S=3 und S=1 sind auch hier nicht relevant) energetisch höher liegen. Daher ist es wahrscheinlich, dass der Ferrylkomplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  in Wasser mit der Oxogruppe *trans* zu N3 und einem Gesamtspin von S=2 vorliegt. Dies ist im Einklang mit experimentellen Daten, da die Ferrylkomplexe der tetradentaten Bispidinliganden in wässriger Lösung im UV-Vis-NIR Spektrum keine Bande bei 760 nm aufweisen, welche dem charakteristischen dd-Übergang der S=1 Spezies zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 2 und 3).

Anhand der optimierten Strukturen kann gezeigt werden, dass der Quintett-Zustand Jahn-Teller-aktiv ist und es zu einer Elongation der Bindungen, die senkrecht zur  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Bindung liegen, kommt (siehe Tabelle 5.6). Diese pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung lässt sich damit erklären, dass zum einen die Liganden H<sub>2</sub>O und Pyridin, die sich in der senkrecht zur  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Achse liegenden xy-Ebene befinden, ein schwaches Ligandenfeld induzieren. Zum anderen ist bei der high-spin Konfiguration das antibindende  $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbital besetzt und es kommt, wie in Abbildung 5.17 anschaulich gezeigt, zu einer Wechselwirkung mit den in der xy-Ebene liegenden Liganden-Orbitalen und einer daraus

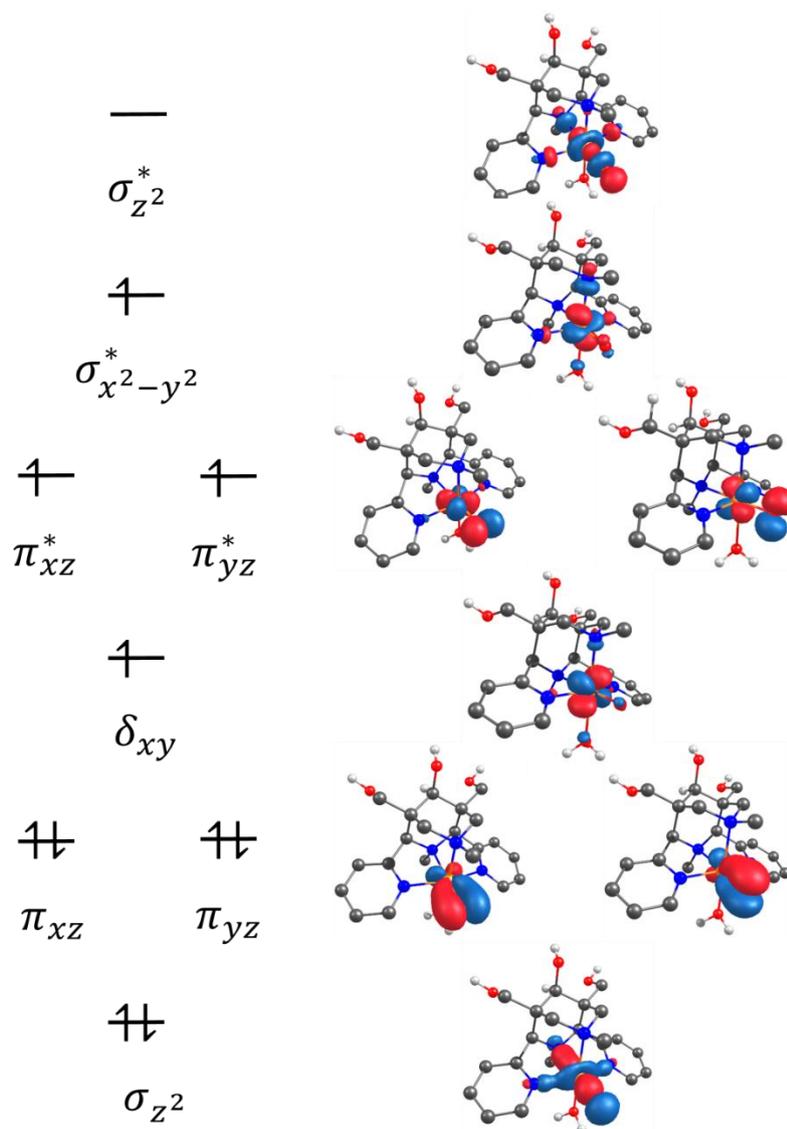
resultierenden Elongation der Bindungen.<sup>[42,45,166]</sup> Das energetisch höher liegende  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7 Isomer im Quintett-Zustand zeigt ein ähnliches Verhalten: hier sind die senkrecht zur  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Achse liegenden Bindungen auch elongiert und kommt es zu einer pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung (siehe Tabelle 5.7).

**Tabelle 5.6:** Strukturelle Daten von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 für die Elektronenkonfiguration S=2 und S=1.

[Å] bzw [°]	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N3	
	S=2	S=1
Fe-N3	2.091	2.111
Fe-N7	2.280	2.115
Fe-Py1	2.044	1.995
Fe-Py2	2.043	1.995
Fe-O	1.627	1.628
Fe-H <sub>2</sub> O	2.329	2.066
Py1-Fe-Py2	158.1	161.0
O-Fe-H <sub>2</sub> O	85.8	90.6
N7-Fe-H <sub>2</sub> O	178.0	176.1

**Tabelle 5.7:** Strukturelle Daten von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7 für die Elektronenkonfiguration S=2 und S=1.

[Å] bzw [°]	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N7	
	S=2	S=1
Fe-N3	2.202	1.985
Fe-N7	2.257	2.292
Fe-Py1	2.101	2.000
Fe-Py2	2.101	2.004
Fe-O	1.624	1.625
Fe-H <sub>2</sub> O	2.122	2.070
Py1-Fe-Py2	156.00	167.86
O-Fe-H <sub>2</sub> O	86.31	87.08
N7-Fe-H <sub>2</sub> O	92.77	90.62



**Abbildung 5.17:** Elektronenkonfiguration der Fe<sup>IV</sup>-O-Bindung des Zustandes S=2 für [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Dargestellt sind die natürlichen Orbitale mit einem Schwellenwert für die Orbital-Darstellung von 0.06 (Iso-value 0.06) (siehe auch die natürlichen Orbitale von (2) und (4) in Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21).

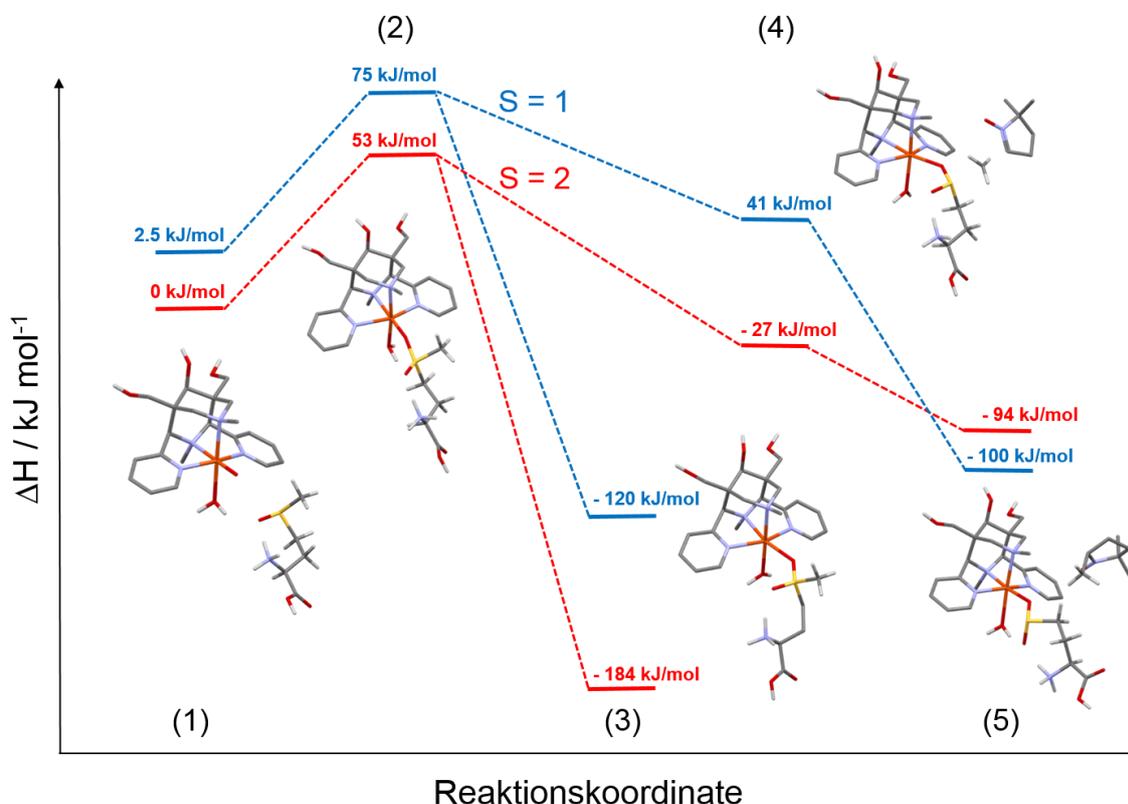
Für die in Tabelle 5.5 dargestellten Isomere [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> trans N3 S=1, [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> trans N7 S=3 und S=2 wurden imaginäre Frequenzen, die Gerüstschwingungen zugeordnet werden können, erhalten. Hier handelt es sich um eine asymmetrische Dreh/Streckschwingung der Alkoholgruppe an C9 (siehe Abbildung 5.14) und zusätzlich bei den Isomeren [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> trans N3 S=2 und [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>triol</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> trans N7 S=2 um eine asymmetrische Streckschwingung des Koliganden H<sub>2</sub>O. Durch imaginäre Frequenzen ändert sich die Anzahl der Freiheitsgrade im Molekül. Da jedoch die Anzahl der realen Freiheitsgrade eines Moleküls direkt in die

Berechnung der Entropie eingeht, sind die Werte der freien Enthalpie  $\Delta G$  nicht vergleichbar und es werden hier nur die Werte der Enthalpie  $\Delta H$  betrachtet.

Im Folgenden wird der Ferryl-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3, S=2 als Bezugspunkt für alle weiteren Rechnungen und die daraus resultierenden Energiedifferenzen behandelt. Da die elektronischen Konfigurationen von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 für S=2 und S=1 sich nur um  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta H$ ) unterscheiden, wurde die Eisen(IV)-Oxo-katalysierte Sulfoxidation bzw. Methanogenese-Reaktion für beide Spinzustände untersucht.

Wie in Abbildung 5.18 gezeigt, findet sowohl die Sulfoxidation als auch die Methanogenese-Reaktion auf der Quintett-Potentialhyperfläche statt und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für beide Reaktionen ist der nukleophile Angriff der Oxo-Gruppe auf das Schwefelatom des Methionin-Sulfoxid-Moleküls mit einer Barriere von  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Übergangszustand (2) befinden sich vier ungepaarte Elektronen auf dem Eisenzentrum, was im Einklang mit der high-spin  $d^4$  Konfiguration ist. Zusätzlich ist weitere Spindichte, welche antiferromagnetisch gekoppelt ist, über das Schwefelatom und die Methylgruppe verteilt (Tabelle 5.12). Durch die partielle Oxidation des Schwefels im Übergangszustand (2) wird die S-CH<sub>3</sub>-Bindung geschwächt und ist im Vergleich zum koordinierten Methionin-Sulfon (3) verlängert ( $1.796 \text{ \AA}$  im Übergangszustand (2) und  $1.776 \text{ \AA}$  im koordinierten Methionin-Sulfon (3), siehe Tabelle 5.10 und Tabelle 5.13). Im Übergangszustand (2) ist im Vergleich zum koordinierten Methionin-Sulfon (3) die Bindungsbildung zwischen dem Sauerstoffatom des Ferryl-Komplexes und dem Schwefelzentrums noch nicht weit fortgeschritten. Die Fe<sup>IV</sup>-O Bindung ist um  $0.1 \text{ \AA}$  elongiert (Fe-O-Bindung in (1):  $1.627 \text{ \AA}$ , Fe-O-Bindung in (2):  $1.727 \text{ \AA}$ ) und die sich ausbildende O-S-Bindung in (2) ist mit  $2.205 \text{ \AA}$  im Gegensatz zum koordinierten Methionin-Sulfon (3), welches mit  $1.469 \text{ \AA}$  Doppelbindung-Charakter aufweist, nur schwach ausgebildet. Die Berechnung des Übergangszustands (2) ist sowohl für den S=2 als auch für den S=1 Zustand nicht trivial, da kleine Änderungen des Fe-O-S Winkels zu großen Unterschieden in der Energie und damit zu Problemen bei der Geometrieoptimierung führten. Dies kann mit der elektronischen Struktur des nukleophilen Angriffs der Sauerstoffgruppe des Ferrylkomplexes auf das Schwefelatom erklärt werden, der über einen  $\sigma$ - oder einen  $\pi$ -Angriff erfolgen kann.<sup>[207]</sup>

In den Tabelle 5.8 - Tabelle 5.13 sind die Enthalpien, Bindungslängen und –winkel, sowie die Spindichten, der Sulfoxidation bzw. Methanogenese-Reaktion von MSO und der Sulfoxidation von MET aufgeführt.



**Abbildung 5.18:** Reaktionskoordinate der Sulfoxidation und Methanogenese-Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  trans N3 und MSO. Rot: Die Reaktionskoordinate mit einer Gesamtspinkonfiguration von S=2; Blau: Die Reaktionskoordinate mit einer Gesamtspinkonfiguration von S=1;  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})]^{2+}$  trans N3, S=2 wurde als Bezugspunkt definiert.

Wird zum Vergleich Methionin anstatt Methionin-Sulfoxid als Substrat eingesetzt, so erhält man eine Barriere von  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$ , welche  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  unter der Barriere des Übergangszustands (2) liegt (siehe Tabelle 5.9). Dies ist im Einklang mit den im Kapitel 5.2 gezeigten experimentellen Ergebnissen. Die Untersuchung der Kinetik der Sulfoxidation von Thioanisol und Thioanisol-Sulfoxid (siehe Abbildung 5.8) zeigte, dass die erste Sulfoxidation von Thioanisol um den Faktor 400 schneller ist als die zweite Sulfoxidation von Thioanisol-Sulfoxid.

Im Übergangszustand (2) gibt es zwei Möglichkeiten zum weiteren Vorlauf der Reaktion und es kommt zu einer Aufspaltung der Reaktionskoordinate. Zum einen ist eine Sulfoxidation des Methionin-Sulfoxids zum Methionin-Sulfon möglich, welches in (3) noch an das high-spin  $d^6 \text{ Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum koordiniert ist. Auf dem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum befinden sich

vier ungepaarte Elektronen, während auf dem Sauerstoff und Schwefelzentrum kaum noch Elektronendichte zu finden ist (siehe Tabelle 5.12).

Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass es zu einer homolytischen Spaltung der im Übergangszustand (2) geschwächten S-CH<sub>3</sub>-Bindung unter Ausbildung eines Methylradikals und eines Sulfinensäure-Derivats kommt.

Wie schon in Kapitel 5.2 diskutiert, eignet sich der Radikalfänger DMPO zum Abfangen von Methylradikalen. Wird der Methylgruppe DMPO im Übergangszustand (2) als Reaktionspartner angeboten, so wird die S-CH<sub>3</sub>-Bindung in einem ohne Energiebarriere zugänglichen Übergangszustand (4) homolytisch und barrierefrei mit -27 kJ mol<sup>-1</sup> unter Ausbildung des Methylradikal-DMPO-Derivats und der am Fe<sup>III</sup>-Zentrum koordinierten Sulfinensäure (5) abgespalten. Die Spindichte am Eisenzentrum weist auf einen high-spin d<sup>5</sup> Komplex hin, die neu gebildete S-O-Bindung ist mit 1.572 Å deutlich länger als die S-O Bindung mit 1.469 Å in (3) und im Einklang mit einer S-O-Einfachbindung.<sup>[208]</sup> Das ungepaarte Elektron des Methylradikal-DMPO-Derivats ist über das Stickstoff- und Sauerstoffatom delokalisiert. Dies spiegelt sich in einer Spindichte von jeweils 0.5 auf dem Stickstoff- und Sauerstoffzentrum wider.

Der Übergangszustand (4) ist zwar barrierefrei, allerdings handelt es sich hier um eine trimolekulare Reaktion, bei welcher der Reaktionspartner DMPO im Moment des Übergangszustands (2) in richtiger Orientierung zur Methylgruppe ausgerichtet sein muss, d.h. dieser statistische Faktor muss berücksichtigt werden.

Mittel DFT-Rechnungen wurde beim Vergleich der Reaktivitäten unter Einbeziehung der Freiheitsgrade ebenfalls die freie Enthalpie  $\Delta G$  berechnet. Da im Übergangszustand (4) eine Drei-Teilchen-Wechselwirkung vorliegt, während es sich bei allen anderen Zuständen (1), (2), (3) und (5), um Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen handelt, wird wegen der oben besprochenen unterschiedlichen Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade für die Reaktionskoordinate nur die Enthalpie  $\Delta H$  berücksichtigt. Die Werte der freien Energie  $\Delta G$  sind der Vollständigkeit halber trotzdem notiert.

Es ist wie vorher gezeigt schwierig, die Reaktionsgeschwindigkeiten der Sulfoxidation und der Methylradikal-Abspaltung direkt zu vergleichen. Allerdings liegen beide möglichen Reaktionswege in ihren Reaktionsenthalpien ( $\Delta H$ ) in der gleichen Größenordnung, was sich mit den experimentellen Daten aus Kapitel 5.2 deckt.

In den folgenden Tabellen und Abbildungen werden die Resultate der Rechnungen nochmals zusammengefasst: Tabelle 5.8 beinhaltet die Energien und imaginäre Frequenzen der Sulfoxidation und Methanogenesereaktion von MSO. Tabelle 5.9 zeigt die Energien und imaginäre Frequenzen der Sulfoxidation von MET. Tabelle 5.10 zeigt ausgewählte Bindungslängen der Sulfoxidation und Methanogenesereaktion von MSO. Tabelle 5.11 zeigt ausgewählte Bindungslängen der Sulfoxidation von MET. Tabelle 5.12 zeigt die Spindichten der Sulfoxidation und Methanogenesereaktion von MSO (siehe Anhang A für eine detaillierte Tabelle aller Spindichten und Ladungen). Tabelle 5.13 zeigt ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen der Sulfoxidation und Methanogenesereaktion von MSO sowie der Sulfoxidation von MET.

Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 zeigen die natürlichen Orbitale sowie die Elektronenkonfigurationen der Übergangszustände (2) und (4).

**Tabelle 5.8:** Energien und imaginäre Frequenzen der Sulfoxidations- und Methanogenese-Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  und Methionin-Sulfoxid. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand).

RK	EZ	S	Solvens/ Koligand	E +ZPE [kJ/mol]	$\Delta\text{H}$ [kJ/mol]	$\Delta\text{G}$ [kJ/mol]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	GS	2	MeCN	0.00	0.00	0.00	
1	GS	1	MeCN	9.21	2.51	20.22	H2O -159.47 , OH -38.70
2	TS	2	MeCN	50.74	52.75	103.41	-95.18
2	TS	1	MeCN	73.07	75.24	128.71	-114.63
3	GS	2	MeCN	-186.68	-184.08	-131.77	
3	GS	1	MeCN	-121.77	-120.41	-64.88	
4	TS	2	MeCN	-32.89	-26.95	64.07	-571.18
4	TS	1	MeCN	37.18	40.96	141.59	-570.63
5	GS	2	MeCN	-98.41	-93.81	-9.27	
5	GS	1	MeCN	-101.15	-99.88	-4.82	

**Tabelle 5.9:** Energien und imaginäre Frequenzen der Sulfoxidation von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  und Methionin. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand).

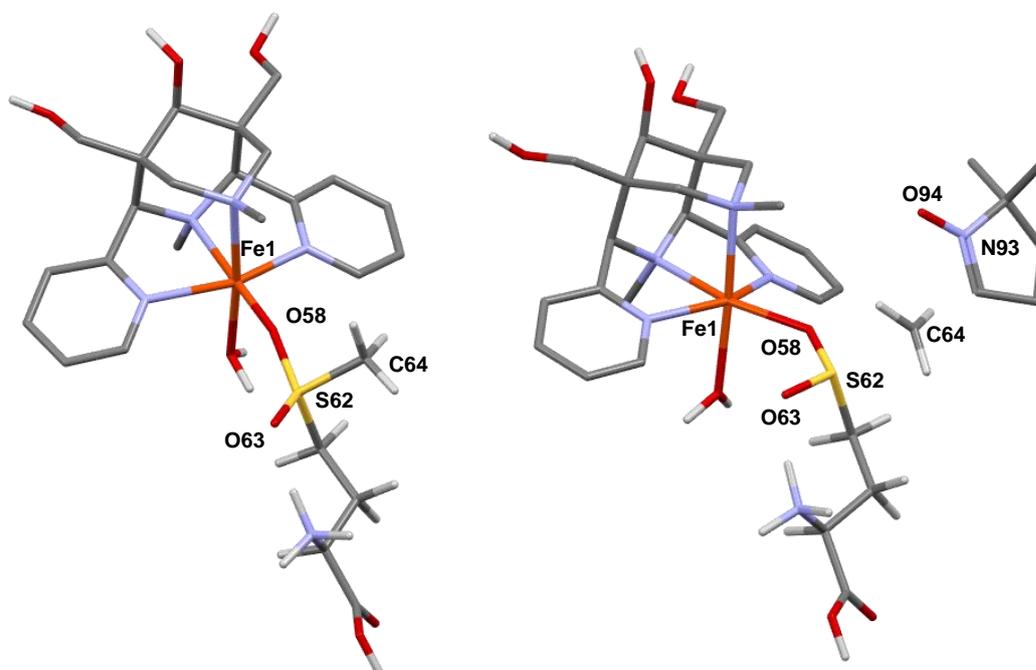
RK	EZ	S	Solvens/ Kolligand	E +ZPE [kJ/mol]	$\Delta\text{H}$ [kJ/mol]	$\Delta\text{G}$ [kJ/mol]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1	GS	2	MeCN	0.00	0.00	0.00	
1	GS	1	MeCN	9.21	2.51	20.22	H <sub>2</sub> O -159.47 , OH -38.70
2	TS	2	MeCN	34.22	36.67	85.25	-29.33
2	TS	1	MeCN	54.43	56.56	109.01	-244.76
3	GS	2	MeCN	-125.35	-123.28	-68.95	
3	GS	1	MeCN	-59.63	-58.57	-1.93	

**Tabelle 5.10:** Ausgewählte Bindungslängen der Sulfoxidation und Methanogenese-Reaktion mit dem Reaktionspartner Methionin-Sulfoxid. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand).

RK	EZ	S	Fe–O [Å]	S–O [Å]	S–CH <sub>3</sub> [Å]	S=O [Å]	S–(CH <sub>2</sub> )R [Å]
MSO	GS	0	–	–	1.804	1.526	1.826
1	GS	2	1.627	–	–	–	–
1	GS	1	1.628	–	–	–	–
2	TS	2	1.727	2.205	1.796	1.505	1.820
2	TS	1	1.715	2.014	1.791	1.504	1.823
3	GS	2	2.186	1.469	1.776	1.457	1.796
3	GS	1	2.207	1.461	1.772	1.460	1.800
4	TS	2	2.091	1.505	2.456	1.492	1.831
4	TS	1	2.085	1.497	2.463	1.494	1.833
5	GS	2	1.906	1.572	–	1.519	1.820
5	GS	1	1.916	1.561	–	1.529	1.818

**Tabelle 5.11:** Ausgewählte Bindungslängen der Sulfoxidationsreaktion mit dem Reaktionspartner Methionin. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand).

RK	EZ	S	Fe–O [Å]	S–O [Å]	S–CH <sub>3</sub> [Å]	S=O [Å]	S–(CH <sub>2</sub> )R [Å]
Methionin	GS	0	–	–	1.817	–	1.831
1	GS	2	1.627	–	–	–	–
1	GS	1	1.628	–	–	–	–
2	TS	2	1.713	2.300	1.802	–	1.821
2	TS	1	1.704	2.060	1.796	–	1.817
3	GS	2	2.076	1.530	1.793	–	1.825
3	GS	1	2.046	1.529	1.794	–	1.823

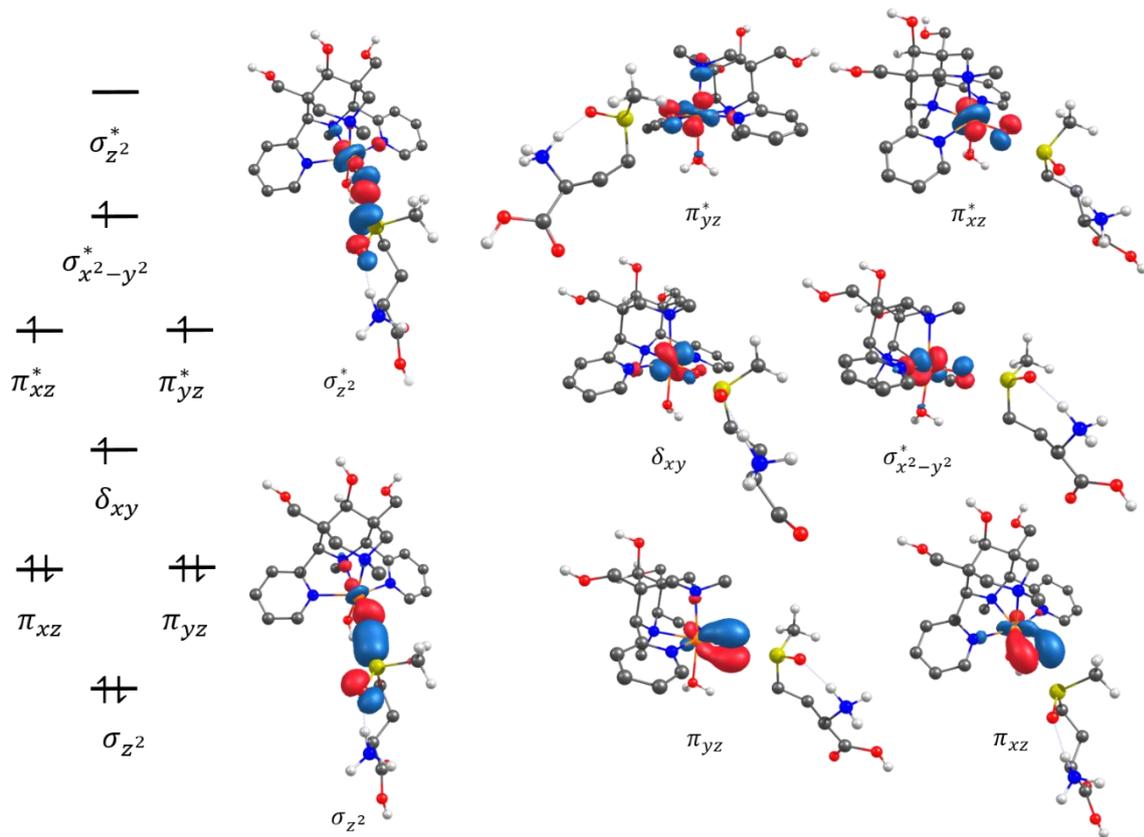
**Abbildung 5.19:** Optimierte Strukturen der Übergangszustände für S=2. Links: Übergangszustand (2). Rechts: Übergangszustand (4).

**Tabelle 5.12:** Spindichten der Reaktionskoordinate der Sulfoxidations- und Methanogenese-Reaktion mit dem Reaktionspartner MSO. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand). Für Atombezeichnungen siehe **Abbildung 5.19**.

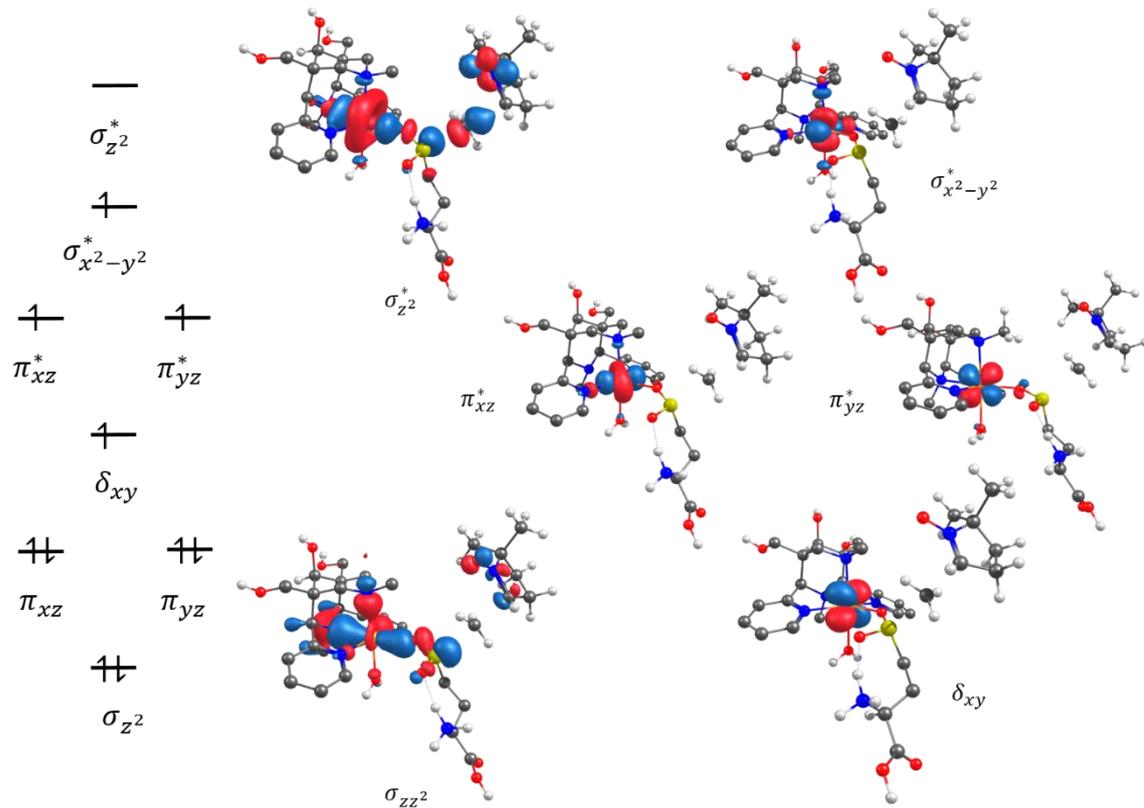
RK	EZ	S	Fe (1)	O (58)	S (62)	CH <sub>3</sub> (64)	O (63)	N (93)	C (86)	O (94)
Spindichte										
1	GS	3	4.194	1.316	–	–	–	–	–	–
1	GS	2	3.116	0.708	–	–	–	–	–	–
1	GS	1	1.242	0.855	–	–	–	–	–	–
1	GS	0	-0.013	0.012	–	–	–	–	–	–
2	TS	2	3.953	0.028	-0.239	-0.014	-0.156	–	–	–
2	TS	1	2.599	-0.085	-0.289	-0.011	-0.169	–	–	–
3	GS	2	3.803	0.006	0.011	0.002	0.000	–	–	–
3	GS	1	2.019	0.000	0.005	0.001	0.000	–	–	–
4	TS	2	3.797	0.015	0.010	0.005	-0.001	0.006	-0.005	0.009
4	TS	1	2.024	0.001	0.001	0.004	-0.002	0.004	-0.004	0.006
5	GS	2	2.959	0.009	0.005	0.020	0.007	0.497	-0.030	0.451
5	GS	1	1.064	0.033	0.008	0.020	0.004	0.499	-0.030	0.448

**Tabelle 5.13:** Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen des Übergangszustands **2** und des Grundzustandes **3** jeweils mit Methionin-Sulfoxid (MSO) und Methionin (MET) als Reaktionspartner. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand).

RK	EZ	S	Winkel Fe–O–S [°]	Fe–O [Å]	O–S [Å]
MSO					
2	TS	2	165.7	1.727	2.205
2	TS	1	152.3	1.715	2.014
3	GS	2	135.9	2.186	1.469
3	GS	1	139.6	2.207	1.461
MET					
2	TS	2	161.6	1.713	2.300
2	TS	1	134.4	1.704	2.060
3	GS	2	132.7	2.076	1.530
3	GS	1	134.8	2.046	1.529



**Abbildung 5.20:** Elektronenkonfiguration des Übergangszustand **2** für den Gesamtspin  $S=2$  Dargestellt sind die natürlichen Orbitale mit einem Schwellenwert für die Orbitaldarstellung von 0.06 (Iso-value 0.06).



**Abbildung 5.21:** Elektronenkonfiguration des Übergangszustand **4** für den Gesamtspin  $S=2$ . Dargestellt sind die natürlichen Orbitale mit einem Schwellenwert für die Orbitaldarstellung von 0.04 (Iso-value 0.04). Die natürlichen Orbitale von  $\pi_{xz}$  und  $\pi_{yz}$  wurden aus Gründen der schlechten Lokalisierung nicht dargestellt.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass hochvalente Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetra- und pentadentaten Bispidinliganden sowie Ferryl-Verbindungen der bekannten Liganden TPA und N4Py in der Lage sind, unter hochoxidativen Bedingungen die Bildung von Methan aus Methionin oder anderen Thioetherverbindungen zu katalysieren.

Es konnte mit Hilfe von Spin-Trapping-Experimenten nachgewiesen werden, dass die Bildung von Methan über eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung des Methionins unter Bildung von Methylradikalen abläuft. Da die Reaktion unter aeroben Bedingungen stattfindet, konsumieren die entstandenen Methylradikale den in der wässrigen Lösung gelösten Sauerstoff und bilden Methanol. Ist dieser aufgebraucht, kommt es zur Bildung von Methan.

Wird die Konzentration des gelösten Sauerstoffs mit den gebildeten Methylradikalen direkt verrechnet, so werden bis zu 52 % der gebildeten Methylradikale vom gelösten Sauerstoff in der Lösung gequenchet. Dies würde die geringe Ausbeute an Methan von 2-9 % revidieren und die Reaktion ist damit weitaus effizienter als die reine Methanausbeute vermuten läßt.

Anhand einer ausführlichen DFT-Studie wurde der Mechanismus dieser Methanogenesereaktion genau untersucht. Das Substrat Methionin wird in einem ersten Sulfoxidationsschritt zu Methionin-Sulfoxid oxidiert. In einem zweiten Oxidationsschritt spaltet sich der Reaktionspfad in zwei mögliche Reaktionen auf: Die Sulfoxidation des Methionin-Sulfoxids zum Sulfon oder die oxidative Demethylierung unter Bildung einer Sulfinsäure und eines Methylradikals.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Modellreaktion der natürlichen aeroben Methanogenesereaktion. Thioetherverbindungen und Sulfoxide wie beispielsweise Methionin, S-Adenosylmethionin oder Dimethylsulfoxid sind in der Umwelt omnipräsent. In natürlichen Stoffwechselreaktionen in Organismen kann ein Teil dieser Substrate von Ferryl-Spezies unter Abspaltung der Methylgruppe oxidiert werden und Methan emittieren. Diese Hypothese konnte anhand von Experimenten, bei denen Pflanzen und Pilze gezieht mit gelabelten Methionin behandelt wurden, bestätigt werden.<sup>[147,156,159]</sup>

Diese Studie zeigt, dass Methionin die Elternverbindung von Methan in lebenden Organismen ist und dass dieses durch die Reaktion von Ferryl-Verbindungen mit Methionin unter aeroben Bedingungen gebildet werden kann.

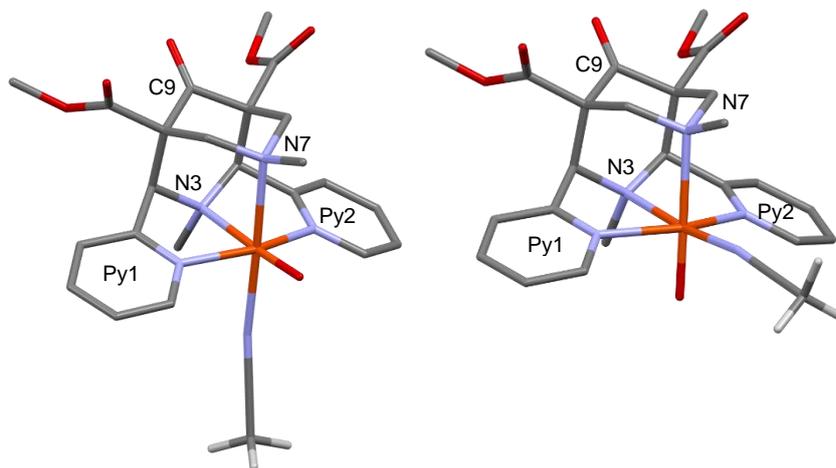
Die Rolle der aeroben Methanogenese in Bezug auf das globale Methanbudget in der Atmosphäre muss in Zukunft genau untersucht werden und könnte weitaus größer sein als bislang angenommen. Unter den in dieser Studie genannten Bedingungen ist beispielsweise eine aerobe Methanogenese auch in Böden oder Algen möglich.



## 6 FAZIT

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Eigenschaften von hochvalenten Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen der tetra- und pentadentaten Bispidinliganden, um ein Verständnis von eisenkatalysierten Prozessen zu erlangen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das thermische Spin-Crossover-Verhalten der Eisen(II)-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden L und L<sup>trio1</sup> analysiert. Die Verbindungen wurden mit verschiedenen Spektroskopiearten (UV-Vis-NIR-Spektroskopie, Mößbauerspektroskopie, Evans-NMR-Spektroskopie, SQUID-Messungen) genau charakterisiert. Die mit den Eisen(II)-Komplexen der tetradentaten Bispidinliganden L und L<sup>trio1</sup> und Iodosobenzoldiacetat generierten Ferryl-Komplexe wurden ebenso mit UV-Vis-NIR-Spektroskopie, Mößbauerspektroskopie und quantenchemisch mit DFT-Rechnungen analysiert. Durch die DFT-Studie im ersten und vierten Teil dieser Arbeit konnten Struktur und Elektronenstruktur der Ferrylkomplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{X})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio1}})(\text{X})]^{2+}$  in den koordinierenden Lösungsmitteln MeCN und H<sub>2</sub>O, welche auch als Kolidanden fungieren, verstanden werden (siehe Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1:** Mögliche Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ ; links: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N3; rechts: Diastereomer mit Koordination der Oxo-Gruppe trans zu N7. Die z-Achse ist entlang der Fe-O-Bindung definiert. Die x- und y-Achse liegen in der Ebene von Py1, Py2 und N7 (trans N3) oder N3 (trans N7).

Hier zeigte sich, dass in beiden Lösungsmitteln das Diastereomer von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{X})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio1}})(\text{X})]^{2+}$  mit der Oxo-Gruppe trans zu N3 das energetisch stabilste Isomer ist.

Wird der Kolligand MeCN, der sich trans zu N7 befindet, mit H<sub>2</sub>O ausgetauscht, so ändert sich der intermediate spin S=1 Grundzustand zu einem high spin S=2 Grundzustand. Die Barriere zwischen dem high spin S=2 Zustand und dem intermediate spin S=1 Zustand für den Komplex [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>trio</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> liegt allerdings bei 298 K bei nur  $\Delta H = 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Es ist denkbar, dass thermisch ein Spin-Crossover herbeiführt werden kann. Dies könnte in zukünftigen Arbeiten genau studiert werden. Die verschiedenen Spinzustände in den verschiedenen Lösungsmitteln konnten auch experimentell mit UV-Vis-NIR-Spektroskopie beobachtet werden.

Durch Zugabe von Fluoridionen zum Ferryl-Komplex [Fe<sup>IV</sup>(O)(L)(MeCN)]<sup>2+</sup> konnte eine high-spin Eisen(IV)-Oxo-Spezies dargestellt und mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie charakterisiert werden. Bei der Untersuchung des Elektronentransfers dieser Spezies mit Me<sub>10</sub>Fc zeigte sich, dass sich nach einer Einelektronenoxidation des Ferrocenderivats eine high-spin Eisen(III)-Spezies bildet, die nach Zugabe von Säure über einen zweiten Elektronentransfer mit Me<sub>10</sub>Fc zu einer high-spin Eisen(II)-Verbindung und Me<sub>10</sub>Fc<sup>+</sup> abreagiert.

Im zweiten Teil der Arbeit war es möglich, Eisen(IV)-Oxo-Spezies der pentadentaten Bispidinliganden L<sup>U</sup>, L<sup>O</sup> und L<sup>O</sup>-Me photokatalytisch mit Hilfe des Photosensibilisators [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, sichtbarem Licht und H<sub>2</sub>O als Sauerstoffquelle zu erzeugen. Der Versuch, Eisen(IV)-Oxo-Spezies der tetradentaten Bispidinliganden L und L<sup>trio</sup> photokatalytisch darzustellen, scheiterte. Allerdings konnte sowohl für die Eisenkomplexe der Bispidinliganden L als auch für L<sup>trio</sup> bei tiefen Temperaturen eine neue Spezies beobachtet werden, welche aber durch UV-Vis-NIR-Spektroskopie nicht genau zugeordnet werden konnte. Die genaue Charakterisierung dieser Spezies könnte Bestandteil einer zukünftigen Forschungsarbeit sein. Diese photokatalytischen Reaktionen, welche sichtbares Licht als Energiequelle nutzen, sind unter Umweltaspekten und im Hinblick auf die Erschließung neuer Energiequellen zur Darstellung von hochenergetischen Teilchen, wie Ferryl-Verbindungen, besonders interessant.

Im dritten Teil der Arbeit wurde das Redox-Verhalten der Ferryl-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden in Anwesenheit des redox-inaktiven Lewismetallions Sc<sup>3+</sup> untersucht: Die Ferryl-Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden sind in der Lage, in Anwesenheit eines redox-inaktiven Metallions ihr Redoxverhalten gegenüber Einelektronensubstraten zu ändern. So zeigte sich, dass die Wechselwirkung des Sc<sup>3+</sup> mit

der hochvalenten Eisen(IV)-Oxo-Spezies dazu beiträgt, dass sich die Zahl der Elektronen, die von Einelektronensubstraten wie beispielsweise Ferrocenderivaten zum Eisen(IV)-Oxo-Komplex transferiert werden, erhöht: Es können zwei Einelektronenreduktionen der Ferryl-Komplexe in Anwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  beobachtet werden, während es in Abwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  nur zu einer Einelektronenreduktion der Ferryl-Komplexe kommt. Die Gegenwart von  $\text{Sc}^{3+}$  ändert das Reduktionspotential der Ferryl-Spezies zu höheren Potentialen und es werden Substrate oxidiert, welche in Abwesenheit von  $\text{Sc}^{3+}$  nicht oxidiert werden können.

Diese Ergebnisse zeigen, dass redox-inaktive Metallionen wie  $\text{Sc}^{3+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  genutzt werden können, um die Redoxpotentiale wie auch die Elektronentansfereigenschaften von hochvalenten Metall-Oxo-Spezies gezielt zu steuern.

Im vierten und letzten Teil dieser Arbeit wurde die aerobe Methanogenese untersucht. Hochvalente Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexe der tetra- und pentadentaten Bispidinliganden sowie Ferryl-Verbindungen der bekannten Liganden TPA und N4Py sind in der Lage, unter hochoxidativen Bedingungen die Bildung von Methan aus Methionin oder anderen Thioetherverbindungen zu katalysieren. Mit Hilfe von Spin-Trapping-Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass die Bildung von Methan über eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung des Methionins unter Bildung von Methylradikalen abläuft. Da die Reaktion unter aeroben Bedingungen stattfindet, konsumieren die entstandenen Methylradikale den in der wässrigen Lösung gelösten Sauerstoff und bilden Methanol. Ist dieser aufgebraucht, kommt es zur Bildung von Methan.

Anhand einer ausführlichen DFT-Studie konnte der Mechanismus dieser Methanogenesereaktion aufgeklärt werden: Das Substrat Methionin wird in einem ersten Sulfoxidationsschritt zu Methionin-Sulfoxid oxidiert. In einem zweiten Oxidationsschritt spaltet sich der Reaktionspfad in zwei mögliche Reaktionspfade auf: Die Sulfoxidation des Methionin-Sulfoxids zum Sulfon, welche mit einer um  $\Delta H = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$  höheren Barriere ~400-mal langsamer als die Sulfoxidation von Methionin ist, oder die oxidative Demethylierung unter Bildung einer Sulfinsäure und eines Methylradikals.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Modellreaktion der natürlichen aeroben Methanogenesereaktion. Thioetherverbindungen und Sulfoxide wie beispielsweise Methionin, S-Adenosylmethionin oder Dimethylsulfoxid sind in der Umwelt omnipräsent.

In natürlichen Stoffwechselreaktionen in Organismen kann ein Teil dieser Substrate von Ferryl-Spezies unter Abspaltung der Methylgruppe oxidiert werden und Methan emittieren. Diese Hypothese konnte anhand von Experimenten, bei denen Pflanzen und Pilze gezielt mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Methionin behandelt wurden, bestätigt werden.<sup>[147,156,159]</sup>

Diese Studie zeigt, dass Methionin die Elternverbindung von Methan in lebenden Organismen ist und dass dieses durch die Reaktion von Ferryl-Verbindungen mit Methionin unter aeroben Bedingungen gebildet werden kann. Die Rolle der aeroben Methanogenese in Bezug auf das globale Methanbudget in der Atmosphäre muss in Zukunft genau untersucht werden und könnte weitaus größer sein als bislang angenommen. Unter den in dieser Studie genannten Bedingungen ist beispielsweise eine aerobe Methanogenese auch in Böden oder in Algen möglich.

In dieser Arbeit konnten neue Anwendungsgebiete für Ferryl-Verbindungen der Bispidinliganden erschlossen werden. Unter Umweltaspekten sind Ferryl-Verbindungen sehr interessant: So konnte in Kapitel 3 eine neue Form der Energiegewinnung beschrieben werden und in Kapitel 4 und 5 konnte die hohe Relevanz von hochvalenten Metall-Oxo-Verbindungen in der Umwelt und in Enzymen anhand von biomimetischen Ferryl-Verbindungen der Bispidinliganden gezeigt werden.

## 7 EXPERIMENTELLER TEIL

### 7.1 Allgemeine Angaben

#### **Materialien**

Die für die Synthesen benötigten Chemikalien wurden bei den Firmen ABCR (Karlsruhe, Deutschland), ACROS (Geel, Belgien), Fisher (Hampton, USA), Sigma-Aldrich (München, Deutschland), VWR (Darmstadt, Deutschland) erworben und falls nicht anders beschrieben ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Reinheitsgrade der Chemikalien wurden den Experimenten angepasst, für analytische und katalytische Experimente wurde der höchste kommerziell zugängliche Reinheitsgrad gewählt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften absolutiert und über Molekularsieb in Inertgasatmosphäre gelagert, bzw. absolut erworben. Für Experimente in Wasser wurde MilliQ-Reinstwasser (18.2 M $\Omega$ ·cm) verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden bei der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) erworben.

Alle in MeCN durchgeführten Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mittels Schlenk- bzw. Spritzen-Septum-Technik unter Verwendung der Schutzgase Argon oder Stickstoff oder in einer Labmaster 130 (1250/780) Glovebox der Firma MBraun (Garching, Deutschland) durchgeführt. Die Schutzgase wurden in Druckgasflaschen kommerziell erworben und über mit Kupferoxid und Phosphorpentoxid gefüllte Trägersäulen aufgereinigt. Schlenkrohre wurden in Trockenschränken gelagert, bei Benutzung ausgeheizt und mit dem verwendeten Inertgas gespült. Wenn nicht explizit beschrieben wurden alle Arbeiten bei Raumtemperatur (R.T.) durchgeführt.

#### **<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie**

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit DRX 200, Advance II 400 und Advance III 600 Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm und relativ zu TMS angegeben

## **Magnetische Suszeptibilitätsmessungen**

Das magnetische Moment von Lösungen wurde mit Hilfe der Evans-Methode temperaturabhängig bestimmt (siehe  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie).<sup>[69-70,209]</sup>

## **Magnetische Messungen**

Für die magnetischen Messungen wurde ein MPMS-XL 5T SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design benutzt. Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe wurde die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Suszeptibilität ( $\chi$ ) in einem Temperaturbereich von 2.0 – 300.0 K und einem Feldbereich von 0.0 – 5.0 T gemessen. Die gepulverten Proben wurden in PTFE-Band eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung des Pulvers zu vermeiden, und in einem als Probehalter dienenden Kunststoffstrohhalm befestigt. Die Daten wurden für den Diamagnetismus des Probenhalters und des PTFE-Bandes korrigiert. Zur Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe wurden die Pascal-Konstanten verwendet.<sup>[210]</sup>

## **Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des chemischen Instituts der Universität Heidelberg an einem vario EL oder vario MIKRO cube Gerät der Firma Elementar durchgeführt.

## **ESR-Spektroskopie**

ESR-Spektren wurden auf einen Bruker ELEXYS-E-500 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die simulierten und experimentellen ESR-Spektren wurden mit der Software Bruker's Xepr analysiert.<sup>[211]</sup> Die experimentellen Spektren wurden mit der Simulationssoftware XSophe-Sophe-XeprView simuliert.<sup>[211]</sup>

## **Spin-Trapping**

Die Spin-Trap 5,5-Dimethyl-pyrrolin-N-oxide (DMPO) wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Die wässrige entgaste DMPO-Lösung wurde unter Schutzgas mit aktivierter Aktivkohle gereinigt, abfiltriert und auf die Abwesenheit von ESR-Signalen überprüft. Alle Proben wurden in der Glovebox präpariert. Die mit der DMPO-Lösung versetzten Reaktionslösungen wurde mit einer Glaskapillare aufgenommen. Diese wurde am oberen

Ende mit Wachs verschlossen, in ein Quarzglasröhrchen überführt und gasdicht verschlossen.

### **UV-Vis-NIR-Spektroskopie**

UV-Vis-NIR-Spektren wurde mit einem Agilent 8453 der Firma Agilent und einer Kühleinheit der Firma Unisoku oder einem SX18MV-R stopped-flow Spektrometer der Firma Applied Photophysics aufgenommen.

### **Photokatalytische Reaktionen**

Die Reaktionsmischungen wurden mit einer MAX-301 Xenon Light Source 300W der Firma Asahi Spectra USA Inc., ausgestattet mit einem Bandpassfilter der Wellenlänge 450 nm, bestrahlt. Die Lichtintensität war variabel und wurde auf 90 W (30%) eingestellt.

### **Massenspektrometrie**

Elektronenspray Ionisation Massenspektren (ESI-MS) wurden an einem Micromass Q-TOF Ultima Gerät des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Hochauflösende Elektronenspray Ionisation Massenspektren (HR-ESI-MS) wurden auf einem Bruker Apex-Qe hybrid 9.4 T FT-ICR Instrument mit einer Apollo II MTP Ionenquelle im positiven bzw. negativen Modus des organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen.

Das hochauflösende Tieftemperatur-Massenspektrum (HRMS) wurde mit einer Cryospray-Ionisationsquelle (CSI) mit einem Bruker MicrOTOF-Q II Instrument im Serveis Tecnicos der Universität Girona in Spanien aufgenommen. Die Proben wurden extern mit Natriumformiat kalibriert und mittels einer Spritzenpumpe in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingespritzt. Die Temperatur der Zerstäubungs- und Trocknungsgase wurde auf -40°C gehalten.

### **Gaschromatographie**

Für die Bestimmung von Methan in der Gasphase wurde ein Shimadzu GC-14B Gas Chromatograph mit einer Molekularsieb-Säule (5Å 60/80 mesh, Supleco) und einem Flammen-Ionisation-Detektor (FID) benutzt. Die Quantifizierung von Methan erfolgte durch direkten Vergleich des erhaltenen Peaks mit zwei Referenzstandards. Alle Proben wurden als Triplikate angesetzt. Kontrollproben (Blanks) wurden bis auf die Zugabe von

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gleich angesetzt und spiegelten die natürliche Konzentration von Methan in der Laborluft (1.8-2.2 ppm) wider. Die Messungen wurden am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg in der Gruppe von Prof. Dr. Keppler durchgeführt.

Die Methanolkonzentration wurde mit der GC-FID-Technik gemessen. Die Reaktionslösung wurde mit einem Gaschromatographen (GC; Optima WaxPlus column: 30 m, Ø = 0.25mm (innerer Durchmesser) mit einer polaren Phase Polyethylenglycol, Macherey-Nagel, Düren), ausgestattet mit einem GC-Flammen Ionisations Detektor (Shimadzu GC2010 Plus, Shimadzu, Duisburg), untersucht. Die Nachweisgrenze lag bei 0.1 mg / L. Die Messungen wurden am Institut für Mikrobiologie und Weinforschung der Universität Mainz von Tobias May durchgeführt.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan wurden mit einem GC-C-IRMS System bestimmt. Das GC-C-IRMS System besteht aus einer kryogenen Anreicherungseinheit, welche mit einem HP 6890N Gaschromatographen der Firma Agilent verbunden ist. Der Gaschromatograph ist an ein DeltaPLUSXL isotope ratio mass Spektrometer der Firma ThermoQuest gekoppelt. Die Messungen wurden am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg von Dr. M. Greule durchgeführt.

### **Cyclovoltametrie**

Elektrochemische Messungen wurden auf einer CH Instruments 660D Electrochemical Workstation mit einem 3-Elektroden-Aufbau bestehend aus einer Arbeitselektrode (*glassy carbon electrode*), einer Platin-Hilfselektrode und einer Ag/AgNO<sub>3</sub> Referenzelektrode (0.01 M Ag<sup>+</sup>, 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in abs. MeCN) durchgeführt. Alle Messungen wurden in abs. Acetonitril unter Argonatmosphäre bei 298K durchgeführt. Alle gemessenen Potentiale (Ag/Ag<sup>+</sup>) wurden gegen das Fc/Fc<sup>+</sup>-Potential (0.38 V vs SCE in abs. Acetonitril) gemessen und vs. SCE umgerechnet.<sup>[212]</sup>

### **Mößbauer-Spektroskopie**

Die Messungen der Spektren erfolgten durch Dr. Eckhard Bill vom Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion in Mülheim an der Ruhr. Für alle Messungen wurden isotopenreine <sup>57</sup>Fe-Verbindungen verwendet. Die Proben wurden direkt in der PTFE-Probenkapsel (Mößbauer-Kapsel) bei -35 °C unter Inertgasatmosphäre angesetzt und in flüssigem Stickstoff tiefgefroren. Hierfür wurde die Mößbauer-Kapsel mit einem Lösungsmittel und Temperatur beständigen Polyimid-Klebeband (3M, Kapton, 5413) an

ein bodenloses Schlenkrohr geklebt. Die Reaktion wurde in einem auf  $-35\text{ °C}$  temperierten Kältebad durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Kältebad mit flüssigem Stickstoff aufgefüllt und die Reaktionslösung eingefroren. Die befüllten Mößbauer-Kapseln wurden in flüssigen Stickstoff überführt, in diesem gelagert und bei  $-78.5\text{ °C}$  auf Trockeneis oder bei  $-196\text{ °C}$  in flüssigem Stickstoff zur Messung nach Mülheim an der Ruhr transportiert.

### **Röntgenstrukturanalysen**

Intensitätsmessungen wurden mit dem Röntgendiffraktometer IPDS I der Firma STOE bei tiefen Temperaturen am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Linti durchgeführt. Absorptionskorrekturen erfolgten mit den Programmen SADABS und XPRED, die Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit dem Programm SHELXTL 5.10.<sup>[213-214]</sup>

### **Sauerstoffmessungen**

Für die Bestimmung des Sauerstoffwertes in wässriger Lösung und in der Gasphase wurde eine Microoptode der Firma PreSens benutzt. Die Messungen wurden am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Keppler durchgeführt.

## **7.2 Durchführung der Rechnungen**

Die Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09, und wenn nicht anders angegeben mit dem uB3LYP Funktional und Basissatz def2TZVP, durchgeführt.<sup>[62,64-65,198-199,215]</sup>

Alle optimierten Strukturen wurden auf die Stabilität der Wellenfunktion und auf Spin-Kontaminationen geprüft. Alle Grund- und Übergangszustände wurden mittels Frequenzrechnungen auf negative Frequenzen überprüft. Die Nullpunktenergie (ZPE) sowie thermische Korrekturen, die zur Bestimmung der Enthalpie  $\Delta H$  und der freien Energie  $\Delta G$  nötig sind, wurden durch Berechnung der Hesse-Matrizen (Frequenzrechnungen) erhalten. Alle durch Frequenzrechnungen erhaltenen Werte für die ZPE und für die thermischen Korrekturen der Enthalpie  $\Delta H$  und der freien Energie  $\Delta G$  beziehen sich auf 298K.

Alle Rechnungen wurden in einem impliziten Solvensmodell, dem SCRF/PCM (*polarizable continuum model*) durchgeführt. In Kapitel 2 wurde Acetonitril und in Kapitel 5 Wasser als Solvens verwendet.

Alle Rechnungen wurden unter dem Konvergenzkriterium SCF=(tight,xqc) durchgeführt.

Auf Dispersionseffekte wurde bewusst verzichtet, da das Lösungsmittelmodell PCM dispersive Terme beinhaltet.<sup>[216]</sup>

### 7.3 Synthesen

Die Synthesen der Liganden L, L<sup>O</sup>, L<sup>O</sup>-Me, N4Py und TPA und deren Eisen(II)-Komplexe wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert und durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse vor Verwendung analysiert.<sup>[24,217-222]</sup>

#### 7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1) zur Synthese der Eisen(II)chlorokomplexe der tetradentaten Liganden L und L<sup>trio</sup>

Unter anaeroben Bedingungen wird 1 eq des jeweiligen Bispidinliganden in einem Schlenkrohr in abs Acetonitril (0.1 M) vorgelegt, mit 1 eq FeCl<sub>2</sub> versetzt und 1 h bei RT gerührt. Der nach wenigen Minuten ausgefallene Komplex wird abfiltriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### 7.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2) zur Synthese der Eisen(II)triflatkomplexe der tetradentaten Liganden L und L<sup>trio</sup>

Eine Suspension aus 1 eq [Fe<sup>II</sup>(Cl<sub>2</sub>)(L)] bzw. [Fe<sup>II</sup>(Cl<sub>2</sub>)(L<sup>trio</sup>)] (siehe AAV 1) in abs. Acetonitril (0.1 M) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt, mit 2 eq AgOTf versetzt und im Dunklen 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und der Überstand im Vakuum getrocknet.

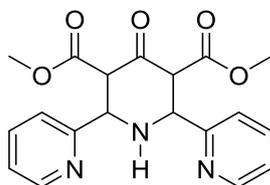
#### 7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3) zur Synthese der Eisen(II)triflatkomplexe der pentadentaten Liganden L<sup>U</sup>, L<sup>O</sup> und L<sup>O</sup>-Me.

Eine Suspension des jeweiligen pentadentaten Bispidinliganden wird in einem Schlenkrohr unter anaeroben Bedingungen in abs. Acetonitril (0.1 M) vorgelegt und mit 1 eq

Eisen(II)triflat versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die erhaltene Komplexlösung wird auf ca. 50% ihres Volumens unter Schutzgas eingeeengt und solange mit Diethylether versetzt, bis der Eisen(II)triflatkomplex als Feststoffe ausfällt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

## 7.4 Synthesen der Liganden

### 7.4.1 Dimethyl-4-oxo-2,6-di(pyridin-2-yl)piperidin-3,5-dicarboxylat (P-H)<sup>[223]</sup>



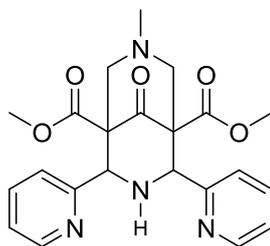
369.38 g mol<sup>-1</sup>

10.71 g 2-Pyridincarboxaldehyd (100 mmol, 2.0 eq) werden in 50 ml Methanol vorgelegt und bei 0 °C mit 3.28 g NH<sub>3</sub> (26 % in H<sub>2</sub>O, 50 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 10 min Rühren wird 8.71 g 1,3-Acetondicarbonsäuredimethylester (50 mmol, 1.0 eq) zugegeben und 18h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt werden 16.54 g (44.7 mmol, 89 %) eines kristallinen weißen Pulvers isoliert.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3.64 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.08 (d, *J*=10.29 Hz, 2H, NCHCH), 4.68 (d, *J*=11.30 Hz, 2H, NCHCH), 7.20 (ddd, *J*=7.53, 4.89, 0.88 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.35 (d, *J*=7.78 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.63 (td, *J*=7.65, 1.51 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.57 (d, *J*=4.27 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 52.20, 63.00, 63.69, 123.35, 123.84, 136.92, 149.90, 157.66, 168.67, 201.07

7.4.2 Dimethyl-7-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (L-H)<sup>[224]</sup>



424.46 g mol<sup>-1</sup>

20.00 g (54.14 mmol, 1.0 eq) P-H werden in 100ml THF vorgelegt, unter Rühren auf 50°C erhitzt, mit 5.05g (40% in H<sub>2</sub>O, 65.00 mmol, 1.2 eq) Methylamin und 10.55 g (37% in H<sub>2</sub>O, 130 mmol, 2.4 eq) Formaldehyd versetzt und 2h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das schwarze Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Als Produkt werden 11.43 g (26.9 mmol, 49%) farblose Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (d, *J*=12.00 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 3.53 (d, *J*=12.00 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.20 (ddd, *J*=7.45, 4.80, 1.14 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>) 7.44 - 7.55 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.60 - 7.75 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.36 - 8.64 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>)

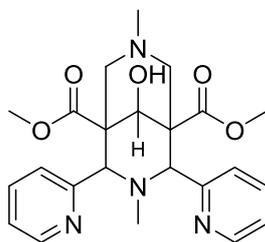
<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 44.61, 52.02, 60.78, 61.56, 66.14, 122.66, 123.14, 136.46, 148.73, 157.01, 169.44, 204.66

HR-MS (DART): *m/z*: 425.18388 [M + H]<sup>+</sup>, berechnet: 424.18195

Elementaranalyse (34609): C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

gef. [%]	C 62.16	H 5.74	N 12.91
ber. [%]	C 62.25	H 5.70	N 13.20

7.4.3 9-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (L<sup>ol</sup>)<sup>[26,225]</sup>



440.49 g mol<sup>-1</sup>

19.27 g (44.0 mmol) L werden in einem Gemisch von 140 ml Dioxan/H<sub>2</sub>O (3:1) vorgelegt. Bei -5°C werden 0.83 g (22.0 mmol) NaBH<sub>4</sub>, welche in 60ml Dioxan/H<sub>2</sub>O (2:1) gelöst werden, über einen Zeitraum von 2 h zugetropft und über Nacht bei 0 °C gerührt. Anschließend wird unter Kühlung im Eisbad solange konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugetropft, bis die Reaktionslösung klar ist. Nach 2 h Rühren bei R.T. wird die Reaktionsmischung auf 50 ml eingengt und mit konz. NaOH auf pH 10 eingestellt, abfiltriert und mit Dichlormethan (4x) extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Als Produkt werden 15.40g (35.0 mmol, 79 %) farblose, kubische Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.96 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, N<sup>7</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.42 (d, *J*=12.1 Hz, 2H, N-CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 2.57 (d, *J*=12.1 Hz, 2H, N-CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 3.74 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 4.17 (s, 2H, N-CH), 4.86 (s, 1H, C<sup>9</sup>-H), 7.24 (ddd, *J*=7.40, 4.89, 1.13 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.79 (td, *J*=7.69, 1.69 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.98 (d, *J*=7.91 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.53 (d, *J*=4.80 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>)

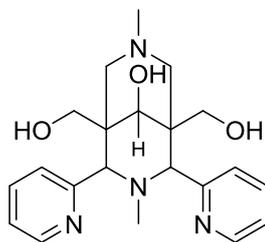
<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 43.01, 45.31, 50.65, 52.11, 52.85, 74.84, 122.61, 123.05, 136.18, 148.54, 159.79, 171.31

HR-MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z*: 441.21310 [M + H]<sup>+</sup>, berechnet: 441.21325

Elementaranalyse (27893): C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>\*MeOH

gef. [%]	C 61.30	H 6.74	N 12.09
ber. [%]	C 61.00	H 6.83	N 11.86

7.4.4 (9-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-diyl)dimethanol ( $L^{\text{triol}}$ )<sup>[26,225]</sup>



384.48 g mol<sup>-1</sup>

2.60 g (68.60 mmol) LiAlH<sub>4</sub> werden in 150 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und mit einem Eisbad gekühlt. 3.02g (6.86 mmol)  $L^{\text{ol}}$  werden in 150 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und in einem Zeitraum von 2h zu dem Reduktionsmittel zugetropft. Die gelbe Suspension wird über Nacht bei R.T. gerührt und anschließend unter Kühlung vorsichtig mit 250 ml konz. Natriumtartratlösung versetzt. Nachdem die Lösung 1 h bei R.T. gerührt wurde, wird diese mit konz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 8-10 angesäuert und abfiltriert. Die Reaktionslösung wird mit Dichlormethan extrahiert (4 x). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Als Produkt werden 1.09 g (2.8 mmol, 41 %) eines gelblichen kristallinen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.82 (s, 3H, N<sup>3</sup>CH<sub>3</sub>), 1.86 (d, *J*=11.66 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 1.97 (d, *J*=11.66 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 2.14 (s, 3H, N<sup>7</sup>CH<sub>3</sub>), 2.80 (d, *J*=12.05 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.73 (d, *J*=12.05 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.86 (s, 2 H, NCH), 4.23 (s, 1H, C<sup>9</sup>OH), 4.52 (br. s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 7.14 - 7.23 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>) 7.76 (t, *J*=7.28 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.03 (d, *J*=7.78 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.49 (d, *J*=4.52 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>)

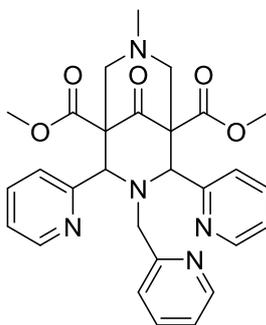
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 43.71, 44.77, 45.97, 52.46, 62.47, 68.43, 72.95, 122.30, 123.76, 136.51, 147.90, 161.83

HR-MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z*: 385.22355 [M + H]<sup>+</sup>, berechnet: 385.22342

Elementaranalyse (28688): C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

gef. [%]	C 65.23	H 7.38	N 14.15
ber. [%]	C 65.60	H 7.34	N 14.57

7.4.5 Dimethyl-7-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (L<sup>U</sup>)



515.57 g mol<sup>-1</sup>

3.33 g (7.84 mmol, 1.0 eq) L-H, 1.29g (7.84 mmol, 1.0 eq) 2-Picolylchlorid-Hydrochlorid und 8.31 g (78.40 mmol, 10.0 eq) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie eine katalytische Menge NaI werden in 100 ml MeCN vorgelegt und 48h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff in 50 ml dest. H<sub>2</sub>O gelöst, mit DCM extrahiert (3x). Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Methanol umkristallisiert. Als Produkt konnten 1.38g (2.68 mmol, 34%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten werden.

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.23 (s, 3H, N<sup>7</sup>CH<sub>3</sub>), 2.59 (d, *J*=11.62 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 3.04 (d, *J*=11.75 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>H<sub>eq</sub>), 3.55 - 3.88 (m, 8H, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 5.45 (s, 2H, NCH), 6.79 (d, *J*=7.71 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.95 - 7.08 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.17 (td, *J*=6.13, 0.88 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.42 (td, *J*=7.67, 1.83 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.72 (td, *J*=7.67, 1.71 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.10 (d, *J*=7.71 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.38 - 8.59 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>)

HR-MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z*: 516.22377 [M + H]<sup>+</sup>, berechnet: 516.22415

Elementaranalyse (36439): C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>

gef. [%]	C 65.17	H 5.97	N 13.59
ber. [%]	C 65.23	H 5.67	N 13.58

## 7.5 Komplexsynthesen

### 7.5.1 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{L}^{\text{triol}})]$

Nach AAV 1 wurden 1.00 g (2.6 mmol)  $\text{L}^{\text{triol}}$  mit 0.33 g (2.6 mmol)  $\text{FeCl}_2$  umgesetzt. Als Produkt wurden 1.18 g (2.3 mmol, 89 %) als gelbes Pulver erhalten.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{L}^{\text{triol}})]$ : 511.23 g mol<sup>-1</sup>

UV-Vis-NIR (MeCN) 25 °C, ( $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ ): 257 nm (23868); 310 nm(19619); 400 nm(19139)

HR-MS (ESI+): m/z: 475.12009 [M - Cl]<sup>+</sup>, berechnet: 475.11994

Elementaranalyse (28066): C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

gef. [%]	C 49.17	H 5.64	N 13.69
ber. [%]	C 49.34	H 5.52	N 16.87

Cyclovoltametrie: E<sub>1/2</sub> (MeCN) = 335 mV vs. SCE ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ); reversibler Redoxprozess

Evans-NMR:  $\mu_{\text{eff}} = 5.49$  B.M. bei RT

Kristallstruktur: KB\_Fe\_triol

### 7.5.2 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})(\text{OTf})_2]$

Nach AAV 2 wurden 350 mg (685  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Fe}(\text{Cl}_2)(\text{L}^{\text{triol}})]$  mit 352 mg (1.37 mmol) AgOTf umgesetzt. Als Produkt wurden 465 mg (630  $\mu\text{mol}$ , 92 %) als hellbraunes Pulver erhalten.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{triol}})](\text{OTf})_2$ : 738.45 g mol<sup>-1</sup>

UV-Vis-NIR (MeCN) 25 °C, ( $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ ): 256 nm(22421); 359 nm(17365); 393nm(17264)

HR-MS (ESI+): m/z: 589.10321 [M - CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, berechnet: 589.10256

Elementaranalyse (28101): C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>

gef. [%]	C 37.41	H 4.15	N 8.06
ber. [%]	C 37.12	H 3.82	N 7.59

Cyclovoltametrie: E<sub>1/2</sub> (MeCN) = +1.09 V vs. SCE ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ); reversibler Redoxprozess

Evans-NMR:  $\mu_{\text{eff}} = 5.42$  B.M.

### 7.5.3 Synthese von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$

1.00 g (4 mmol)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  werden in 50 ml einer MeCN/H<sub>2</sub>O-Lösung (3:1) vorgelegt und im Dunklen mit 3.08g (12 mmol) AgOTf versetzt und 12 h bei RT gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abzentrifugiert und der Überstand im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in Acetonitril aufgenommen und 24 h bei RT gerührt. Danach wird die Komplexlösung eingeeengt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Als Produkt werden 1.93 g (3.05 mmol, 76%) eines orangefarbenes Pulver erhalten.

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$ : 632.33 g mol<sup>-1</sup>

UV-Vis-NIR (MeCN) 25 °C, ( $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ ): 333 nm(62); 470 nm(68)

HR-MS (ESI<sup>+</sup>): m/z: 482.99604  $[\text{M}-\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}]^+$ , berechnet: 482.99599

Elementaranalyse (37098): C<sub>5</sub>H<sub>18</sub>CoF<sub>9</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>

gef. [%]    C 9.74    H 3.22    N 13.55

ber. [%]    C 9.50    H 2.87    N 13.29

Cyclovoltametrie: E<sub>1/2</sub> (MeCN) = -0,490 V vs. SCE (Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>); irreversibler Redoxprozess

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Sandstrom, F. Jalilehvand, I. Persson, U. Gelius, P. Frank, I. Hall-Roth, *Nature* **2002**, *415*, 893-897.
- [2] I. Bjurhager, H. Halonen, E.-L. Lindfors, T. Iversen, G. Almkvist, E. K. Gamstedt, L. A. Berglund, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 2521-2527.
- [3] C. Allègre, G. Manhès, É. Lewin, *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2001**, *185*, 49-69.
- [4] G. Wächtershäuser, *Microbiol. Rev.* **1988**, *52*, 452-484.
- [5] G. Wächtershäuser, *Syst. Appl. Microbiol.* **1988**, *10*, 207-210.
- [6] W. Martin, J. Baross, D. Kelley, M. J. Russell, *Nat. Rev. Micro.* **2008**, *6*, 805-814.
- [7] W. Martin, M. J. Russell, *Philos. Trans. R. Soc. London, B* **2003**, *358*, 59-85.
- [8] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans.* **1894**, *65*, 899-910.
- [9] S. G. Huber, S. Wunderlich, H. F. Schöler, J. Williams, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 5799-5804.
- [10] J. A. Lemire, J. J. Harrison, R. J. Turner, *Nat. Rev. Micro.* **2013**, *11*, 371-384.
- [11] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [12] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333-340.
- [13] I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615-1622.
- [14] F. P. Guengerich, *Chem. Res. Toxicol.* **2001**, *14*, 611-650.
- [15] J. C. Schöneboom, F. Neese, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5840-5853.
- [16] T. D. H. Bugg, S. Ramaswamy, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 134-140.
- [17] G. R. Clemo, R. Raper, *J. Chem. Soc.* **1933**, 644-645.
- [18] M. K. Pugsley, D. A. Saint, E. Hayes, K. D. Berlin, M. J. A. Walker, *Eur. J. Pharmacol.* **1995**, *294*, 319-327.
- [19] H. G. Goetz, *Pharm. Praxis* **1967**, *9*, 265.
- [20] U. Holzgrabe, E. Erciyas, *Arch. Pharm.* **1992**, *325*, 657-663.
- [21] S. Körper, M. Wink, R. H. A. Fink, *FEBS Lett.*, *436*, 251-255.
- [22] C. L. Schauf, C. A. Colton, J. S. Colton, F. A. Davis, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1976**, *197*, 414-425.
- [23] C. Mannich, P. Mohs, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 608-612.

- [24] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, in *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 613-704.
- [25] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, *Science* **2003**, *299*, 96-99.
- [26] K. Benzing, Heidelberg (Diplomarbeit) **2010**.
- [27] A. Waleska, Heidelberg (Dissertation) **2013**.
- [28] P. Comba, M. Kerscher, *Cryst. Eng.* **2003**, *6*, 197-211.
- [29] P. Comba, A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4536-4540.
- [30] P. Comba, S. Fukuzumi, H. Kotani, S. Wunderlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2622-2625.
- [31] Y.-M. Lee, H. Kotani, T. Suenobu, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 434-435.
- [32] P. Comba, C. Lang, C. L. de Laorden, A. Muruganatham, G. Rajaraman, H. Wadepohl, M. Zajaczkowski, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5313-5328.
- [33] P. Comba, C. Haaf, A. Lienke, A. Muruganatham, H. Wadepohl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10880-10887.
- [34] P. Comba, M. Merz, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1711-1718.
- [35] S. Juran, M. Walther, H. Stephan, R. Bergmann, J. Steinbach, W. Kraus, F. Emmerling, P. Comba, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 347-359.
- [36] K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs, H. Wadepohl, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36-48.
- [37] H. Borzel, P. Comba, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 97-98.
- [38] P. Comba, B. Martin, A. Muruganatham, J. Straub, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9214-9225.
- [39] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5810-5813.
- [40] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, H. Wadepohl, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2009**, 5910-5923.
- [41] J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067-8070.
- [42] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13028-13036.
- [43] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *Inorg. Chem.*, *48*, 10389-10396.
- [44] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3315-3320.

- [45] M. Jaccob, P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, P. Venuvanalingam, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 11276-11281.
- [46] P. Comba, J. H. Koek, A. Lienke, M. Merz, L. Tsymbal, *PCT Int. Appl. WO 2003104234*, **2003**.
- [47] H. Börzel, P. Comba, R. Hage, M. Kerscher, A. Lienke, M. Merz, *PCT Int. Appl. WO 2002048301*, **2002**.
- [48] R. Hage, P. V. Wesenhagen, *PCT Int. Appl. WO 2008003652*, **2008**.
- [49] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, T. Wistuba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1283-1287.
- [50] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Ballesté, M. Merz, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3446-3449.
- [51] J. Bautz, P. Comba, L. Que, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7077-7082.
- [52] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049-1070.
- [53] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, 389, 457-484.
- [54] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618-622.
- [55] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968-5975.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- [57] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133-A1138.
- [58] J. C. Slater, *The self-consistent field for molecules and solids. In Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. Vol. 4*, McGraw-Hill, **1974**.
- [59] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211.
- [60] J. C. Slater, K. H. Johnson, *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 844-853.
- [61] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1053-1062.
- [62] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- [63] R. Colle, O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **1975**, 37, 329-334.
- [64] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [65] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372-1377.
- [66] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**.
- [67] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 407-419.
- [68] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [69] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.

- [70] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
- [71] Y. Garcia, *Spin crossover in transition metal compounds/1*, Springer, Berlin ; Heidelberg, **2004**.
- [72] A.-M. Rensland, Heidelberg (Diplomarbeit) **2011**.
- [73] S. Wunderlich, Heidelberg (Dissertation) **2010**.
- [74] A.-M. Rensland, Heidelberg (Dissertation) **2015**.
- [75] S. Fukuzumi, H. Kotani, T. Suenobu, S. Hong, Y.-M. Lee, W. Nam, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 354-361.
- [76] A. E. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420-6426.
- [77] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 3665-3670.
- [78] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Science* **2003**, *299*, 1037-1039.
- [79] M. S. Seo, N. H. Kim, K.-B. Cho, J. E. So, S. K. Park, M. Clemancey, R. Garcia-Serres, J.-M. Latour, S. Shaik, W. Nam, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1039-1045.
- [80] A. N. Biswas, M. Puri, K. K. Meier, W. N. Oloo, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2428-2431.
- [81] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3676-3680.
- [82] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 472-473.
- [83] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681-5684.
- [84] O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, A. Bakac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6871-6874.
- [85] R. E. Norman, S. Yan, L. Que, G. Backes, J. Ling, J. Sanders-Loehr, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1554-1562.
- [86] D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585-606.
- [87] IEA, *World Energy Outlook 2014*, IEA, DOI : 10.1787/weo-2014-en
- [88] IPCC, *2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B.*

- Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.*
- [89] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, M. R. Allen, *Nature* **2009**, *458*, 1158-1162.
- [90] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185-196.
- [91] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821-825.
- [92] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455-4483.
- [93] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457-475.
- [94] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55-60.
- [95] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21-36.
- [96] N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac, W. Lubitz, *Science* **2014**, *345*, 804-808.
- [97] X. Li, P. E. M. Siegbahn, *PCCP* **2015**, *17*, 12168-12174.
- [98] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235-350.
- [99] F. Liu, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. Cardolaccia, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1727-1752.
- [100] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029-4030.
- [101] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1697-1699.
- [102] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37-38.
- [103] L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1253-1258.
- [104] A. R. McDonald, L. Que Jr, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 414-428.
- [105] R. van Eldik, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1649-1662.
- [106] J. T. Groves, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 3569-3574.
- [107] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522-531.
- [108] M. J. Collins, K. Ray, L. Que, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8009-8011.
- [109] Y.-M. Lee, S. N. Dhuri, S. C. Sawant, J. Cho, M. Kubo, T. Ogura, S. Fukuzumi, W. Nam, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1835-1838.
- [110] D. W. Low, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 117-120.
- [111] J. Berglund, T. Pascher, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2464-2469.

- [112] M. E. Ener, Y.-T. Lee, J. R. Winkler, H. B. Gray, L. Cheruzel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 18783-18786.
- [113] H. Kotani, T. Suenobu, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3249-3251.
- [114] V. Balzani, G. Bergamini, F. Marchioni, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254-1266.
- [115] G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1498-1503.
- [116] G. A. Crosby, R. J. Watts, D. H. W. Carstens, *Science* **1970**, *170*, 1195-1196.
- [117] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238-8239.
- [118] N. Sabbatini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7587-7589.
- [119] P. Natarajan, J. F. Endicott, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 971-972.
- [120] G. Navon, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2159-2164.
- [121] C. R. Bock, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4710-4712.
- [122] C. Creutz, N. Sutin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1975**, *72*, 2858-2862.
- [123] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [124] A. Company, G. Sabenya, M. González-Béjar, L. Gómez, M. Clémancey, G. Blondin, A. J. Jasniewski, M. Puri, W. R. Browne, J.-M. Latour, L. Que, M. Costas, J. Pérez-Prieto, J. Lloret-Fillol, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4624-4633.
- [125] C. Herrero, A. Quaranta, M. Sircoglou, K. Senechal-David, A. Baron, I. M. Marin, C. Buron, J.-P. Baltaze, W. Leibl, A. Aukauloo, F. Banse, *Chem. Sci.* **2015**.
- [126] A. R. Parent, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2247-2252.
- [127] R. D. Gerardi, N. W. Barnett, P. Jones, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *388*, 1-10.
- [128] D. M. Hercules, F. E. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4745-4746.
- [129] M. Costas, C. W. Cady, S. V. Kryatov, M. Ray, M. J. Ryan, E. V. Rybak-Akimova, L. Que, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7519-7530.
- [130] L. J. Murray, S. G. Naik, D. O. Ortillo, R. García-Serres, J. K. Lee, B. H. Huynh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14500-14510.
- [131] M. A. Cranswick, K. K. Meier, X. Shan, A. Stubna, J. Kaizer, M. P. Mehn, E. Münck, L. Que, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10417-10426.
- [132] J.-R. Shen, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2015**, *66*, 23-48.
- [133] K. D. Karlin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 711-712.

- [134] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-R. Shen, *Nature* **2015**, *517*, 99-103.
- [135] N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588-1596.
- [136] P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9442-9449.
- [137] S. Fukuzumi, Y. Morimoto, H. Kotani, P. Naumov, Y.-M. Lee, W. Nam, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 756-759.
- [138] M. Swart, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6650-6652.
- [139] J. Prakash, G. T. Rohde, K. K. Meier, A. J. Jasniewski, K. M. Van Heuvelen, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3478-3481.
- [140] IPCC, *2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- [141] M. Heimann, *Nature* **2011**, *476*, 157-158.
- [142] C. D. Koven, B. Ringeval, P. Friedlingstein, P. Ciais, P. Cadule, D. Khvorostyanov, G. Krinner, C. Tarnocai, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 14769-14774.
- [143] D. K. L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P. M. Cox, R. E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, P. L. Da Silva Dias, S. C. Wofsy, X. Zhang, 2007. *Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry*, in: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H. (Eds.), *Climate Change 2007. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Forth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [144] U. Platt, W. Allan, D. Lowe, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 2393-2399.
- [145] M. Born, H. Dörr, I. Levin, *Tellus B* **1990**, *42*, 2-8.
- [146] S. Kirschke, P. Bousquet, P. Ciais, M. Saunois, J. G. Canadell, E. J. Dlugokencky, P. Bergamaschi, D. Bergmann, D. R. Blake, L. Bruhwiler, P. Cameron-Smith, S. Castaldi, F. Chevallier, L. Feng, A. Fraser, M. Heimann, E. L. Hodson, S. Houweling, B. Josse, P. J. Fraser, P. B. Krummel, J.-F. Lamarque, R. L.

- Langenfelds, C. Le Quere, V. Naik, S. O'Doherty, P. I. Palmer, I. Pison, D. Plummer, B. Poulter, R. G. Prinn, M. Rigby, B. Ringeval, M. Santini, M. Schmidt, D. T. Shindell, I. J. Simpson, R. Spahni, L. P. Steele, S. A. Strode, K. Sudo, S. Szopa, G. R. van der Werf, A. Voulgarakis, M. van Weele, R. F. Weiss, J. E. Williams, G. Zeng, *Nature Geosci.* **2013**, *6*, 813-823.
- [147] F. Althoff, K. Benzing, P. Comba, C. McRoberts, D. R. Boyd, S. Greiner, F. Keppler, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4205, doi:4210.1038/ncomms5205.
- [148] B. Sherwood Lollar, T. D. Westgate, J. A. Ward, G. F. Slater, G. Lacrampe-Couloume, *Nature* **2002**, *416*, 522-524.
- [149] N. G. Holm, J. L. Charlou, *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2001**, *191*, 1-8.
- [150] C. Frankenberg, J. F. Meirink, M. van Weele, U. Platt, T. Wagner, *Science* **2005**, *308*, 1010-1014.
- [151] C. Frankenberg, P. Bergamaschi, A. Butz, S. Houweling, J. F. Meirink, J. Notholt, A. K. Petersen, H. Schrijver, T. Warneke, I. Aben, *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L15811.
- [152] F. Keppler, M. Boros, C. Frankenberg, J. Lelieveld, A. McLeod, A. M. Pirttilä, T. Röckmann, J. Schnitzler, *Environ. Chem.* **2009**, *6*, 459-465.
- [153] F. Keppler, J. T. G. Hamilton, M. Braß, T. Rockmann, *Nature* **2006**, *439*, 187-191.
- [154] N. Brüggemann, R. Meier, D. Steigner, I. Zimmer, S. Louis, J.-P. Schnitzler, *New Phytol.* **2009**, *182*, 912-918.
- [155] A. Wishkerman, S. Greiner, M. Ghyczy, M. Boros, T. Rausch, K. Lenhart, F. Keppler, *Plant, Cell Environ.* **2011**, *34*, 457-464.
- [156] K. Lenhart, F. Althoff, M. Greule, F. Keppler, *Biogeosci.* **2015**, *12*, 1907-1914.
- [157] E. Tuboly, A. Szabó, D. Garab, G. Bartha, Á. Janovszky, G. Eros, A. Szabó, Á. Mohácsi, G. Szabó, J. Kaszaki, M. Ghyczy, M. Boros, *Am. J. Physiol. Cell. Physiol.* **2013**, *304*, C207-C214.
- [158] K. Lenhart, M. Bunge, S. Ratering, T. R. Neu, I. Schüttmann, M. Greule, C. Kammann, S. Schnell, C. Müller, H. Zorn, F. Keppler, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1046.
- [159] K. Lenhart, B. Weber, W. Elbert, J. Steinkamp, T. Clough, P. Crutzen, U. Pöschl, F. Keppler, *Global Change Biol.* **2015**, doi: 10.1111/gcb.12995.
- [160] J. Liu, H. Chen, Q. Zhu, Y. Shen, X. Wang, M. Wang, C. Peng, *Atmos. Environ.* **2015**, *115*, 26-35.

- [161] M. Ghyczy, C. Torday, M. Boros, *FASEB J.* **2003**.
- [162] D. Bruhn, I. M. Møller, T. N. Mikkelsen, P. Ambus, *Physiol. Plant.* **2012**, *144*, 201-209.
- [163] Z.-P. Wang, S. X. Chang, H. Chen, X.-G. Han, *Earth Sci. Rev.* **2013**, *127*, 193-202.
- [164] F. Althoff, A. Jugold, F. Keppler, *Chemosphere* **2010**, *80*, 286-292.
- [165] G. Michal, 2. ed. ed., Wiley, Hoboken, NJ, **2012**, pp. XI, 398 S.
- [166] P. Comba, H. Wadepohl, S. Wunderlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5242-5249.
- [167] K. Chen, L. Que Jr, *Chem. Commun.* **1999**, 1375-1376.
- [168] G. Roelfes, M. Lubben, R. Hage, J. L. Que, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2152-2159.
- [169] H. Miyake, K. Chen, S. J. Lange, L. Que, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3534-3538.
- [170] M. J. Park, J. Lee, Y. Suh, J. Kim, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2630-2634.
- [171] B. Hickel, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1054-1059.
- [172] P. Ulanski, G. Merenyi, J. Lind, R. Wagner, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 673-676.
- [173] S. Rachmilovich-Calis, A. Masarwa, N. Meyerstein, D. Meyerstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2875-2880.
- [174] NDRL, *Notre Dame Radiation Laboratory /National Institute of Standards and Technology (NIST) solution kinetic database*, <http://kinetics.nist.gov.solution/>.
- [175] G. A. Truesdale, A. L. Downing, G. F. Lowden, *J. Appl. Chem.* **1955**, *5*, 53-62.
- [176] R. Battino, T. R. Rettich, T. Tominaga, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12*, 163-178.
- [177] F. Haber, J. Weiss, *Naturwissenschaften* **1932**, *20*, 948-950.
- [178] R. V. Lloyd, P. M. Hanna, R. P. Mason, *Free Radical Biol. Med.* **1997**, *22*, 885-888.
- [179] M. Brustolon, *Electron paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [180] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 86 ed., CRC Press, Boca Raton FL, **2005**.
- [181] J. M. McCord, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1969**, *244*, 6049-6055.
- [182] E. Niki, *Am. J. Clin. Nutr.* **1991**, *54*, 1119S-1124S.

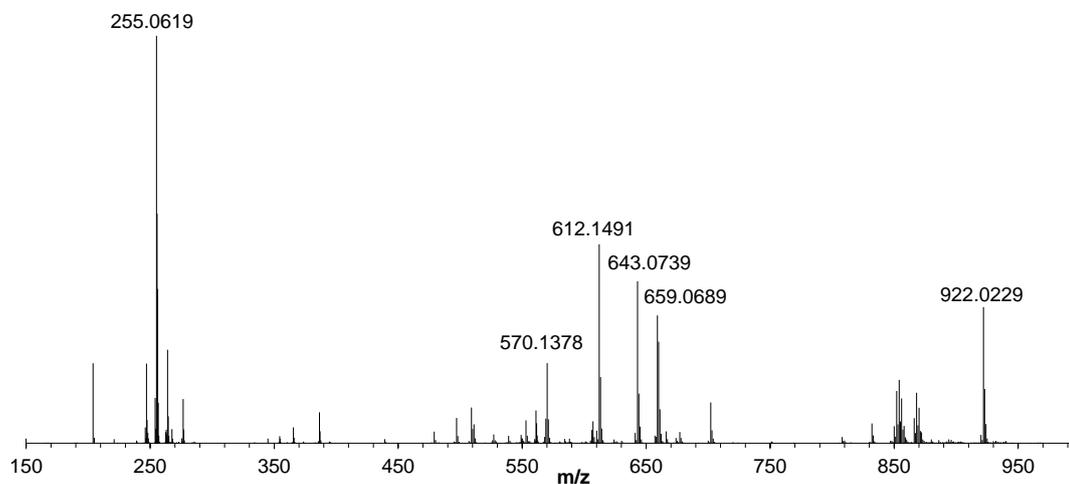
- [183] F. Yamaguchi, Y. Yoshimura, H. Nakazawa, T. Ariga, *J. Agric. Food. Chem.* **1999**, *47*, 2544-2548.
- [184] Y. Yoshimura, T. Inomata, H. Nakazawa, H. Kubo, F. Yamaguchi, T. Ariga, *J. Agric. Food. Chem.* **1999**, *47*, 4653-4656.
- [185] E. Jakubikova, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13339-13346.
- [186] P. A. Denis, *J. Chem. Theory Comp.* **2005**, *1*, 900-907.
- [187] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129.
- [188] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91, Vol. 11*, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [189] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671-6687.
- [190] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533-16539.
- [191] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Plenum, **1998**.
- [192] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [193] L. Goerigk, S. Grimme, *PCCP* **2011**, *13*, 6670-6688.
- [194] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum, New York, **1977**.
- [195] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [196] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [197] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [198] F. Weigend, R. Ahlrichs, *PCCP* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [199] F. Weigend, *PCCP* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [200] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [201] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
- [202] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [203] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410-7415.
- [204] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning Jr, *THEOCHEM* **1996**, *388*, 339-349.
- [205] C. Lherbet, C. Gravel, J. W. Keillor, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 3451-3455.
- [206] P. Comba, G. Rajaraman, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3826-3838.

- [207] P. Barman, A. K. Vardhaman, B. Martin, S. J. Wörner, C. V. Sastri, P. Comba, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2123-2127.
- [208] E. Alessio, G. Balducci, M. Calligaris, G. Costa, W. M. Attia, G. Mestroni, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 609-618.
- [209] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 1931-1934.
- [210] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *C. R. l'Academie. Sci.* **1951** 233, 1078.
- [211] G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 903-916.
- [212] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102.
- [213] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [214] G. M. Sheldrick, SHELXL-2012, 2012, Universität Göttingen: Göttingen.
- [215] G. 09, *Revision D.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013*.
- [216] J. Ho, A. Klamt, M. L. Coote, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13442-13444.
- [217] G. Anderegg, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2330-2332.
- [218] A. Beni, A. Dei, S. Laschi, M. Rizzitano, L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1804-1813.
- [219] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512-1514.

- [220] R. Haller, U. Ashauer, *Arch. Pharm.* **1985**, *318*, 405-410.
- [221] T. Siener, A. Cambareri, U. Kuhl, W. Englberger, M. Haurand, B. Kögel, U. Holzgrabe, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3746-3751.
- [222] P. Comba, C. Lopez de Laorden, H. Pritzkow, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 647-664.
- [223] K. W. Merz, R. Haller, *Pharm. Acta Helv.* **1963**, *38*, 442-456.
- [224] R. Haller, *Arzneim. Forsch.* **1965**, 1327-1330.
- [225] P. Comba, B. Kanellakopoulos, C. Katsichtis, A. Lienke, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3997-4002.

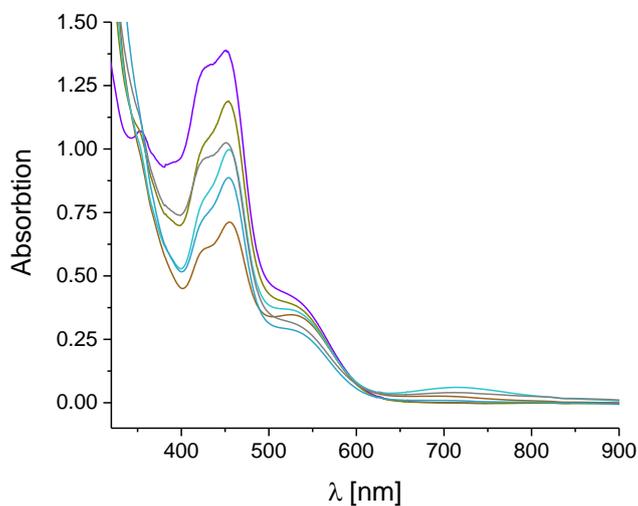
## 9 ANHANG

### 9.1 Anhang A: Kapitel 2

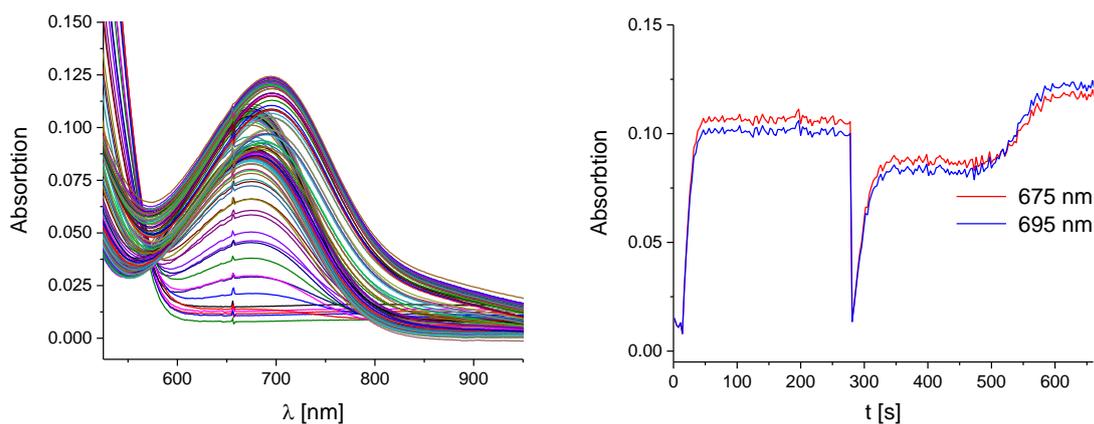


**Abbildung 9.1:** CSI-MS-Spektrum der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]$  (0.5 mM) mit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  (0.6 mM) bei  $-40^\circ\text{C}$ .

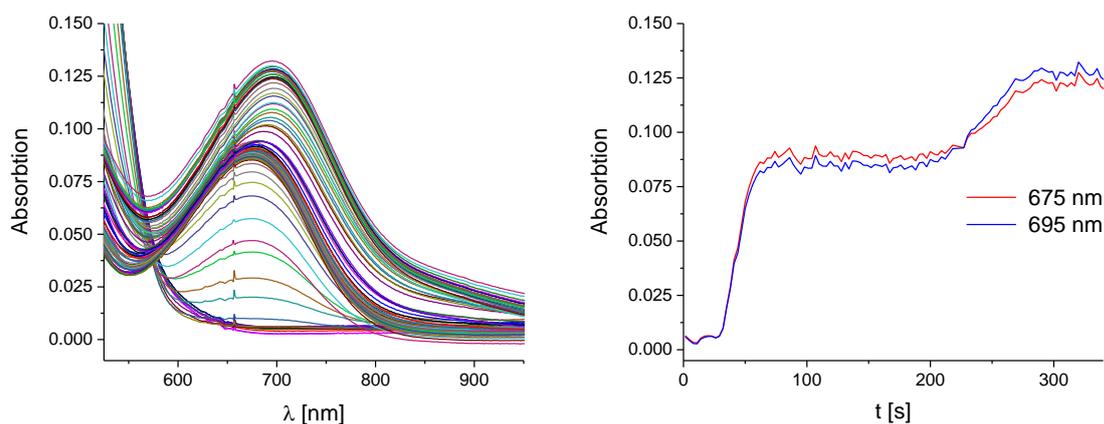
### 9.2 Anhang A: Kapitel 3



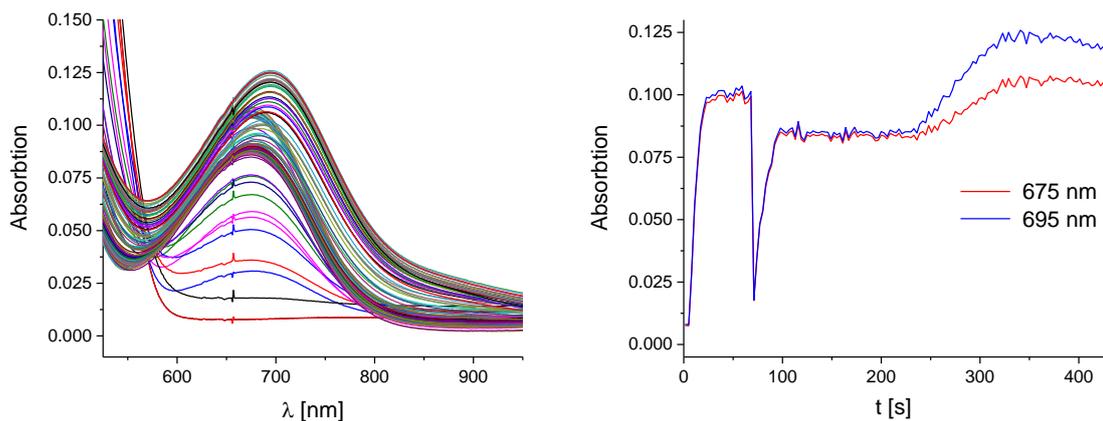
**Abbildung 9.2:** In einer entgasteten Acetatpufferlösung/MeCN Mischung [3:1 (v/v), pH 5.0] welche 0.2 mM  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , 2 mM  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und 0.5 mM  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{O}})(\text{MeCN})]^{2+}$  enthielt, konnte durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 450 nm photokatalytisch  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  dargestellt werden.



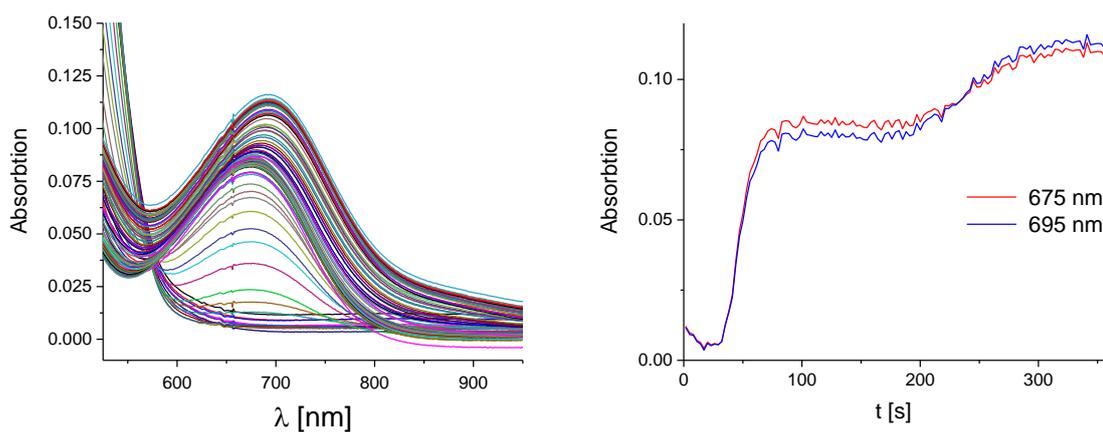
**Abbildung 9.3:** Photokatalytische Darstellung von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Zugabe von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  erfolgte nach Erzeugung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies.



**Abbildung 9.4:** Photokatalytische Darstellung von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}})]^{2+}$  mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Die Zugabe von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  erfolgte vor der Bestrahlung mit 450 nm.

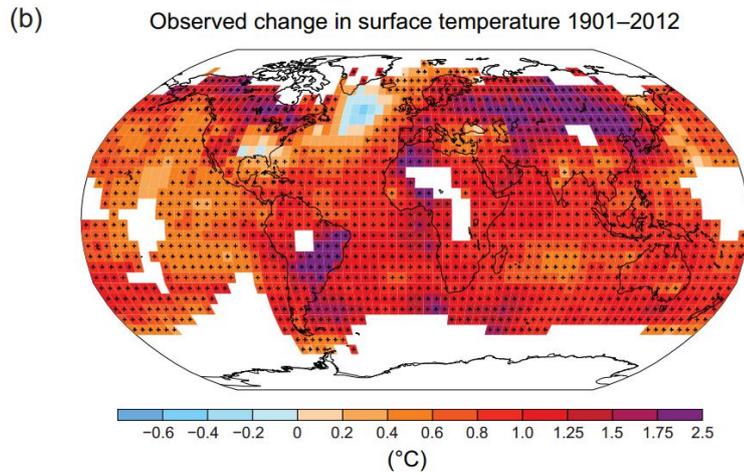


**Abbildung 9.5:** Photokatalytische Darstellung von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}\text{-Me})]^{2+}$  mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Zugabe von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  erfolgte nach Erzeugung der  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Spezies.



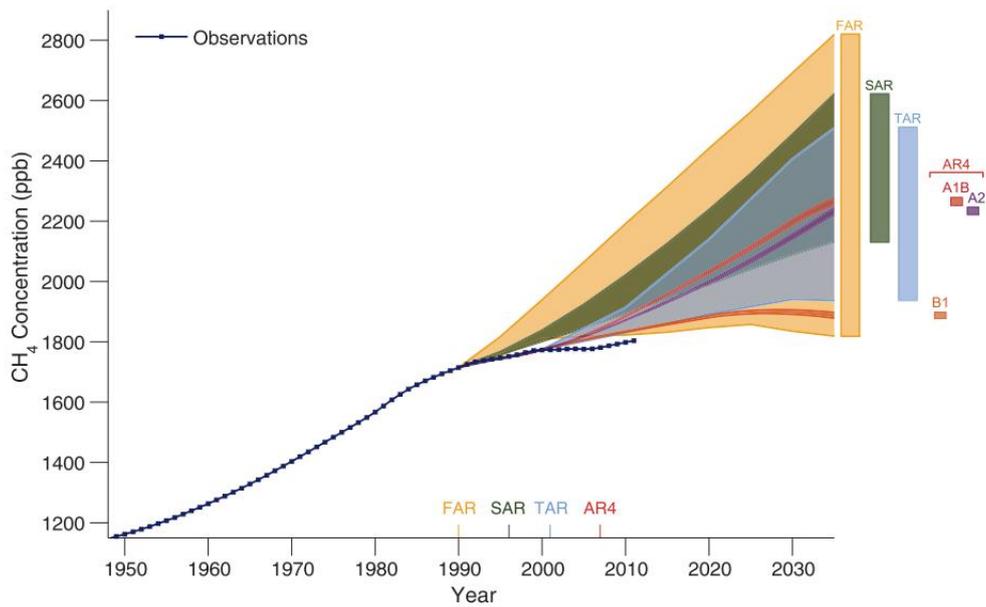
**Abbildung 9.6:** Photokatalytische Darstellung von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{O}}\text{-Me})]^{2+}$  mit 640 nmol  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $\text{HClO}_4$ , 15.4  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , 6.4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCN})](\text{OTf})_3$  in 3.2 ml abs. MeCN bei 298 K und Bestrahlung mit 450 nm. Die Zugabe von 640 nmol  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{U}})(\text{MeCN})]^{2+}$  erfolgte vor der Bestrahlung mit 450 nm.

9.3 Anhang A: Kapitel 5



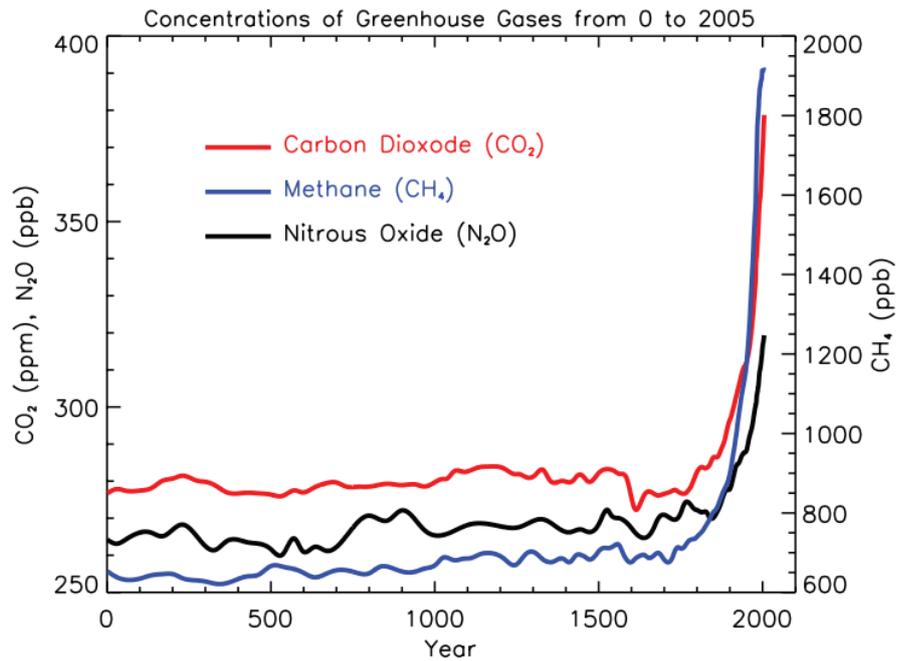
**Figure SPM.1** | (a) Observed global mean combined land and ocean surface temperature anomalies, from 1850 to 2012 from three data sets. Top panel: annual mean values. Bottom panel: decadal mean values including the estimate of uncertainty for one dataset (black). Anomalies are relative to the mean of 1961–1990. (b) Map of the observed surface temperature change from 1901 to 2012 derived from temperature trends determined by linear regression from one dataset (orange line in panel a). Trends have been calculated where data availability permits a robust estimate (i.e., only for grid boxes with greater than 70% complete records and more than 20% data availability in the first and last 10% of the time period). Other areas are white. Grid boxes where the trend is significant at the 10% level are indicated by a + sign. For a listing of the datasets and further technical details see the Technical Summary Supplementary Material. (Figures 2.19–2.21; Figure TS.2)

**Abbildung 9.7:** Das Bild wurde aus dem *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Report* der IPCC entnommen. Die Bildrechte liegen bei der IPCC, genehmigter Nachdruck.<sup>[140]</sup>



**Figure 1.6** | Observed globally and annually averaged CH<sub>4</sub> concentrations in parts per billion (ppb) since 1950 compared with projections from the previous IPCC assessments. Estimated observed global annual CH<sub>4</sub> concentrations are shown in dark blue. The shading shows the largest model projected range of global annual CH<sub>4</sub> concentrations from 1950 to 2035 from FAR (Figure A.3 of the Annex of IPCC, 1990); SAR (Table 2.5a in Schimel et al., 1996); TAR (Appendix II of IPCC, 2001); and from the A2, A1B and B1 scenarios presented in the AR4 (Figure 10.26 in Meehl et al., 2007). The bars at the right-hand side of the graph show the full range given for 2035 for each assessment report. The publication years of the assessment reports are shown. See Appendix 1.A for details on the data and calculations used to create this figure.

**Abbildung 9.8:** Die Grafik wurde aus dem *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Report* der IPCC entnommen. Die Bildrechte liegen bei der IPCC, genehmigter Nachdruck.<sup>[140]</sup>

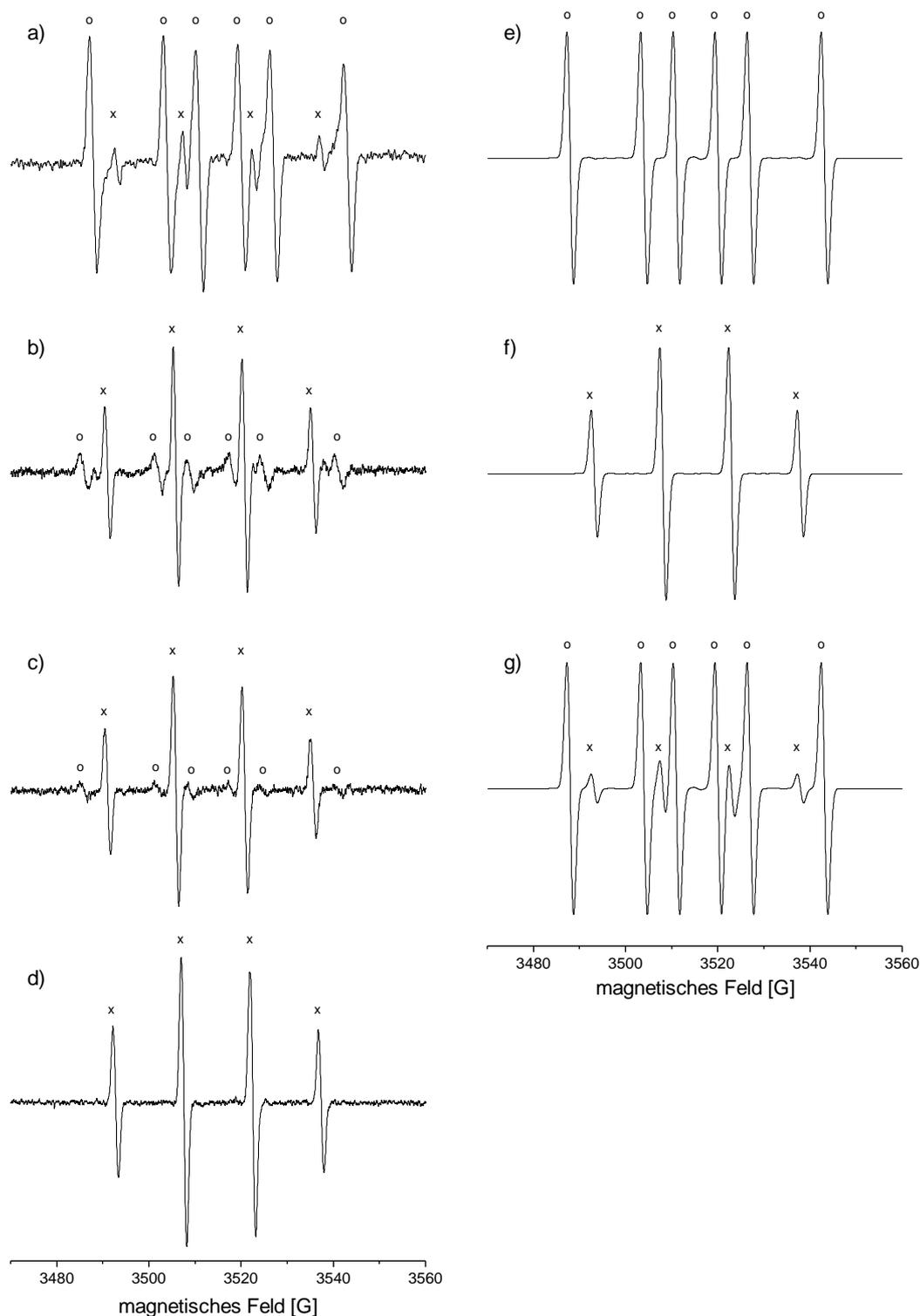


**FAQ 2.1, Figure 1.** Atmospheric concentrations of important long-lived greenhouse gases over the last 2,000 years. Increases since about 1750 are attributed to human activities in the industrial era. Concentration units are parts per million (ppm) or parts per billion (ppb), indicating the number of molecules of the greenhouse gas per million or billion air molecules, respectively, in an atmospheric sample. (Data combined and simplified from Chapters 6 and 2 of this report.)

**Abbildung 9.9:** Die Grafik wurde aus dem *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* Report der IPCC entnommen. Die Bildrechte liegen bei der IPCC, genehmigter Nachdruck.<sup>[88]</sup>

**Tabelle 9.1:** Mittlere MeOH Konzentration der Reaktionslösung der Methanogenesereaktion mit Thioanisolsulfoxid als Substrat nach einer Dreifachbestimmung bei 0°C, 10°C und 25°C, die Varianz zwischen den Messungen ist unterhalb 0.0005 g/l.

T °C	Nr.	MeOH [mg/l]
0°C	1	1.53
	2	0.57
	3	6.22
10°C	1	4.74
	2	4.53
	3	6.72
25°C	1	1.58
	2	2.71
	3	0.40



**Abbildung 9.10:** Experimentelles (**a-d**) und simulierte (**e-g**) X-band ESR-Spektren ( $\text{H}_2\text{O}$ , 298.15K): (**a**) experimentelles ESR Spektrum von DMPO-OH (x) und DMPO- $\text{CH}_3$  (o;  $g_{\text{iso}} = 2.00574$ ,  $a_{\text{N}} = 16.06$  G,  $a_{\text{H}} = 23.05$  G,  $\nu = 9.869031$  GHz); in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.25 mmol), ASC (0.25 mmol),  $\text{FeOTf}_2$  (0.25 mmol), MSO (2.5 mmol); (**b**) experimentelles ESR-Spektrum von DMPO-OH (x;  $g_{\text{iso}} = 2.00585$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.91$  G) und DMPO- $\text{CH}_3$  (o;  $g_{\text{iso}} = 2.0058$ ,  $a_{\text{N}} = 16.06$  G,  $a_{\text{H}} = 23.05$  G,  $\nu = 9.863566$  GHz); in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.25 mmol), ASC (0.25 mmol), MSO (2.5 mmol); (**c**) experimentelles ESR-Spektrum von DMPO-OH (x;  $g_{\text{iso}} = 2.00580$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.90$  G,  $\nu = 9.863241$  GHz); in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.25 mmol),  $\text{FeOTf}_2$  (0.25 mmol), MSO (2.5 mmol). (**d**) experimentelles ESR-Spektrum DMPO-OH (x;  $g_{\text{iso}} = 2.00540$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.90$  G,  $\nu = 9.866193$  GHz); in 1 ml wässriger Lösung mit DMPO (100 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.25 mmol) (**e**) simulierte ESR-Spektrum von DMPO- $\text{CH}_3$  ( $g_{\text{iso}} = 2.00574$ ,  $a_{\text{N}} = 16.06$  G,  $a_{\text{H}} = 23.05$  G); (**f**) simulierte ESR-Spektrum von DMPO-OH ( $g_{\text{iso}} = 2.00540$ ,  $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 14.90$  G); (**g**) zusammengesetztes Spektrum von (**e**) und (**f**) im Verhältnis 9:2 für den Vergleich mit Spektrum (**a**).<sup>[147]</sup>

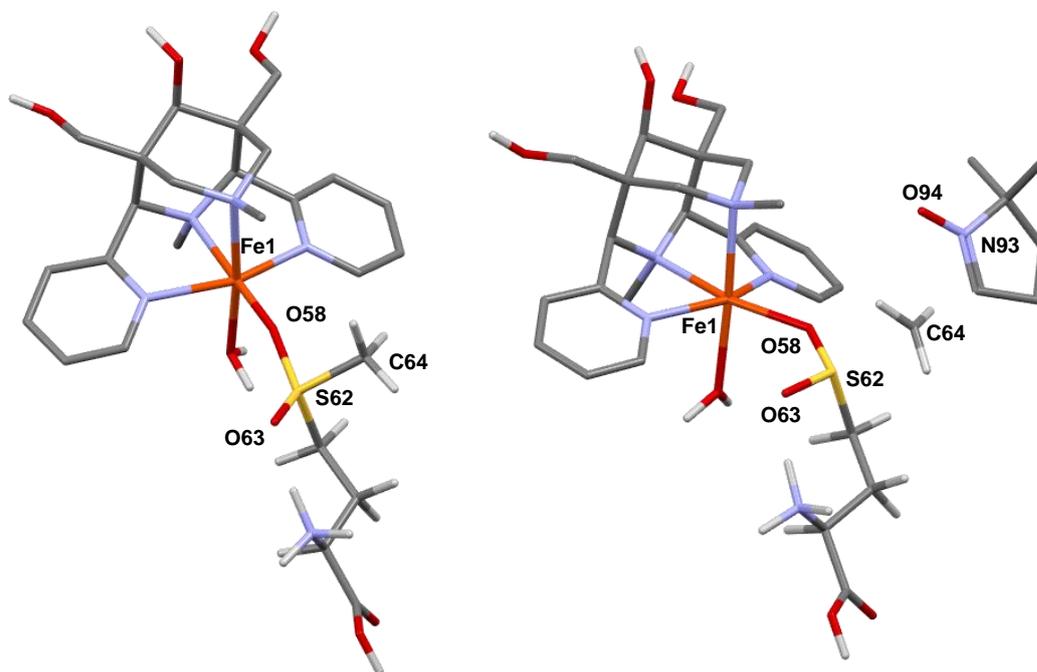


Abbildung 9.11: Optimierte Strukturen mit interner Atomnummerierung der Übergangszustände für S=2. Links: Übergangszustand (2). Rechts: Übergangszustand (4); (siehe Tabelle 9.2, Tabelle 9.3 und Tabelle 9.4).

**Tabelle 9.2:** Ladungen und Spindichten der optimierten Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , Solvens=Wasser. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand). Für Atombezeichnungen siehe Abbildung 9.10.

Komplex	S	Spindichte	
		Fe(1)	O(58)
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N3	3	4.194	1.316
	2	3.116	0.708
	1	1.242	0.855
	0	-0.013	0.012
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ trans N7	3	4.170	1.325
	2	3.140	0.664
	1	1.125	0.836
	0	-0.227	0.206

**Tabelle 9.3:** Ladungen und Spindichten der optimierten Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  und der Diastereomere von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ , Solvens=Acetonitril. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand). Für Atombezeichnungen siehe Abbildung 9.10.

Komplex	S	Fe(1)	O(58)
			Spindichte
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N3	2	3.110	0.715
	1	1.202	0.888
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N7	2	3.124	0.683
	1	1.227	0.881
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N3	2	3.101	0.720
	1	1.177	0.904
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ trans N7	2	3.111	0.689
	1	1.202	0.897

**Tabelle 9.4:** Ladungen und Spindichten der optimierten Strukturen der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3 mit MSO. (RK=Reaktionskoordinate, EZ=elektronischer Zustand). Für Atombezeichnungen siehe Abbildung 9.10.

RK	GZ	S	Fe (1)	O (58)	S (62)	CH <sub>3</sub> (64)	O (63)	N (93)	C (86)	O (94)
			Spindichte							
1	GS	2	3.116	0.708	–	–	–	–	–	–
1	GS	1	1.242	0.855	–	–	–	–	–	–
2	TS	2	3.953	0.028	-0.239	-0.014	-0.156	–	–	–
2	TS	1	2.599	-0.085	-0.289	-0.011	-0.169	–	–	–
3	GS	2	3.803	0.006	0.011	0.002	0.000	–	–	–
3	GS	1	2.019	0.000	0.005	0.001	0.000	–	–	–
4	TS	2	3.797	0.015	0.010	0.005	-0.001	0.006	-0.005	0.009
4	TS	1	2.024	0.001	0.001	0.004	-0.002	0.004	-0.004	0.006
5	GS	2	2.959	0.009	0.005	0.020	0.007	0.497	-0.030	0.451
5	GS	1	1.064	0.033	0.008	0.020	0.004	0.499	-0.030	0.448

## 9.4 Anhang B: Kartesische Koordinaten und Kriterien der DFT-Rechnungen

**Tabelle 9.5:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von MSO, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 1			Multiplizität: 1				
S	2.440446	-0.056173	-0.376366	H	-0.06688	-0.82744	1.253777
O	1.844054	1.335173	-0.567223	C	-1.16906	0.04875	-0.393353
C	2.795411	-0.219246	1.384806	H	-1.15664	-0.01612	-1.482649
H	1.920565	0.005592	1.991144	C	-2.62095	-0.19858	0.019226
H	3.151718	-1.232131	1.569035	O	-3.15355	-1.26898	-0.097643
H	3.590316	0.493738	1.595409	O	-3.21553	0.90339	0.484919
C	1.075164	-1.254616	-0.560871	H	-4.14036	0.70228	0.70841
H	1.51271	-2.20892	-0.262632	N	-0.72324	1.43506	-0.051683
H	0.90709	-1.29924	-1.637981	H	-1.22836	2.13636	-0.592635
C	-0.23714	-1.02017	0.193096	H	-0.87696	1.64826	0.934392
H	-0.78922	-1.95865	0.144184	H	0.33120	1.51614	-0.254663

---

**Tabelle 9.6:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von DMPO, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 0			Multiplizität: 1				
C	-0.656538	-1.357488	-0.336321	O	0.57330	2.00101	0.005025
C	-1.928574	-0.54652	-0.008691	C	1.08647	-0.64050	1.397803
C	-1.435669	0.857329	-0.021458	H	1.60802	-1.59733	1.441949
C	0.527624	-0.427928	-0.009682	H	0.28993	-0.65046	2.143805
H	-0.599623	-2.289354	0.223581	H	1.79309	0.14957	1.651884
H	-0.644974	-1.606093	-1.397801	C	1.63129	-0.45736	-1.056898
H	-2.342907	-0.800331	0.972908	H	2.07418	-1.45414	-1.083074
H	-2.72596	-0.710345	-0.735335	H	2.41339	0.26263	-0.819687
H	-2.02817	1.75949	0.01646	H	1.23692	-0.23276	-2.049135
N	-0.14398	0.94227	-0.027753				

---

Tabelle 9.7: Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3, S=3, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 7				
Fe	0.001853	-1.540637	0.459956	N	2.071507	-1.34751	-0.041754
N	-2.06689	-1.348576	-0.043658	C	2.381547	-0.264801	-0.77935
C	-2.37918	-0.262309	-0.774791	C	4.304432	-2.148607	-0.25093
C	-4.301378	-2.146567	-0.244434	H	5.035257	-2.908069	-0.014565
H	-5.031747	-2.906574	-0.008414	C	3.012537	-2.264462	0.229039
C	-3.007042	-2.266395	0.22779	H	2.711263	-3.099016	0.8475
H	-2.701599	-3.10555	0.837958	C	3.653011	-0.094446	-1.30256
C	-3.653419	-0.087684	-1.289731	H	3.873406	0.775234	-1.90523
H	-3.875644	0.785896	-1.885975	C	4.62551	-1.050465	-1.037714
C	-4.625448	-1.043829	-1.023737	H	5.622634	-0.9367	-1.440854
H	-5.624746	-0.926891	-1.420552	H	0.877754	-1.210632	-2.627469
N	0.000118	0.217896	1.833206	C	1.279745	0.762822	-0.937153
N	0.001345	0.013427	-1.12803	H	1.481524	1.362693	-1.82647
C	0.000621	-0.584505	-2.492944	O	2.599081	3.289176	-1.011895
H	-0.883437	-1.199961	-2.631545	H	3.343911	3.900636	-0.991013
H	0.006323	0.207207	-3.245437	C	1.253457	1.752711	0.267002
C	-1.276212	0.763963	-0.935428	C	1.210287	1.063998	1.639017
H	-1.478954	1.362739	-1.824921	H	1.207621	1.840105	2.409932
O	-2.627661	3.248088	-1.03461	H	2.090675	0.447853	1.806389
H	-3.347986	3.887696	-1.004783	C	2.521714	2.620213	0.242276
C	-1.250879	1.756037	0.267906	H	3.406411	1.998745	0.407656
C	-1.209139	1.065757	1.639888	H	2.460616	3.337496	1.06286
H	-1.2079	1.839368	2.413476	H	0.19003	4.506007	0.689703
H	-2.090006	0.449643	1.804538	H	0.888319	-0.929252	3.372858
C	-2.521492	2.621458	0.23931	H	0.002485	0.501714	3.939904
H	-3.40063	2.002481	0.441273	O	0.004862	-2.835878	1.85417
H	-2.442159	3.365547	1.03267	O	-0.005795	-3.305173	-0.811268
C	0.000346	2.641864	0.108475	H	0.736608	-3.923043	-0.86125
H	-0.001452	3.089666	-0.884593	H	-0.804019	-3.817009	-1.001381
O	-0.015817	3.659796	1.100374				
C	0.000358	-0.319665	3.218427				
H	-0.888908	-0.926736	3.374223				

---

**Tabelle 9.8:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3, S=2, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 5				
Fe	0.010384	-1.481214	0.416913	N	2.016578	-1.356119	0.04909
N	-1.996739	-1.384894	0.040389	C	2.372121	-0.291978	-0.701383
C	-2.365626	-0.319156	-0.702514	C	4.225775	-2.215793	-0.072885
C	-4.203032	-2.255857	-0.063042	H	4.92934	-2.989338	0.197688
H	-4.90023	-3.0334	0.212511	C	2.916055	-2.29719	0.363579
C	-2.889004	-2.331449	0.361252	H	2.560805	-3.117328	0.970854
H	-2.523993	-3.150932	0.963639	C	3.663086	-0.162538	-1.182746
C	-3.661584	-0.196104	-1.171848	H	3.92522	0.68697	-1.797072
H	-3.933759	0.654966	-1.77961	C	4.600706	-1.137845	-0.863737
C	-4.590792	-1.177739	-0.847445	H	5.613935	-1.055642	-1.232815
H	-5.607912	-1.099744	-1.20659	H	0.860748	-1.29487	-2.578643
N	-0.010887	0.303926	1.834938	C	1.285778	0.735336	-0.917156
N	0.002472	-0.033631	-1.092331	H	1.486163	1.289248	-1.83467
C	0.010665	-0.629679	-2.463608	O	2.593364	3.243618	-1.121506
H	-0.906959	-1.185116	-2.631409	H	3.33942	3.85378	-1.134099
H	0.074721	0.170285	-3.202156	C	1.242914	1.781235	0.233889
C	-1.290088	0.720264	-0.922195	C	1.193729	1.148117	1.629716
H	-1.496596	1.267219	-1.842186	H	1.184429	1.951364	2.372633
O	-2.653092	3.172738	-1.161148	H	2.076316	0.542645	1.824492
H	-3.376456	3.809494	-1.170358	C	2.50698	2.652139	0.170217
C	-1.265931	1.771762	0.225922	H	3.392409	2.045973	0.381587
C	-1.220806	1.138924	1.622576	H	2.433617	3.416218	0.946199
H	-1.224381	1.940592	2.367424	H	0.166494	4.54309	0.528285
H	-2.099577	0.525751	1.810281	H	0.872467	-0.807761	3.397883
C	-2.540321	2.628106	0.149248	H	-0.020197	0.637033	3.928541
H	-3.415664	2.019104	0.393156	O	0.025775	-2.600614	1.597718
H	-2.460368	3.41965	0.894909	O	0.10635	-3.282085	-1.057022
C	-0.016278	2.654748	0.027764	H	0.078497	-4.081396	-0.513542
H	-0.016757	3.058076	-0.984544	H	-0.473568	-3.456549	-1.809922
O	-0.041748	3.714679	0.972929				
C	-0.013836	-0.202665	3.228442				
H	-0.896378	-0.815277	3.391162				

---

**Tabelle 9.9:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3, S=1, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 3				
Fe	-0.000009	-1.457591	0.3525	N	1.96782	-1.342868	0.044313
N	-1.967823	-1.34284	0.044341	C	2.350996	-0.302626	-0.725599
C	-2.350974	-0.302611	-0.725599	C	4.167877	-2.236801	-0.030915
C	-4.167889	-2.236746	-0.030907	H	4.855623	-3.013151	0.27075
H	-4.855648	-3.013082	0.270764	C	2.851579	-2.287011	0.394127
C	-2.851598	-2.286959	0.394157	H	2.478535	-3.082096	1.024411
H	-2.478579	-3.082034	1.024473	C	3.648465	-0.207632	-1.198013
C	-3.648436	-0.207605	-1.198032	H	3.929547	0.624704	-1.827486
H	-3.929497	0.624731	-1.827513	C	4.568283	-1.188769	-0.84757
C	-4.568271	-1.188725	-0.847588	H	5.586074	-1.132205	-1.208592
H	-5.586057	-1.132154	-1.208624	H	0.880855	-1.105854	-2.74039
N	-0.000014	0.139872	1.738785	C	1.290396	0.751159	-0.944802
N	0.000013	0.014312	-1.160973	H	1.526427	1.33309	-1.835784
C	0.000007	-0.497602	-2.562826	O	2.613914	3.267056	-1.018019
H	-0.880783	-1.105946	-2.740342	H	3.35367	3.884273	-0.990048
H	-0.000035	0.349979	-3.25061	C	1.253514	1.740599	0.251238
C	-1.290367	0.751164	-0.944808	C	1.200271	1.02128	1.602151
H	-1.526393	1.333088	-1.835794	H	1.148535	1.771221	2.394396
O	-2.613907	3.267023	-1.018109	H	2.090537	0.425783	1.781761
H	-3.353612	3.8843	-0.990132	C	2.52275	2.605828	0.23891
C	-1.2535	1.740617	0.25122	H	3.404095	1.982486	0.415522
C	-1.20029	1.021293	1.602136	H	2.451197	3.326363	1.055212
H	-1.148568	1.771225	2.39439	H	0.000586	4.500363	0.689973
H	-2.090563	0.4258	1.781719	H	0.884876	-1.019354	3.276136
C	-2.522746	2.605837	0.238843	H	-0.000031	0.420229	3.834576
H	-3.404086	1.982487	0.41546	O	-0.000025	-2.593604	1.518335
H	-2.4512	3.326402	1.055116	O	-0.000152	-2.921731	-1.104659
C	0.000011	2.628361	0.098496	H	0.771677	-3.505439	-1.074706
H	0.00002	3.087225	-0.889263	H	-0.770727	-3.506999	-1.072813
O	-0.00003	3.631658	1.104798				
C	-0.000026	-0.40993	3.125765				
H	-0.884933	-1.019351	3.27612				

---

**Tabelle 9.10:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N3, S=0, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 1				
Fe	0.005977	-1.449998	0.399062	N	1.947809	-1.323951	0.000637
N	-1.933907	-1.342344	-0.004978	C	2.342162	-0.271432	-0.742185
C	-2.334376	-0.292387	-0.750787	C	4.133745	-2.246193	-0.119092
C	-4.122371	-2.263995	-0.100433	H	4.810634	-3.042013	0.155231
H	-4.798102	-3.056589	0.1857	C	2.820558	-2.295715	0.310178
C	-2.806861	-2.309912	0.321915	H	2.44893	-3.110279	0.912564
H	-2.431363	-3.117958	0.931011	C	3.63847	-0.176175	-1.217267
C	-3.633384	-0.202724	-1.219044	H	3.922296	0.670073	-1.826423
H	-3.922142	0.639916	-1.830885	C	4.547538	-1.17697	-0.901203
C	-4.539897	-1.202108	-0.890562	H	5.56488	-1.122199	-1.26355
H	-5.559102	-1.150803	-1.248066	H	0.870409	-1.236515	-2.628544
N	-0.006276	0.165674	1.754678	C	1.27924	0.772623	-0.947811
N	0.004609	0.009198	-1.137849	H	1.492118	1.355099	-1.844797
C	0.017012	-0.57552	-2.509833	O	2.601781	3.285109	-1.025618
H	-0.895376	-1.138353	-2.683813	H	3.338297	3.906253	-0.998568
H	0.076661	0.224301	-3.249804	C	1.24303	1.76121	0.248583
C	-1.278486	0.759902	-0.957703	C	1.19232	1.046058	1.602665
H	-1.49371	1.338072	-1.856776	H	1.149947	1.802501	2.389468
O	-2.637737	3.240581	-1.056331	H	2.083118	0.449568	1.779804
H	-3.369785	3.867021	-1.031253	C	2.51087	2.628174	0.233593
C	-1.259132	1.751124	0.238636	H	3.393333	2.007367	0.413553
C	-1.211007	1.036464	1.59371	H	2.43808	3.351197	1.047793
H	-1.180415	1.793171	2.380768	H	0.047585	4.516081	0.686773
H	-2.098067	0.43309	1.765723	H	0.875513	-0.942205	3.334131
C	-2.53523	2.606306	0.213629	H	-0.017231	0.513275	3.837574
H	-3.411086	1.980106	0.407174	O	0.027013	-2.56183	1.588244
H	-2.464769	3.343712	1.014468	O	0.090128	-3.12128	-0.864697
C	-0.011686	2.646274	0.092377	H	0.041895	-3.834568	-0.206073
H	-0.010048	3.105858	-0.895155	H	-0.583759	-3.311099	-1.532533
O	-0.026842	3.649073	1.098584				
C	-0.009808	-0.341092	3.157808				
H	-0.890791	-0.950858	3.326965				

---

**Tabelle 9.11:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7, S=3, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 7				
Fe	0.046571	-1.582107	0.356235	N	2.099393	-1.32277	-0.156915
N	-2.0515	-1.398932	-0.118186	C	2.380692	-0.184471	-0.819047
C	-2.382748	-0.287625	-0.800289	C	4.328455	-2.088621	-0.49317
C	-4.255872	-2.252135	-0.397297	H	5.06778	-2.862004	-0.344696
H	-4.965161	-3.046478	-0.216405	C	3.049089	-2.255845	0.005169
C	-2.962169	-2.363491	0.079658	H	2.765892	-3.148536	0.544359
H	-2.635872	-3.23496	0.629115	C	3.638707	0.041017	-1.352896
C	-3.655975	-0.120706	-1.3197	H	3.836636	0.957203	-1.891061
H	-3.896335	0.775756	-1.873479	C	4.625202	-0.923299	-1.186751
C	-4.604591	-1.115453	-1.113762	H	5.612125	-0.766796	-1.600585
H	-5.603223	-1.003663	-1.513779	H	0.895363	-1.099712	-2.673141
N	-0.020586	0.173405	1.842686	C	1.253079	0.822375	-0.91363
N	-0.006007	0.045179	-1.127342	H	1.427717	1.457431	-1.783945
C	0.003317	-0.502263	-2.514414	O	2.537861	3.349152	-0.929027
H	-0.863336	-1.137104	-2.668201	H	3.258866	3.987239	-0.885631
H	-0.015544	0.320318	-3.232719	C	1.206399	1.772908	0.318699
C	-1.300214	0.765188	-0.913487	C	1.174787	1.044683	1.669017
H	-1.504163	1.384612	-1.788529	H	1.1706	1.799057	2.461881
O	-2.695799	3.229785	-0.949042	H	2.065286	0.435552	1.811512
H	-3.434771	3.847034	-0.90618	C	2.458235	2.664575	0.317069
C	-1.297985	1.723151	0.314119	H	3.352234	2.056496	0.483792
C	-1.246474	0.997529	1.665007	H	2.373241	3.37133	1.143881
H	-1.273486	1.751688	2.45742	H	-0.066776	4.50064	0.809372
H	-2.113129	0.354454	1.804057	H	0.920967	-0.87522	3.41829
C	-2.584841	2.563455	0.304484	H	-0.097422	0.466721	3.946386
H	-3.452982	1.921653	0.480943	O	-0.160986	-3.09802	-0.792386
H	-2.525556	3.282401	1.122836	O	0.384291	-3.039563	1.880869
C	-0.063654	2.640149	0.184881	H	0.734247	-3.026855	2.780696
H	-0.072226	3.120658	-0.792604	H	0.228236	-3.959159	1.627108
O	-0.088135	3.62553	1.209766				
C	-0.015432	-0.354004	3.228718				
H	-0.855023	-1.030919	3.369785				

---

**Tabelle 9.12:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7, S=2, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 5				
Fe	0.000199	-1.589426	0.245616	N	2.055108	-1.329965	-0.105768
N	-2.054806	-1.330198	-0.105818	C	2.373841	-0.227546	-0.801589
C	-2.373723	-0.227972	-0.801885	C	4.265789	-2.16127	-0.358921
C	-4.265314	-2.161997	-0.35901	H	4.98251	-2.944896	-0.161256
H	-4.981891	-2.945731	-0.161251	C	2.969895	-2.283099	0.109547
C	-2.969436	-2.283464	0.109595	H	2.64676	-3.153112	0.66319
H	-2.646178	-3.153315	0.663419	C	3.64755	-0.054482	-1.320217
C	-3.647414	-0.055297	-1.320691	H	3.877327	0.834562	-1.890259
H	-3.877338	0.833549	-1.890985	C	4.606308	-1.032838	-1.092973
C	-4.605996	-1.033799	-1.09334	H	5.605389	-0.917305	-1.49065
H	-5.605058	-0.918557	-1.491147	H	0.880827	-1.008834	-2.767233
N	-0.000609	0.075247	1.770283	C	1.280571	0.813853	-0.92386
N	0.00001	0.087583	-1.180812	H	1.499861	1.456426	-1.777732
C	0.000235	-0.399655	-2.586917	O	2.611039	3.324148	-0.857726
H	-0.880216	-1.008968	-2.767468	H	3.35076	3.938868	-0.796176
H	0.000262	0.451632	-3.271705	C	1.250663	1.730399	0.331384
C	-1.280723	0.813677	-0.924179	C	1.203709	0.948869	1.649699
H	-1.500033	1.456089	-1.778182	H	1.180694	1.668163	2.47287
O	-2.609911	3.325589	-0.857852	H	2.090288	0.334577	1.784376
H	-3.350345	3.939521	-0.79697	C	2.520694	2.595326	0.361777
C	-1.251182	1.73036	0.330963	H	3.402577	1.963826	0.50314
C	-1.204728	0.949062	1.649385	H	2.450674	3.271845	1.21499
H	-1.181704	1.668544	2.47239	H	-0.007003	4.465166	0.916269
H	-2.091455	0.334962	1.783994	H	0.893997	-1.100925	3.291439
C	-2.521092	2.595425	0.36095	H	-0.00119	0.304079	3.880315
H	-3.403262	1.963992	0.50073	O	0.000259	-2.804803	-0.832253
H	-2.451996	3.270996	1.215029	O	0.000283	-3.096923	1.739451
C	-0.000181	2.626953	0.229208	H	-0.000112	-3.121804	2.7043
H	0.000055	3.139863	-0.731539	H	0.000495	-4.005458	1.410835
O	0.000279	3.576789	1.286999				
C	-0.000804	-0.500565	3.141762				
H	-0.895364	-1.101389	3.290986				

---

**Tabelle 9.13:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7, S=1, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 3				
Fe	-0.003641	-1.504047	0.099708	N	1.989775	-1.36091	-0.043548
N	-1.991651	-1.341435	-0.049908	C	2.370541	-0.267146	-0.732129
C	-2.363529	-0.251678	-0.748315	C	4.201892	-2.220542	-0.166867
C	-4.207144	-2.187169	-0.161229	H	4.893898	-3.012379	0.079616
H	-4.905835	-2.969802	0.095741	C	2.880127	-2.3211	0.230076
C	-2.88638	-2.292367	0.239078	H	2.52074	-3.18553	0.767613
H	-2.527833	-3.143835	0.797096	C	3.670675	-0.117468	-1.183793
C	-3.662112	-0.098407	-1.202721	H	3.943543	0.761425	-1.750232
H	-3.930605	0.77696	-1.776648	C	4.600384	-1.107883	-0.894275
C	-4.597288	-1.081248	-0.903492	H	5.62136	-1.012537	-1.237651
H	-5.617453	-0.983565	-1.248718	H	0.891128	-1.007502	-2.784253
N	-0.002308	0.09603	1.741357	C	1.299184	0.779095	-0.899961
N	0.006233	0.033696	-1.155422	H	1.512323	1.392369	-1.774378
C	0.010413	-0.405433	-2.589299	O	2.639444	3.266111	-0.914649
H	-0.873181	-1.001196	-2.790663	H	3.375394	3.886876	-0.870292
H	0.015838	0.480427	-3.22514	C	1.258229	1.732854	0.325673
C	-1.284482	0.787415	-0.911575	C	1.197817	0.973329	1.654493
H	-1.486201	1.40196	-1.787842	H	1.159783	1.698147	2.472646
O	-2.605404	3.287977	-0.92912	H	2.086652	0.365637	1.805327
H	-3.339437	3.911315	-0.889299	C	2.530041	2.594572	0.335713
C	-1.245904	1.739456	0.315365	H	3.407664	1.968227	0.519097
C	-1.198263	0.978673	1.643948	H	2.448076	3.308093	1.156906
H	-1.16182	1.704018	2.461634	H	-0.003647	4.484295	0.828265
H	-2.090611	0.375333	1.790233	H	0.899717	-1.110237	3.230683
C	-2.512091	2.609289	0.318675	H	-0.05115	0.233549	3.85891
H	-3.395491	1.988068	0.490995	O	-0.004208	-2.684398	-1.017757
H	-2.433066	3.317997	1.144408	O	-0.1283	-2.998914	1.525531
C	0.009325	2.628445	0.190947	H	0.384702	-3.02514	2.344391
H	0.014849	3.113948	-0.784183	H	-0.033169	-3.863165	1.099684
O	0.009502	3.605876	1.222002				
C	-0.013035	-0.535437	3.08321				
H	-0.884504	-1.176915	3.187109				

---

**Tabelle 9.14:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  trans N7, S=0, Solvens=Wasser.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 1				
Fe	0.000757	-1.499535	0.139489	N	1.994159	-1.383977	-0.058133
N	-1.989273	-1.372059	-0.058453	C	2.376215	-0.278119	-0.724851
C	-2.364916	-0.27816	-0.747277	C	4.199229	-2.256159	-0.229818
C	-4.197068	-2.236386	-0.210564	H	4.887847	-3.059799	-0.013565
H	-4.891349	-3.029288	0.02636	C	2.878779	-2.358783	0.173651
C	-2.87855	-2.334722	0.201356	H	2.516871	-3.239594	0.682847
H	-2.522146	-3.19566	0.747172	C	3.673511	-0.122397	-1.183519
C	-3.659396	-0.12835	-1.21522	H	3.946026	0.7666	-1.734258
H	-3.928127	0.750314	-1.7841	C	4.600448	-1.124161	-0.924695
C	-4.589971	-1.122241	-0.938373	H	5.620037	-1.024117	-1.270974
H	-5.607514	-1.027634	-1.292185	H	0.900694	-1.079369	-2.716368
N	-0.006229	0.142869	1.768699	C	1.300797	0.767494	-0.89221
N	0.007722	0.014346	-1.12485	H	1.502108	1.364123	-1.781233
C	0.016633	-0.473692	-2.548021	O	2.634907	3.251872	-0.961582
H	-0.868254	-1.074941	-2.727821	H	3.363989	3.881328	-0.927351
H	0.023206	0.389744	-3.213084	C	1.25382	1.744968	0.31092
C	-1.288279	0.766836	-0.90982	C	1.195846	1.012856	1.653306
H	-1.479688	1.362659	-1.801605	H	1.168443	1.755243	2.456139
O	-2.616152	3.258625	-0.986801	H	2.081646	0.40139	1.810183
H	-3.349256	3.883814	-0.961055	C	2.522613	2.611033	0.304651
C	-1.254222	1.74321	0.294918	H	3.401007	1.991412	0.506424
C	-1.209511	1.009956	1.637235	H	2.435069	3.344106	1.107711
H	-1.191538	1.753295	2.439272	H	-0.0254	4.499556	0.7638
H	-2.095529	0.397244	1.786038	H	0.899247	-0.975765	3.32665
C	-2.522712	2.609301	0.276645	H	-0.062141	0.390799	3.873446
H	-3.404106	1.988876	0.461716	O	-0.000494	-2.73729	-0.922403
H	-2.447043	3.336908	1.085991	O	-0.102249	-2.838274	1.673585
C	0.000459	2.633005	0.157499	H	0.475823	-2.757169	2.444858
H	0.006712	3.101542	-0.825977	H	-0.037319	-3.755463	1.371819
O	-0.004327	3.627876	1.171836				
C	-0.018784	-0.419605	3.141614				
H	-0.886776	-1.058286	3.27993				

---

**Tabelle 9.15:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3, S=2, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 5				
Fe	1.170454	-0.001304	0.688758	N	1.085098	2.017048	0.313631
N	1.080702	-2.019463	0.313655	C	0.144076	2.372219	-0.585514
C	0.138953	-2.372548	-0.585554	C	1.952175	4.227428	0.322008
C	1.942977	-4.231711	0.321987	H	2.67649	4.931448	0.704721
H	2.665749	-4.937317	0.704695	C	1.969111	2.91696	0.763564
C	1.962716	-2.921311	0.763614	H	2.693152	2.560348	1.482238
H	2.687443	-2.566311	1.482393	C	0.086354	3.664083	-1.080061
C	0.07848	-3.66425	-1.080188	H	-0.664626	3.926267	-1.811643
H	-0.673001	-3.924745	-1.811856	C	1.002326	4.602469	-0.618846
C	0.992399	-4.604633	-0.618974	H	0.974167	5.61627	-0.994524
H	0.96209	-5.618346	-0.994725	H	1.333714	0.880942	-2.351307
N	-0.831531	0.000988	1.837501	C	-0.844327	1.287255	-0.948613
N	-0.063932	0.000057	-1.011265	H	-1.256016	1.488685	-1.937709
C	0.703704	-0.000756	-2.294499	O	-3.260072	2.627938	-1.535451
H	1.331762	-0.88386	-2.351379	H	-3.888791	3.351643	-1.634562
H	0.002332	0.000051	-3.130135	C	-2.049444	1.256877	0.034686
C	-0.847107	-1.285462	-0.948587	C	-1.628359	1.209472	1.508016
H	-1.259281	-1.486018	-1.937656	H	-2.531268	1.210572	2.126324
O	-3.265189	-2.621428	-1.535312	H	-1.049301	2.087749	1.784974
H	-3.895078	-3.344108	-1.634472	C	-2.893121	2.526031	-0.163498
C	-2.052144	-1.252492	0.034804	H	-2.326603	3.406708	0.152948
C	-1.63084	-1.205893	1.508112	H	-3.776892	2.448078	0.471229
H	-2.533688	-1.205158	2.126515	H	-4.842626	0.007111	-0.09147
H	-1.053516	-2.085331	1.785021	H	0.034084	0.884362	3.549801
C	-2.89853	-2.519861	-0.163258	H	-1.479834	0.001703	3.854994
H	-2.334064	-3.40167	0.153689	O	2.062441	-0.002346	2.048464
H	-3.782361	-2.43969	0.4711	C	4.188425	-0.00431	-0.873835
C	-2.890194	0.003046	-0.291688	N	3.103193	-0.003049	-0.503477
H	-3.142317	0.003213	-1.351555	C	5.557034	-0.005675	-1.343196
O	-4.076081	0.004142	0.490986	H	6.200166	-0.461345	-0.590381
C	-0.542692	0.000767	3.290958	H	5.626501	-0.574213	-2.270376
H	0.032371	-0.883919	3.549879	H	5.882088	1.019042	-1.522884

---

**Tabelle 9.16:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3, S=1, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 3				
Fe	0.022297	1.156881	0.645608	N	-1.948101	1.1153	0.328753
N	1.989931	1.036941	0.330023	C	-2.349349	0.215552	-0.591851
C	2.355426	0.122181	-0.590783	C	-4.126724	2.057591	0.389658
C	4.203987	1.892439	0.391548	H	-4.798122	2.795175	0.804469
H	4.903855	2.60293	0.806573	C	-2.809417	2.018006	0.812392
C	2.886122	1.904712	0.814208	H	-2.416908	2.709342	1.543813
H	2.52116	2.610909	1.545737	C	-3.648188	0.218369	-1.071466
C	3.653303	0.074177	-1.070594	H	-3.944584	-0.50298	-1.819678
H	3.921004	-0.657787	-1.819357	C	-4.549087	1.151898	-0.573168
C	4.590258	0.971332	-0.571822	H	-5.567852	1.170507	-0.935542
H	5.608894	0.95017	-0.934425	H	-0.856608	1.299266	-2.453794
N	-0.01484	-0.676044	1.771535	C	-1.305906	-0.808891	-0.977633
N	-0.001389	-0.068841	-1.070138	H	-1.545203	-1.233026	-1.952805
C	0.014694	0.656655	-2.372989	O	-2.677943	-3.249685	-1.466843
H	0.910703	1.26508	-2.449205	H	-3.42442	-3.854922	-1.539589
H	0.002884	-0.066768	-3.189937	C	-1.293991	-1.980502	0.040191
C	1.272479	-0.860391	-0.976376	C	-1.232666	-1.492951	1.490539
H	1.495134	-1.294317	-1.951179	H	-1.210488	-2.363835	2.14959
O	2.549297	-3.351605	-1.464452	H	-2.109023	-0.910326	1.759272
H	3.271781	-3.985395	-1.536408	C	-2.579042	-2.807593	-0.117277
C	1.2134	-2.030365	0.041635	H	-3.449629	-2.205665	0.158759
C	1.16963	-1.540799	1.491793	H	-2.52419	-3.655354	0.567385
H	1.11158	-2.410367	2.150626	H	-0.0939	-4.799214	0.027744
H	2.068085	-0.993325	1.761494	H	-0.881919	0.229882	3.478305
C	2.464685	-2.907972	-0.114414	H	-0.02745	-1.29878	3.792544
H	3.358096	-2.34199	0.164574	O	0.03957	2.0517	2.011219
H	2.374166	-3.753853	0.568735	C	0.078513	3.861757	-0.919637
C	-0.057002	-2.856917	-0.251951	N	0.055943	2.832561	-0.420686
H	-0.062118	-3.150922	-1.300773	C	0.111252	5.157932	-1.557963
O	-0.080287	-4.00973	0.57843	H	0.6513	5.861291	-0.924152
C	-0.008704	-0.3639	3.227794	H	0.615564	5.07691	-2.520876
H	0.887725	0.194231	3.478576	H	-0.907193	5.51544	-1.710511

---

**Tabelle 9.17:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{trio}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N7, S=2, Solvens=Acetonitril.

Input: #p opt=(maxstep=5) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)							
Ladung: 2			Multiplizität: 5				
Fe	0.1151	1.357758	-0.206543	N	-1.976326	1.181204	-0.493818
N	2.147404	0.826125	-0.499378	C	-2.390247	-0.019849	-0.924749
C	2.348321	-0.429346	-0.927469	C	-4.116904	2.10869	-0.947151
C	4.415328	1.369613	-0.957759	H	-4.765776	2.9723	-0.939783
H	5.20327	2.108649	-0.953493	C	-2.809886	2.228083	-0.509689
C	3.148909	1.713637	-0.519618	H	-2.411793	3.17434	-0.171335
H	2.920691	2.714907	-0.182584	C	-3.679877	-0.204229	-1.399016
C	3.586569	-0.834589	-1.401564	H	-3.98632	-1.178374	-1.753251
H	3.719759	-1.847896	-1.753284	C	-4.555242	0.873678	-1.406518
C	4.63448	0.076182	-1.412947	H	-5.565029	0.751642	-1.774164
H	5.607762	-0.21917	-1.780795	H	-0.865435	0.199448	-3.001829
N	0.005478	0.068551	1.656659	C	-1.382919	-1.144211	-0.805899
N	-0.05322	-0.598863	-1.213801	H	-1.661873	-1.94316	-1.494562
C	-0.040071	-0.435123	-2.693059	O	-2.913476	-3.455713	-0.178175
H	0.887604	0.035239	-3.005167	H	-3.696928	-3.98006	0.021894
H	-0.132685	-1.411989	-3.17315	C	-1.407848	-1.753956	0.62282
C	1.163569	-1.364982	-0.806059	C	-1.270692	-0.701874	1.729635
H	1.301172	-2.199483	-1.495157	H	-1.297196	-1.216938	2.694001
O	2.285011	-3.901435	-0.175085	H	-2.098444	0.002401	1.718059
H	2.965425	-4.55236	0.030525	C	-2.745532	-2.478075	0.843331
C	1.083461	-1.970209	0.622904	H	-3.569559	-1.758908	0.830145
C	1.127763	-0.910825	1.730751	H	-2.721594	-2.945571	1.8289
H	1.063229	-1.423857	2.694521	H	-0.381097	-4.384814	1.811111
H	2.065261	-0.361002	1.722786	H	-0.744674	1.627629	2.881621
C	2.276039	-2.912184	0.849039	H	0.020835	0.29291	3.764095
H	3.210405	-2.343557	0.847092	O	0.190897	2.263895	-1.552534
H	2.163137	-3.371749	1.832212	C	0.374078	4.184715	1.391625
C	-0.239928	-2.755367	0.727175	N	0.271183	3.128786	0.957499
H	-0.301707	-3.46917	-0.093153	C	0.499644	5.512254	1.945246
O	-0.299469	-3.439342	1.972326	H	1.15852	5.484296	2.81313
C	0.081218	0.922104	2.872801	H	0.914532	6.18265	1.192606
H	1.023013	1.463538	2.884963	H	-0.483855	5.871711	2.248808

**Tabelle 9.18:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L}^{\text{triol}})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N7, S=1, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 3				
Fe	0.002695	1.269673	-0.297831	N	-1.986847	1.080401	-0.419423
N	1.991447	1.071414	-0.419565	C	-2.365878	-0.133365	-0.865043
C	2.364833	-0.143981	-0.865541	C	-4.1971	1.897375	-0.725605
C	4.20544	1.878215	-0.725714	H	-4.88869	2.724032	-0.653667
H	4.900873	2.701626	-0.653556	C	-2.876113	2.077945	-0.355358
C	2.885327	2.064811	-0.355317	H	-2.51142	3.033829	-0.011913
H	2.525162	3.022215	-0.011344	C	-3.666268	-0.372809	-1.27675
C	3.664052	-0.389321	-1.277465	H	-3.939877	-1.350074	-1.648151
H	3.933107	-1.367758	-1.649105	C	-4.595633	0.656764	-1.203003
C	4.598189	0.635913	-1.203487	H	-5.616084	0.492023	-1.520828
H	5.617855	0.466531	-1.521397	H	-0.882445	0.160586	-3.023835
N	0.000003	0.004019	1.650143	C	-1.293415	-1.19251	-0.814177
N	-0.001423	-0.513574	-1.210835	H	-1.504249	-1.97043	-1.546858
C	-0.00143	-0.3854	-2.70356	O	-2.622818	-3.645142	-0.33025
H	0.882162	0.156169	-3.024224	H	-3.358842	-4.244785	-0.164285
H	-0.004084	-1.383857	-3.142323	C	-1.256823	-1.881001	0.577201
C	1.28764	-1.198327	-0.814534	C	-1.200988	-0.870993	1.727773
H	1.494877	-1.977165	-1.547261	H	-1.171923	-1.420076	2.673739
O	2.607051	-3.656102	-0.331066	H	-2.088064	-0.242948	1.750167
H	3.339792	-4.259625	-0.164632	C	-2.525647	-2.728672	0.755434
C	1.248267	-1.886628	0.57689	H	-3.407705	-2.083884	0.798449
C	1.19704	-0.876407	1.727494	H	-2.447702	-3.257527	1.706391
H	1.1656	-1.425499	2.673391	H	-0.012352	-4.471956	1.630901
H	2.086952	-0.2524	1.749894	H	-0.883507	1.499863	2.861105
C	2.513398	-2.739763	0.755034	H	0.001024	0.250213	3.754456
H	3.398122	-2.09866	0.798618	O	0.004804	2.155627	-1.664525
H	2.432906	-3.268731	1.705702	C	0.009289	3.95796	1.300553
C	-0.006248	-2.782732	0.630739	N	0.006254	2.935849	0.785093
H	-0.00782	-3.455851	-0.226433	C	0.01368	5.241746	1.963411
O	-0.007547	-3.531981	1.83853	H	0.667752	5.19863	2.834361
C	0.002263	0.870669	2.854296	H	0.375117	6.005548	1.274938
H	0.891106	1.495592	2.860707	H	-0.998912	5.489972	2.281563

---

**Tabelle 9.19:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3, S=2, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 5				
Fe	0.239998	-1.584003	0.635874	H	3.004413	-2.708932	1.369534
N	-1.777738	-1.740345	0.302105	C	3.686505	0.206240	-1.000598
C	-2.284266	-0.805880	-0.529766	H	3.831556	1.030475	-1.683002
C	-3.846098	-2.907024	0.286938	C	4.757847	-0.579598	-0.588022
H	-4.433085	-3.744889	0.633322	H	5.754371	-0.367045	-0.950098
C	-2.534793	-2.767861	0.706752	H	1.101509	-1.345756	-2.405847
H	-2.063946	-3.478768	1.370509	C	1.193941	0.743638	-0.836342
C	-3.580668	-0.898609	-1.001418	H	1.323888	1.251812	-1.790482
H	-3.963820	-0.155643	-1.685044	O	2.295816	3.270729	-1.152028
C	-4.371467	-1.965195	-0.585713	C	0.993481	1.852878	0.245834
H	-5.386966	-2.056582	-0.945803	C	1.017478	1.320824	1.695359
N	-0.050982	0.327804	1.942691	H	0.896812	2.166291	2.377168
N	0.033759	-0.212193	-0.956126	H	1.981319	0.871018	1.917487
C	0.135559	-0.862718	-2.303569	C	2.061158	2.959330	0.115314
H	-0.644293	-1.608791	-2.412917	H	0.972838	-0.541264	3.575418
H	0.023728	-0.102508	-3.077627	H	-0.123146	0.790302	4.013674
C	-1.358534	0.352148	-0.839475	O	0.380497	-2.555028	1.928975
H	-1.632365	0.797699	-1.794383	C	0.678128	-4.375177	-1.190996
O	-3.166972	2.428202	-1.159785	N	0.513583	-3.354397	-0.695584
C	-1.500877	1.471336	0.242442	C	0.887662	-5.659542	-1.821424
C	-1.367164	0.955830	1.691654	H	0.409509	-6.439019	-1.228329
H	-1.505882	1.799107	2.372348	H	0.457549	-5.650471	-2.822793
H	-2.152710	0.238156	1.912019	H	1.956665	-5.861385	-1.888501
C	-2.851099	2.205003	0.108566	O	2.578550	3.482876	1.067303
C	-0.380273	2.489564	0.029925	O	-3.503464	2.551168	1.058680
O	-0.558136	3.652533	-0.208354	C	-4.375598	3.189031	-1.409458
C	0.009833	-0.083146	3.369935	H	-5.236439	2.657311	-1.010199
H	-0.775338	-0.805095	3.573769	H	-4.440215	3.274096	-2.488722
N	2.214729	-1.132073	0.303935	H	-4.293245	4.169838	-0.946944
C	2.421402	-0.088307	-0.526682	C	3.216144	4.363742	-1.397930
C	4.535826	-1.635488	0.283969	H	2.834027	5.273432	-0.940439
H	5.344553	-2.263004	0.628557	H	4.195464	4.122140	-0.991020
C	3.242582	-1.890325	0.705588	H	3.259295	4.461978	-2.477136

---

**Tabelle 9.20:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N3, S=1, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 3				
Fe	-0.011844	-1.559057	0.592449	H	2.444247	-3.138272	1.37992
N	-1.981371	-1.428664	0.288576	C	3.658846	-0.427484	-1.017906
C	-2.363762	-0.447722	-0.554945	H	3.951148	0.349382	-1.709166
C	-4.190659	-2.298906	0.30262	C	4.571369	-1.381661	-0.580303
H	-4.882141	-3.044294	0.667222	H	5.59398	-1.354055	-0.930549
C	-2.867515	-2.338133	0.709455	H	0.871227	-1.449875	-2.49816
H	-2.492347	-3.098064	1.379193	C	1.298118	0.545058	-0.877971
C	-3.664961	-0.366647	-1.016073	H	1.53347	1.043166	-1.816478
H	-3.945437	0.415363	-1.70639	O	2.821018	2.853863	-1.097444
C	-4.59229	-1.30652	-0.57859	C	1.27532	1.63574	0.23740
H	-5.61457	-1.26225	-0.92810	C	1.20868	1.03950	1.65814
N	0.00256	0.18976	1.85626	H	1.18107	1.85803	2.37879
N	-0.00119	-0.19491	-1.01988	H	2.09808	0.45773	1.87610
C	-0.00720	-0.82417	-2.37701	C	2.50872	2.55701	0.15569
H	-0.89603	-1.43541	-2.49609	H	0.87853	-0.84626	3.48575
H	-0.00188	-0.04284	-3.13813	H	0.00581	0.64053	3.92664
C	-1.28793	0.56731	-0.87763	O	-0.01953	-2.54871	1.88780
H	-1.51421	1.06983	-1.81614	C	-0.03719	-4.13405	-1.15881
O	-2.77504	2.89870	-1.09516	N	-0.02509	-3.14123	-0.59081
C	-1.24656	1.65693	0.23793	C	-0.05474	-5.38450	-1.88181
C	-1.18880	1.06009	1.65877	H	-0.64225	-6.11547	-1.32619
H	-1.14630	1.87860	2.37890	H	-0.50142	-5.23039	-2.86404
H	-2.08790	0.49382	1.87767	H	0.96481	-5.75138	-1.99920
C	-2.46528	2.59744	0.15758	O	3.07980	2.96743	1.13256
C	0.02137	2.49059	0.04609	O	-3.02916	3.01625	1.13506
O	0.03124	3.67063	-0.17219	C	-3.86066	3.83939	-1.29321
C	-0.00138	-0.24363	3.28695	H	-4.77637	3.44342	-0.85998
H	-0.89158	-0.83127	3.48504	H	-3.95429	3.94325	-2.36868
N	1.95932	-1.46146	0.28870	H	-3.60881	4.79153	-0.83190
C	2.35703	-0.48729	-0.55547	C	3.91769	3.78127	-1.29712
C	4.15447	-2.36670	0.30204	H	3.67896	4.73572	-0.83357
H	4.83431	-3.12261	0.66687	H	4.82970	3.37326	-0.86732
C	2.83105	-2.38478	0.70955	H	4.00943	3.88578	-2.37270

---

**Tabelle 9.21:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N7, S=2, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 5				
Fe	0.00969	1.733023	-0.225283	H	-2.637163	3.325587	-0.154784
N	2.068931	1.356341	-0.52716	C	-3.655362	-0.112135	-1.452175
C	2.382741	0.133746	-0.98455	H	-3.891041	-1.092671	-1.839496
C	4.288471	2.099639	-0.939477	C	-4.611669	0.895935	-1.422838
H	5.010464	2.902353	-0.904994	H	-5.612326	0.705229	-1.785649
C	2.991249	2.325441	-0.512659	H	-0.876627	0.556066	-3.047367
H	2.674984	3.295513	-0.156655	C	-1.285116	-0.88478	-0.904201
C	3.653867	-0.153961	-1.452923	H	-1.498454	-1.684094	-1.613027
H	3.87835	-1.13706	-1.84035	O	-2.766299	-3.169893	-0.312364
C	4.62150	0.84330	-1.42449	C	-1.267177	-1.524167	0.520546
H	5.61968	0.64126	-1.78801	C	-1.208467	-0.48709	1.663673
N	0.00127	0.37777	1.59950	H	-1.204093	-1.026413	2.613036
N	-0.00117	-0.22474	-1.28075	H	-2.097146	0.136258	1.660408
C	-0.00014	-0.01511	-2.75825	C	-2.500878	-2.420445	0.748246
H	0.88383	0.54410	-3.04794	H	-0.875891	1.84087	2.863253
H	-0.00687	-0.98036	-3.26873	H	0.002025	0.554653	3.714445
C	1.27506	-0.89961	-0.90376	O	0.014685	2.67386	-1.546104
H	1.47950	-1.70166	-1.61223	C	0.028374	4.501154	1.469886
O	2.73256	-3.19891	-0.31096	N	0.024834	3.4605	0.988975
C	1.24889	-1.53857	0.52103	C	0.031389	5.804658	2.089193
C	1.20008	-0.50181	1.66480	H	0.064445	5.693626	3.172994
H	1.18745	-1.04232	2.61352	H	0.904686	6.363518	1.752065
H	2.09606	0.11072	1.66438	H	-0.873679	6.341862	1.804527
C	2.47207	-2.44867	0.75032	O	-3.112219	-2.441422	1.785214
C	-0.01401	-2.38932	0.64498	O	3.080163	-2.478277	1.788985
O	-0.02069	-3.56723	0.87693	C	3.813378	-4.156521	-0.185918
C	0.00671	1.20895	2.84031	H	4.745518	-3.637345	0.02549
H	0.89814	1.82869	2.86331	H	3.860101	-4.659841	-1.145494
N	-2.05287	1.37998	-0.52711	H	3.587751	-4.861296	0.611124
C	-2.38078	0.16120	-0.98474	C	-3.857358	-4.115982	-0.188869
C	-4.26425	2.14822	-0.93743	H	-3.641831	-4.821259	0.610528
H	-4.97722	2.95892	-0.90205	H	-4.784847	-3.586728	0.018055
C	-2.964318	2.359312	-0.511273	H	-3.905926	-4.621031	-1.14745

---

**Tabelle 9.22:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{O})(\text{L})(\text{MeCN})]^{2+}$  trans N7, S=1, Solvens=Acetonitril.

---

Input: #p opt ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)

---

Ladung: 2			Multiplizität: 3				
Fe	0.003009	1.631964	-0.321424	H	-2.510696	3.381535	0.013289
N	1.992144	1.430041	-0.437109	C	-3.676005	-0.00388	-1.300311
C	2.372928	0.223369	-0.902921	H	-3.956021	-0.97037	-1.69241
C	4.21196	2.23802	-0.698061	C	-4.606602	1.02327	-1.192935
H	4.906713	3.059236	-0.600269	H	-5.630532	0.861944	-1.500574
C	2.886193	2.420235	-0.342999	H	-0.882007	0.561917	-3.063126
H	2.523498	3.371763	0.013802	C	-1.295725	-0.827571	-0.886742
C	3.675655	-0.017872	-1.300562	H	-1.504859	-1.58966	-1.634268
H	3.95201	-0.98537	-1.692799	O	-2.783164	-3.118362	-0.412762
C	4.61026	1.00560	-1.192775	C	-1.263092	-1.53563	0.502576
H	5.63360	0.84034	-1.500291	C	-1.198997	-0.542936	1.682065
N	0.00081	0.32655	1.606437	H	-1.177628	-1.110345	2.615498
N	-0.00050	-0.14220	-1.260366	H	-2.091646	0.074713	1.708609
C	-0.00058	0.00982	-2.755576	C	-2.489205	-2.450565	0.694107
H	0.88304	0.55813	-3.063635	H	-0.882542	1.809277	2.838036
H	-0.00289	-0.98094	-3.210946	H	0.00192	0.548176	3.71601
C	1.29224	-0.83250	-0.887148	O	0.004741	2.529922	-1.676969
H	1.49844	-1.59524	-1.63483	C	0.008782	4.289317	1.312797
O	2.77126	-3.12874	-0.413808	N	0.006088	3.275286	0.781485
C	1.25711	-1.54063	0.502077	C	0.012495	5.562638	1.994195
C	1.19699	-0.54796	1.681786	H	0.052561	5.398223	3.071143
H	1.17321	-1.11568	2.61501	H	0.883411	6.13896	1.681592
H	2.09212	0.06605	1.708647	H	-0.895381	6.111413	1.743187
C	2.47962	-2.46043	0.693358	O	-3.06961	-2.551327	1.74346
C	-0.00468	-2.39966	0.576637	O	3.059349	-2.564053	1.742807
O	-0.00698	-3.58913	0.738793	C	3.85003	-4.093901	-0.331502
C	0.00308	1.18108	2.825538	H	4.774386	-3.592829	-0.053021
H	0.89173	1.80504	2.837446	H	3.925691	-4.52119	-1.325453
N	-1.98692	1.43764	-0.437033	H	3.601896	-4.858117	0.401451
C	-2.37238	0.23239	-0.902622	C	-3.865724	-4.07925	-0.330334
C	-4.20352	2.25425	-0.698484	H	-3.620988	-4.843924	0.403282
H	-4.89504	3.07822	-0.601036	H	-4.788283	-3.574402	-0.052703
C	-2.877093	2.431339	-0.343275	H	-3.942527	-4.506941	-1.324026

---

**Tabelle 9.23:** Kartesische Koordinaten der optimierten Übergangszustands von **2**, S=2, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(ts,rcfc,maxstep=2,noeigentest) ub3lyp scrf=(solvent=water) 5d def2tzvp gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc,novaracc)							
Ladung: 3			Multiplizität: 5				
Fe	-0.342856	0.107692	-0.324365	H	-2.032185	0.982456	-3.048477
N	-0.582541	-1.976356	-0.768719	C	-3.123611	1.187399	-0.706474
C	-1.832159	-2.371683	-1.069204	H	-4.018302	1.356678	-1.308506
C	0.259445	-4.118805	-1.377175	O	-5.578934	2.324222	0.13925
H	1.109069	-4.777974	-1.481166	H	-6.211224	2.994758	0.420718
C	0.441009	-2.827208	-0.915193	C	-3.612455	1.071089	0.767909
H	1.420347	-2.450503	-0.655404	C	-2.474772	1.076468	1.797522
C	-2.083738	-3.646259	-1.553824	H	-2.915246	1.01316	2.79755
H	-3.09433	-3.936591	-1.804857	H	-1.907124	2.003631	1.756063
C	-1.02429	-4.531063	-1.708395	C	-4.52446	2.265374	1.094924
H	-1.200509	-5.529134	-2.086306	H	-3.94317	3.192146	1.085901
N	-1.528943	-0.057006	1.628942	H	-4.921829	2.12361	2.10045
N	-2.41248	-0.022854	-1.217977	H	-5.88856	-0.686728	2.082581
C	-2.422756	0.02852	-2.703727	H	-0.007149	0.910102	2.723098
H	-1.812101	-0.77191	-3.111914	H	-1.082473	-0.110924	3.702773
H	-3.44487	-0.078832	-3.075581	O	1.254091	0.257872	0.314888
C	-2.931146	-1.361959	-0.801971	O	0.584159	0.172976	-2.391699
H	-3.795267	-1.615833	-1.419081	H	0.329972	0.770065	-3.107351
O	-5.234899	-2.868765	0.013492	H	1.539424	0.272877	-2.288722
H	-5.717621	-3.679644	0.209275	S	3.237194	-0.090405	1.213566
C	-3.42088	-1.423557	0.673915	O	4.087912	-1.148723	1.861562
C	-2.291032	-1.330871	1.705802	C	3.196149	1.311207	2.335287
H	-2.734334	-1.404862	2.703603	H	4.215155	1.61698	2.56325
H	-1.589304	-2.155747	1.602695	H	2.627197	2.110971	1.870205
C	-4.140753	-2.75893	0.918308	H	2.699444	0.960566	3.237421
H	-3.443339	-3.591465	0.78924	C	4.133712	0.541333	-0.239068
H	-4.489743	-2.776653	1.95285	H	3.573805	1.425995	-0.537151
C	-4.399604	-0.247585	0.885699	H	3.978864	-0.225277	-0.998872
H	-5.168446	-0.2743	0.114113	C	5.619102	0.88222	-0.081026
O	-5.004016	-0.316033	2.170957	H	5.868535	1.498094	-0.945324
C	-0.556557	-0.026616	2.747231	H	5.803492	1.508126	0.793416
H	0.139966	-0.854654	2.647365	C	6.603274	-0.293992	-0.117163
N	-0.887881	2.142743	-0.633007	H	6.255049	-1.043618	-0.829857
C	-2.190096	2.367824	-0.890705	C	7.979149	0.150414	-0.621722
C	-0.390209	4.430516	-1.070126	O	8.118833	0.833566	-1.598586
H	0.348926	5.216338	-1.127186	O	8.97162	-0.335923	0.126477
C	-0.006729	3.149859	-0.71509	H	9.826784	-0.054724	-0.241788
H	1.022571	2.907114	-0.493748	N	6.713501	-0.998119	1.203728
C	-2.638717	3.624875	-1.266094	H	7.227406	-1.875405	1.11683
H	-3.686857	3.776469	-1.482495	H	7.202388	-0.431851	1.899178
C	-1.727561	4.668921	-1.356811	H	5.750218	-1.199732	1.564936
H	-2.059096	5.655384	-1.651734				

**Tabelle 9.24:** Kartesische Koordinaten der optimierten Übergangszustands von **2**, S=1, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(restart,rcfc,ts,noeigentest,maxstep=5) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc,novaracc)							
Ladung: 3			Multiplizität: 3				
Fe	0.270879	-0.162095	-0.067075	H	1.186662	-1.035831	-2.911387
N	0.217082	1.820893	-0.46207	C	2.855407	-1.179604	-0.881225
C	1.370752	2.315198	-0.962251	H	3.577192	-1.316069	-1.687474
C	-0.832021	3.934273	-0.807772	O	5.49928	-2.195368	-0.632888
H	-1.723973	4.53791	-0.725033	H	6.186302	-2.860944	-0.514844
C	-0.859972	2.616369	-0.388418	C	3.686978	-1.001831	0.422311
H	-1.762439	2.185324	0.01329	C	2.834996	-1.005097	1.697176
C	1.457549	3.618892	-1.422575	H	3.506247	-0.915018	2.559403
H	2.388734	3.974135	-1.840613	H	2.299571	-1.947033	1.806879
C	0.343279	4.442551	-1.341225	C	4.693614	-2.155748	0.541256
H	0.392381	5.462932	-1.69598	H	4.165734	-3.103042	0.683023
N	1.851272	0.095898	1.72109	H	5.306261	-1.981681	1.427642
N	1.980255	-0.003714	-1.226791	H	6.23181	0.34677	1.094959
C	1.668176	-0.089499	-2.688203	H	0.586482	-0.884211	3.090443
H	1.00585	0.719747	-2.97748	H	1.806041	0.171181	3.842342
H	2.596843	-0.01361	-3.255613	O	-1.040377	-0.510701	0.982237
C	2.544894	1.367901	-0.963616	O	-1.3634	-0.355411	-1.992963
H	3.210141	1.624677	-1.788476	H	-1.471161	-1.17899	-2.485615
O	4.829401	3.0142	-0.869579	H	-1.564509	0.345566	-2.625904
H	5.38292	3.799607	-0.795595	S	-2.880409	0.181562	1.418445
C	3.396957	1.486135	0.33383	O	-3.709469	1.431373	1.529048
C	2.561385	1.385977	1.614845	C	-2.910983	-0.594758	3.032481
H	3.227472	1.511486	2.476648	H	-3.951912	-0.73617	3.318409
H	1.82603	2.187799	1.661854	H	-2.372506	-1.535472	2.982741
C	4.105556	2.84973	0.346784	H	-2.421931	0.09779	3.713898
H	3.371633	3.651339	0.470836	C	-3.75363	-0.988449	0.326919
H	4.778379	2.871408	1.204395	H	-3.357426	-1.963704	0.600263
C	4.435349	0.34618	0.310962	H	-3.384385	-0.746686	-0.669759
H	4.985587	0.380348	-0.629577	C	-5.282918	-1.010717	0.398057
O	5.333762	0.513425	1.399803	H	-5.575123	-1.949631	-0.072638
C	1.115621	0.060472	2.9984	H	-5.645317	-1.067551	1.425587
H	0.392207	0.872044	3.023996	C	-6.025658	0.089188	-0.372463
N	0.704983	-2.126796	-0.34099	H	-5.450257	0.375583	-1.254418
C	1.940113	-2.375603	-0.820951	C	-7.374141	-0.407766	-0.902284
C	0.161435	-4.437	-0.52551	O	-7.510383	-1.481695	-1.420265
H	-0.567599	-5.222001	-0.386819	O	-8.337645	0.503599	-0.753202
C	-0.163138	-3.134671	-0.189525	H	-9.168188	0.167964	-1.13206
H	-1.128142	-2.871638	0.214206	N	-6.191518	1.343627	0.434419
C	2.322355	-3.653383	-1.195984	H	-6.524225	2.119755	-0.138958
H	3.310767	-3.81889	-1.600353	H	-6.860903	1.221811	1.196183
C	1.420998	-4.699024	-1.045847	H	-5.268981	1.59294	0.856105
H	1.699848	-5.703516	-1.333835				

**Tabelle 9.25:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von **3**, S=2, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(restart,maxstep=5) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)							
Ladung: 3			Multiplizität: 5				
Fe	0.16266	-0.20094	-0.074379	H	1.407652	-0.805165	-3.028292
N	0.147164	1.957365	-0.479031	C	2.94096	-0.980736	-0.915282
C	1.309838	2.456982	-0.926748	H	3.758157	-1.014453	-1.640472
C	-0.908945	4.062604	-0.865141	O	5.64531	-1.841297	-0.403343
H	-1.806191	4.663046	-0.819078	H	6.321778	-2.51667	-0.280363
C	-0.936542	2.744137	-0.442259	C	3.620232	-0.866885	0.482958
H	-1.843106	2.294054	-0.059613	C	2.659992	-1.006627	1.673611
C	1.409063	3.763929	-1.384203	H	3.255393	-0.952706	2.592272
H	2.356333	4.132787	-1.752112	H	2.167135	-1.977379	1.664714
C	0.284572	4.577641	-1.35314	C	4.674189	-1.975471	0.631572
H	0.340579	5.598562	-1.706479	H	4.196538	-2.958082	0.590215
N	1.614009	0.042671	1.713833	H	5.142052	-1.875772	1.613308
N	2.044018	0.162462	-1.251771	H	6.004029	0.434839	1.50775
C	1.806887	0.156204	-2.717328	H	0.387849	-1.088456	3.005314
H	1.091345	0.929206	-2.984241	H	1.499329	0.016571	3.838755
H	2.742178	0.339159	-3.254628	O	-1.48434	-1.123265	1.028011
C	2.507103	1.526932	-0.862662	O	-1.278205	-0.407922	-1.849719
H	3.247405	1.869882	-1.588919	H	-1.21867	-1.13399	-2.483621
O	4.707457	3.264009	-0.384057	H	-1.598952	0.354594	-2.347964
H	5.196605	4.071497	-0.191285	S	-2.851113	-0.735293	1.400742
C	3.208937	1.597977	0.528467	O	-3.113059	0.69486	1.488761
C	2.263108	1.374876	1.717847	C	-3.201618	-1.495772	2.960575
H	2.846078	1.483441	2.639709	H	-4.24622	-1.326331	3.211297
H	1.482573	2.132971	1.741501	H	-2.975044	-2.557165	2.895704
C	3.834987	2.990673	0.709742	H	-2.557078	-1.003917	3.687208
H	3.047041	3.747183	0.771312	C	-3.953376	-1.466701	0.185639
H	4.385539	2.99644	1.650921	H	-3.820422	-2.543195	0.292386
C	4.303461	0.517022	0.538635	H	-3.502352	-1.170265	-0.763952
H	4.935493	0.642237	-0.340674	C	-5.44233	-1.10854	0.270633
O	5.090659	0.658599	1.71629	H	-5.960805	-1.879728	-0.29794
C	0.845246	-0.102488	2.96797	H	-5.824054	-1.184926	1.290161
H	0.065158	0.65581	3.009322	C	-5.868302	0.223274	-0.362266
N	0.872519	-2.224933	-0.601441	H	-5.275922	0.414101	-1.258331
C	2.136966	-2.260371	-1.053646	C	-7.326838	0.165726	-0.828733
C	0.616706	-4.535737	-1.154782	O	-7.760192	-0.748422	-1.473507
H	-0.018264	-5.409966	-1.172109	O	-8.015788	1.246881	-0.45963
C	0.133134	-3.340461	-0.64835	H	-8.926854	1.187643	-0.795187
H	-0.875097	-3.263346	-0.266526	N	-5.643112	1.402973	0.542307
C	2.684773	-3.416907	-1.592232	H	-5.765113	2.283504	0.039749
H	3.699821	-3.407158	-1.964573	H	-6.298436	1.413118	1.326141
C	1.915403	-4.571458	-1.642201	H	-4.681475	1.369203	0.927797
H	2.324066	-5.482295	-2.058993				

**Tabelle 9.26:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von **3**, S=1, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(restart,maxstep=5) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)							
Ladung: 3			Multiplizität: 3				
Fe	0.307353	-0.170343	-0.205034	H	1.407781	-0.856074	-3.066285
N	0.17297	1.819955	-0.406805	C	2.912768	-1.073239	-0.94038
C	1.31098	2.377004	-0.879924	H	3.675954	-1.192598	-1.711471
C	-0.939734	3.919698	-0.65889	O	5.622977	-1.967523	-0.580426
H	-1.849523	4.492033	-0.548501	H	6.296153	-2.650528	-0.48472
C	-0.92441	2.583241	-0.295764	C	3.678459	-0.935577	0.409258
H	-1.808307	2.103323	0.096554	C	2.770545	-1.036413	1.641334
C	1.357322	3.702539	-1.281648	H	3.397421	-0.956746	2.53723
H	2.278375	4.107699	-1.67668	H	2.27468	-2.004632	1.68246
C	0.217449	4.487882	-1.169649	C	4.72045	-2.058815	0.518602
H	0.235247	5.524024	-1.479301	H	4.224743	-3.033212	0.534631
N	1.737623	0.021916	1.671339	H	5.251526	-1.942813	1.465685
N	2.054559	0.109075	-1.289158	H	6.139792	0.365719	1.268975
C	1.827744	0.097953	-2.760446	H	0.463396	-1.08073	2.937359
H	1.137707	0.889961	-3.037383	H	1.606655	-0.023621	3.792202
H	2.775274	0.25301	-3.281998	O	-1.464498	-0.616744	1.033422
C	2.529733	1.479433	-0.902435	O	-1.195725	-0.377499	-1.874276
H	3.220167	1.839148	-1.666755	H	-1.240373	-1.162246	-2.435845
O	4.775593	3.179543	-0.561749	H	-1.475964	0.36292	-2.427436
H	5.286437	3.981132	-0.403656	S	-2.85958	-0.4124	1.417413
C	3.309033	1.541198	0.445075	O	-3.313902	0.971332	1.503213
C	2.413406	1.337297	1.674442	C	-3.101633	-1.192018	2.989686
H	3.033404	1.425409	2.574593	H	-4.155511	-1.136731	3.252787
H	1.653373	2.11421	1.733396	H	-2.758129	-2.22182	2.93227
C	3.967953	2.922845	0.584295	H	-2.507873	-0.622498	3.702711
H	3.19838	3.692651	0.693495	C	-3.874712	-1.291793	0.21961
H	4.574778	2.918549	1.49007	H	-3.641384	-2.346075	0.369264
C	4.383773	0.43928	0.403275	H	-3.44284	-0.990876	-0.737048
H	4.966062	0.543349	-0.512664	C	-5.392873	-1.082342	0.272275
O	5.238264	0.579545	1.53213	H	-5.822143	-1.920391	-0.275952
C	0.955447	-0.111281	2.914817	H	-5.780976	-1.164096	1.288917
H	0.201701	0.671868	2.958828	C	-5.940304	0.177235	-0.41297
N	0.769406	-2.101664	-0.440145	H	-5.364209	0.385392	-1.315935
C	2.010314	-2.288434	-0.943788	C	-7.384032	-0.034482	-0.880155
C	0.313757	-4.42833	-0.726866	O	-7.726533	-1.009677	-1.489486
H	-0.384356	-5.245323	-0.615119	O	-8.174271	0.990459	-0.555714
C	-0.05262	-3.154038	-0.328008	H	-9.07338	0.830885	-0.890713
H	-1.025934	-2.955471	0.093862	N	-5.828507	1.407676	0.443449
C	2.431052	-3.532645	-1.385986	H	-5.992861	2.256366	-0.099935
H	3.419236	-3.643112	-1.809875	H	-6.509768	1.404105	1.204575
C	1.572597	-4.619155	-1.277392	H	-4.878828	1.455784	0.860608
H	1.883836	-5.597086	-1.618816				

**Tabelle 9.27:** Kartesische Koordinaten des optimierten Übergangszustands von **4**, S=2, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(rcfc,ts,noeigentest,maxstep=2) ub3lyp scrf=(solvent=water) 5d def2tzvp gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc,novaracc)							
Ladung: 3			Multiplizität: 5				
Fe	0.862501	-0.746507	0.334645	H	2.969962	-2.213719	2.383755
N	1.486172	-2.093261	-1.28634	C	3.548012	0.151653	1.427233
C	2.810473	-2.176419	-1.490631	H	4.544766	-0.046427	1.831287
C	1.130582	-3.849075	-2.86409	O	5.637859	2.114156	1.861188
H	0.432545	-4.486417	-3.387997	H	6.052672	2.813225	2.378989
C	0.66394	-2.906849	-1.962186	C	3.680908	1.465572	0.599229
H	-0.394039	-2.785961	-1.76627	C	2.347055	2.044028	0.104986
C	3.351473	-3.108427	-2.366623	H	2.562132	2.982617	-0.4193
H	4.42327	-3.161583	-2.498298	H	1.694545	2.283939	0.942823
C	2.500375	-3.955906	-3.06293	C	4.340756	2.552544	1.462407
H	2.902588	-4.690215	-3.74809	H	3.720049	2.770274	2.335622
N	1.614733	1.137577	-0.807614	H	4.410773	3.468273	0.871269
N	3.103931	-1.027663	0.631242	H	5.740069	2.661613	-1.024617
C	3.427954	-2.25505	1.399398	H	-0.225923	2.123751	-0.508109
H	3.049803	-3.131775	0.8812	H	0.727971	2.754627	-1.869133
H	4.511496	-2.35441	1.518267	O	-1.138564	-0.162051	0.500733
C	3.67294	-1.176971	-0.739534	O	0.217399	-2.675558	1.433249
H	4.681803	-1.588541	-0.660749	H	0.312382	-2.808521	2.384712
O	5.87425	-0.701003	-2.481701	H	0.274466	-3.552429	1.033534
H	6.419825	-0.731528	-3.275441	S	-2.488825	-0.600316	-0.000302
C	3.822749	0.161182	-1.527662	O	-2.395527	-1.551099	-1.146115
C	2.487086	0.787754	-1.951259	C	-3.789029	1.394753	-0.599494
H	2.70375	1.694967	-2.52749	H	-4.6799	0.790121	-0.590696
H	1.934308	0.116706	-2.606465	H	-3.454258	1.846277	0.318293
C	4.627273	-0.093736	-2.812931	H	-3.159446	1.413137	-1.475055
H	4.055154	-0.736729	-3.488202	C	-3.150243	-1.567383	1.406612
H	4.787348	0.86369	-3.309807	H	-3.246932	-0.836276	2.209128
C	4.578481	1.141096	-0.613298	H	-2.341393	-2.25623	1.6591
H	5.49578	0.665879	-0.265239	C	-4.489749	-2.273252	1.187843
O	4.902215	2.315353	-1.350572	H	-4.889982	-2.49244	2.177368
C	0.430244	1.848231	-1.32974	H	-5.219794	-1.614567	0.711636
H	-0.113778	1.197027	-2.011616	C	-4.438791	-3.621765	0.457694
N	1.29094	0.110735	2.332265	H	-3.560196	-4.181169	0.783802
C	2.592113	0.310224	2.595325	C	-5.645187	-4.493202	0.813962
C	0.752689	0.675986	4.590561	O	-6.010362	-4.660905	1.945255
H	-0.007778	0.813216	5.346101	O	-6.201586	-5.052327	-0.263688
C	0.393162	0.295596	3.307755	H	-6.945095	-5.617128	0.00848
H	-0.641315	0.131024	3.039748	N	-4.30183	-3.466978	-1.028606
C	3.031135	0.672495	3.862255	H	-4.107489	-4.359493	-1.483079
H	4.088182	0.805806	4.047032	H	-5.153879	-3.095247	-1.451071
C	2.09893	0.859755	4.873874	H	-3.520164	-2.79604	-1.231058
H	2.420705	1.141693	5.867558	C	-4.723812	4.576367	0.511354

---

C	-5.699227	3.578471	-0.14304
C	-4.896217	3.020626	-1.283464
C	-3.790877	5.042602	-0.6177
H	-5.239526	5.417607	0.968926
H	-4.144421	4.081328	1.291356
H	-6.593441	4.074465	-0.528871
H	-6.034089	2.807861	0.549179
H	-5.308143	2.449866	-2.103876
N	-3.912864	3.881603	-1.607509
O	-3.166662	3.796147	-2.588751
C	-4.325136	6.274653	-1.358442
H	-4.257772	7.135304	-0.693191
H	-5.367568	6.148803	-1.652785
H	-3.730134	6.475066	-2.248956
C	-2.335947	5.224526	-0.21259
H	-2.272953	6.047036	0.500365
H	-1.718265	5.469912	-1.075444
H	-1.936958	4.329693	0.265328

---

**Tabelle 9.28:** Kartesische Koordinaten des optimierten Übergangszustands von **4**, S=1, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(ts,calcfc,noeigentest,maxstep=2) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water)5d gfoldprint iop(6/7=3)scf=(tight,xqc,novaracc)							
Ladung: 3				Multiplizität: 3			
Fe	1.009831	-0.814515	0.390061	H	2.840884	-2.207553	2.503235
N	1.360063	-2.033715	-1.169232	C	3.475399	0.113921	1.490677
C	2.679203	-2.231295	-1.395536	H	4.4116	-0.126977	1.996114
C	0.851569	-3.745217	-2.757484	O	5.622432	1.861247	2.106319
H	0.095096	-4.315537	-3.277453	H	6.121688	2.562308	2.539645
C	0.469226	-2.775441	-1.844698	C	3.767148	1.379783	0.629881
H	-0.572865	-2.577284	-1.640671	C	2.501846	2.027989	0.051336
C	3.127972	-3.202196	-2.277178	H	2.795823	2.925935	-0.506379
H	4.189914	-3.352499	-2.412453	H	1.833918	2.352049	0.847856
C	2.202672	-3.970937	-2.971093	C	4.464125	2.434722	1.504122
H	2.534693	-4.734053	-3.662001	H	3.774083	2.800661	2.270015
N	1.758063	1.112753	-0.836461	H	4.738799	3.27544	0.866552
N	3.030178	-1.089843	0.707901	H	6.043091	1.957301	-1.515212
C	3.317919	-2.297678	1.531719	H	-0.070115	2.127014	-0.581918
H	2.937125	-3.185512	1.036055	H	0.901822	2.706945	-1.953057
H	4.396893	-2.399953	1.670689	O	-1.006585	-0.332734	0.166358
C	3.623989	-1.309401	-0.655276	O	0.198822	-2.695535	1.533799
H	4.587883	-1.808179	-0.538977	H	0.182329	-2.753071	2.497655
O	5.973546	-0.945957	-2.279912	H	0.306699	-3.601807	1.218331
H	6.51144	-1.118066	-3.060838	S	-2.42427	-0.645665	-0.198437
C	3.908912	-0.003583	-1.453631	O	-2.54599	-1.607561	-1.335047
C	2.638708	0.701704	-1.945971	C	-3.643451	1.431603	-0.713905
H	2.937046	1.584278	-2.524719	H	-4.546861	0.845792	-0.728254
H	2.071034	0.055875	-2.61436	H	-3.299014	1.839182	0.220953
C	4.752164	-0.337597	-2.692647	H	-3.008693	1.463233	-1.585209
H	4.193993	-0.999996	-3.359695	C	-3.058447	-1.540997	1.270006
H	4.947125	0.589545	-3.235751	H	-3.043994	-0.795702	2.064914
C	4.693614	0.945604	-0.519903	H	-2.2914	-2.288465	1.48116
H	5.553202	0.417571	-0.105997	C	-4.462201	-2.139507	1.161665
O	5.137275	2.10175	-1.221257	H	-4.809358	-2.300657	2.18199
C	0.589983	1.819263	-1.389102	H	-5.167038	-1.434884	0.714609
H	0.041803	1.155696	-2.054506	C	-4.572351	-3.504362	0.467166
N	1.135316	0.163931	2.132792	H	-3.711532	-4.119864	0.733165
C	2.408511	0.37974	2.530264	C	-5.803603	-4.273893	0.948095
C	0.354741	0.951034	4.248224	O	-6.064516	-4.413507	2.111697
H	-0.486287	1.169224	4.890579	O	-6.513752	-4.779253	-0.063792
C	0.134267	0.452886	2.975179	H	-7.271595	-5.278007	0.286625
H	-0.862844	0.275859	2.603267	N	-4.553872	-3.386059	-1.027758
C	2.701585	0.854291	3.799252	H	-4.452994	-4.295872	-1.478262
H	3.732703	0.993096	4.09267	H	-5.415451	-2.968675	-1.382689
C	1.661328	1.144861	4.672451	H	-3.753256	-2.765721	-1.306516
H	1.870387	1.515028	5.667014	C	-4.518813	4.595992	0.493636

---

C	-5.509134	3.633346	-0.189746
C	-4.712974	3.095328	-1.344918
C	-3.582612	5.084058	-0.623104
H	-5.021427	5.429693	0.978838
H	-3.944428	4.06838	1.255663
H	-6.393993	4.155451	-0.562455
H	-5.857762	2.8489	0.479755
H	-5.135176	2.559379	-2.183496
N	-3.7178	3.952691	-1.644206
O	-2.972051	3.884873	-2.627293
C	-4.107375	6.341194	-1.32802
H	-4.029987	7.182504	-0.639512
H	-5.151991	6.233336	-1.622074
H	-3.513438	6.560567	-2.214811
C	-2.125492	5.241721	-0.215977
H	-2.054148	6.042264	0.520791
H	-1.507641	5.507586	-1.072622
H	-1.732728	4.329772	0.234031

---

**Tabelle 9.29:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von **5**, S=2, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(maxstep=2) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)							
Ladung: 3			Multiplizität: 5				
Fe	1.443371	-0.94114	0.239105	H	3.595105	-2.176775	1.997124
N	2.084425	-1.774955	-1.499172	C	3.574063	0.436597	1.503502
C	3.373068	-1.466661	-1.780567	H	4.590389	0.402617	1.895386
C	2.032782	-3.249677	-3.36999	O	5.072669	2.638414	2.419863
H	1.467009	-3.944946	-3.972349	H	5.348974	3.351006	3.007158
C	1.432158	-2.649838	-2.278917	C	3.369138	1.858156	0.908658
H	0.408942	-2.874662	-2.022144	C	1.92275	2.136544	0.482854
C	4.037474	-2.050261	-2.844031	H	1.866206	3.162614	0.107273
H	5.072642	-1.800841	-3.028126	H	1.239162	2.064818	1.326377
C	3.357635	-2.951668	-3.652991	C	3.748148	2.901928	1.970712
H	3.860599	-3.419041	-4.488402	H	3.040251	2.865938	2.803665
N	1.451249	1.214025	-0.580884	H	3.67857	3.890426	1.514216
N	3.423849	-0.675488	0.491791	H	5.101966	3.739442	-0.690692
C	4.064814	-1.909897	1.056331	H	-0.593185	1.540354	-0.1422
H	3.967413	-2.731022	0.353618	H	0.093418	2.643378	-1.354811
H	5.123186	-1.707812	1.22053	O	-0.460741	-1.030125	0.241895
C	4.003281	-0.436215	-0.880279	O	1.252291	-3.133241	1.066088
H	5.078292	-0.60672	-0.8236	H	0.336524	-3.420285	0.864432
O	5.983987	0.808523	-2.42714	H	1.821695	-3.890622	0.881839
H	6.530604	1.049179	-3.183631	S	-1.460035	-1.976745	-0.516461
C	3.807784	1.011986	-1.413947	O	-1.378233	-3.328837	0.171256
C	2.348684	1.328712	-1.757612	C	-5.409854	2.31366	-2.885122
H	2.295172	2.35077	-2.144891	H	-5.555727	2.621858	-3.92161
H	1.973023	0.670364	-2.538436	H	-6.389593	2.147825	-2.433043
C	4.638634	1.188431	-2.694624	H	-4.862413	1.37039	-2.882957
H	4.217394	0.583301	-3.502501	C	-2.99965	-1.234905	0.109299
H	4.579624	2.235943	-2.992064	H	-3.030813	-0.236584	-0.330533
C	4.295674	1.989088	-0.322159	H	-2.86517	-1.134503	1.187427
H	5.316113	1.733763	-0.037832	C	-4.273354	-2.002699	-0.259101
O	4.248414	3.315091	-0.826848	H	-5.093587	-1.287297	-0.216078
C	0.083109	1.613256	-0.987942	H	-4.239962	-2.36112	-1.290988
H	-0.267697	0.959096	-1.781961	C	-4.67309	-3.146283	0.683932
N	1.438022	-0.437813	2.19007	H	-4.494242	-2.847093	1.71775
C	2.593852	0.125218	2.603929	C	-6.170398	-3.442497	0.586712
C	0.625278	-0.457718	4.41948	O	-7.004298	-2.583563	0.679607
H	-0.173383	-0.699166	5.105269	O	-6.424087	-4.742262	0.413611
C	0.473266	-0.72732	3.071643	H	-7.385521	-4.884426	0.376415
H	-0.42041	-1.18011	2.671384	N	-3.855869	-4.384876	0.461754
C	2.814303	0.401661	3.940896	H	-4.005184	-5.071216	1.201903
H	3.754014	0.834611	4.252517	H	-4.092396	-4.838099	-0.42241
C	1.813663	0.108579	4.860016	H	-2.838308	-4.124571	0.429415
H	1.965928	0.31571	5.910443	C	-5.984215	4.569836	-0.492958

---

C	-5.391161	4.700212	-1.906311
C	-4.627091	3.388751	-2.133145
C	-4.938319	3.785188	0.316332
H	-6.199884	5.5375	-0.041421
H	-6.918473	4.005871	-0.525628
H	-4.704318	5.545967	-1.95458
H	-6.159904	4.857586	-2.661829
H	-3.675198	3.55676	-2.642696
N	-4.314987	2.956422	-0.755048
O	-3.454162	2.051691	-0.509912
C	-3.867762	4.69823	0.931353
H	-4.306071	5.292366	1.734525
H	-3.448008	5.379847	0.190064
H	-3.055864	4.101156	1.348089
C	-5.552264	2.883696	1.384646
H	-6.050602	3.495447	2.138241
H	-4.783078	2.290536	1.879839
H	-6.288244	2.20674	0.948634

---

**Tabelle 9.30:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von **5**, S=1, Solvens=Wasser.

Input: #p opt=(rcfc,modredundant <sup>1</sup> ,maxstep=5) ub3lyp/def2tzvp scrf=(solvent=water) 5d gfoldprint iop(6/7=3) scf=(tight,xqc)							
Ladung: 3				Multiplizität: 3			
Fe	1.447968	-0.709607	-0.430102	H	3.691651	-2.811642	-0.718124
N	1.746605	0.162897	-2.213246	C	3.883616	-0.810424	1.011989
C	3.018098	0.577988	-2.406258	H	4.930964	-1.107662	1.054358
C	1.224276	0.728874	-4.466648	O	5.716876	-0.085974	3.031814
H	0.482257	0.778624	-5.249933	H	6.149658	-0.072019	3.892784
C	0.867138	0.239693	-3.222959	C	3.747083	0.521597	1.793071
H	-0.141214	-0.093187	-3.02807	C	2.284778	0.927332	1.981619
C	3.444784	1.053014	-3.63317	H	2.251772	1.879721	2.514814
H	4.474142	1.356432	-3.759886	H	1.737607	0.204269	2.579545
C	2.534507	1.131061	-4.679489	C	4.374648	0.360627	3.186222
H	2.847276	1.499384	-5.646859	H	3.793609	-0.350668	3.78024
N	1.568125	1.107255	0.682514	H	4.338436	1.328342	3.688505
N	3.471039	-0.710267	-0.434318	H	5.378789	3.128531	1.879527
C	4.061579	-1.887104	-1.148205	H	-0.336452	0.904087	1.594109
H	3.811273	-1.849516	-2.204095	H	0.316145	2.557425	1.569221
H	5.146258	-1.849024	-1.049911	O	-0.460674	-0.669794	-0.264978
C	3.887114	0.528567	-1.177857	O	1.254299	-2.495729	-1.416314
H	4.934637	0.431537	-1.461063	H	0.294329	-2.746236	-1.509914
O	5.719704	2.656802	-1.446794	H	1.647657	-2.590976	-2.293831
H	6.150865	3.42777	-1.832418	S	-1.607632	-1.213927	-1.174144
C	3.749167	1.82894	-0.344967	O	-1.375152	-2.71562	-1.339633
C	2.285457	2.179794	-0.072421	C	-5.458846	2.78799	-1.80498
H	2.250032	3.09101	0.528678	H	-5.725706	3.398144	-2.669256
H	1.738182	2.380293	-0.989455	H	-6.333173	2.203761	-1.511448
C	4.378419	2.999127	-1.116748	H	-4.665794	2.10117	-2.102705
H	3.798255	3.213442	-2.018735	C	-2.967797	-1.093109	0.025876
H	4.344803	3.883784	-0.478999	H	-3.106852	-0.018153	0.1645
C	4.48227	1.6214	0.998172	H	-2.589653	-1.519108	0.956676
H	5.506909	1.306194	0.805953	C	-4.286095	-1.729586	-0.427993
O	4.473558	2.830654	1.741983	H	-5.081061	-1.237721	0.131104
C	0.207429	1.631216	1.001923	H	-4.487964	-1.522593	-1.4823
H	-0.339894	1.829756	0.087016	C	-4.447502	-3.229136	-0.13963
N	1.739473	-1.879664	1.17312	H	-4.030329	-3.456969	0.842479
C	3.013176	-1.881859	1.615045	C	-5.923276	-3.624458	-0.071727
C	1.212227	-3.660171	2.654774	O	-6.719136	-3.032976	0.605283
H	0.470963	-4.343738	3.041991	O	-6.199167	-4.694764	-0.82169
C	0.856072	-2.75284	1.67323	H	-7.140851	-4.92083	-0.732756
H	-0.143721	-2.714954	1.269741	N	-3.700383	-4.088453	-1.116871
C	3.439763	-2.779483	2.577471	H	-3.667791	-5.061441	-0.811651

<sup>1</sup> D 13 1 59 60 F  
X 87 F

---

H	4.470863	-2.770062	2.90063	H	-4.13876	-4.079111	-2.039147
C	2.523648	-3.678918	3.108287				
H	2.834208	-4.389327	3.862111				
H	-2.721969	-3.722184	-1.221133				
C	-6.531217	3.771598	1.216045				
C	-6.08186	4.554296	-0.029862				
C	-4.985201	3.687964	-0.665375				
C	-5.26238	3.084185	1.745102				
H	-6.985214	4.413958	1.969743				
H	-7.267887	3.014455	0.940385				
H	-5.674484	5.525002	0.254655				
H	-6.905176	4.734364	-0.719929				
H	-4.144509	4.291547	-1.016519				
N	-4.500484	2.887822	0.478855				
O	-3.417149	2.222012	0.423868				
C	-4.451995	3.99182	2.682254				
H	-4.986661	4.122575	3.624251				
H	-4.286701	4.976411	2.242345				
H	-3.481261	3.543133	2.896379				
C	-5.534485	1.735764	2.406407				
H	-6.137975	1.88226	3.303454				
H	-4.601897	1.251301	2.696622				
H	-6.077125	1.072482	1.731402				

---

## 9.5 Anhang C: Kristallographische Daten

Bezeichnung	KB_Fe_triol.
Summenformel	$C_{21}H_{28}Cl_2FeN_4O_3$
Molare Masse [g/mol]	509.21
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/m$
Gitterkonstanten	
a [Å]	8.6812(17)
b [Å]	14.598(3)
c [Å]	9.5276(19)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	109.73(3)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1136.5(4)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.488
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.929
Absorptionskorrektur	Numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8505 / 0.9370
F(000) [e]	528
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.140 x 0.136 x 0.090
$\theta$ [°]	2.49 .. 30.44
Indexbereiche	-12 <= h <= 11 -20 <= k <= 20 -12 <= l <= 13
Beobachtete Reflexe	13613
Unabhängige Reflexe	3368
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	1278
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.44^\circ$ ; 94.2%
Strukturlösung <sup>2</sup>	iterativ
Verfeinerungsmethode <sup>3</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/Beschränkungen/Parameter	3368 / 0 / 207
Goodness of fit	0.746
R-Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0499 0.0946
R-Werte (alle Daten)	0.1551 0.1153
Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.524/-0.326
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0414, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

<sup>2</sup> SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009)<sup>3</sup> ShelXL (Sheldrick, 2008)

## 10 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

$\Delta G$	Gibbs-Energie, freie Enthalpie
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
$\mu_B$	Bohrsches Magneton [J/T]
Å	Ångström, $10^{-10}$ m
abs.	absolut
B.M.	Bohrsches Magneton
B3LYP	Beke-3 Lee Yang Parr
ber.	berechnet
Bispidon	3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-on
c	Konzentration in mol/l
CSI-MS	<i>cryospray mass spectrometry</i> ,
CV	Cyclovoltametrie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMPO	5,5-Dimethyl-pyrrolin-N-oxide
EA	Elementar Analyse
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektronspray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
EtOH	Ethanol
EZ	Elektronischer Zustand
G	Gauss
gef.	gefunden
GS	<i>ground state</i> , Grundzustand
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Hz	Hertz
Intens.	Intensität
K	Kelvin
$k_{\text{obs}}$	beobachtete Geschwindigkeit pseudo erster Ordnung
l	Liter

LHC	<i>light-harvesting-complex</i> , Lichtsammelkomplex
M	Molarität [mol/l]
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MET	Methionin
min	Minute
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
mol	Stoffmenge, $6.022 \times 10^{23}$ Teilchen
MS	Massenspektrometrie
MSO	Methionin-Sulfoxid
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i> , Normalwasserstoff Elektrode
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
OEC	<i>oxygen-evolving-complex</i> , Sauerstoffproduzierender Komplex
$\cdot$ OTf	Trifluormethansulfonat
PhIO	Iodosobenzol
ppm	<i>parts per million</i>
PS II	Photosystem II
Q	Plastoquinon
QH <sub>2</sub>	Plastoquinol
R.T.	Raumtemperatur
RK	Reaktionskoordinate
S	Gesamtspin
s	Sekunde
SCE	<i>saturated calomel electrode</i> , gesättigte Kalomelektrode
<sup>s</sup> PhIO	1-( <i>tert</i> -Butylsulfonyl)-2-iodosobenzol
t	Zeit
T	Tesla
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TS	<i>transition state</i> , Übergangszustand
UV-Vis-NIR	ultravioletter, sichtbarer und naher infraroter Spektralbereich
V	Volt
vs.	versus

X	Solvens
ZPE	<i>Zero-Point Energy</i> , Nullpunktenergie
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge



## DANKSAGUNG

Ich danke herzlich Prof. Dr. Peter Comba für die interessante Themenstellung, seiner gute Betreuung und Hilfestellungen sowie die gewährten Freiräume beim Bearbeiten dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Shunichi Fukuzumi und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Gastfreundschaft und freundliche Aufnahme während meines Forschungsaufenthalts an der Universität Osaka in Japan.

Dr. Eckard Bill vom Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion in Mülheim an der Ruhr danke ich für die Messung und Interpretation der Mößbauer-Spektren.

Den Erdmännchen der Gruppen Schöler und Keppler danke ich für die fruchtbare Kooperation und schönen HaloProc-Meetings.

Dr. Bodo Martin danke ich für die hervorragende Betreuung und Geduld während meines DFT-Projektes und die netten Gespräche abseits des Laboralltags.

Dr. Marion Kerscher danke ich dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für die kleinen und großen Probleme der Chemie hatte.

Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer danke ich für die Hilfe und Übernahme vieler Verwaltungsangelegenheiten sowie die immer netten Gespräche.

Maik Jakob und Phillip Butzug danke ich für ihre Hilfsbereitschaft in jeglichen Angelegenheiten, da ohne sie im Labor nichts funktionieren würde.

Dr. Bodo Martin, Dr. Sascha Hausberg, Dennis Müller und Johannes Straub danke ich, dass sie mir immer bei meinen großen und nicht so großen und meist selbst herbeigeführten Computerproblemen geholfen haben.

Dr. Michael Westphal und Dr. Marion Kerscher danke ich für die Hilfe bei den Aufnahmen der ESR-Spektren.

Allen Mitarbeiter der chemischen Institute sei gedankt, insbesondere den Schlossern, Feinmechanikern, Elektrikern und Glasbläsern.

Meinen Forschungspraktikanten David Kossler, Saskia Lamour, Bianca Pokrandt und Lisa Treutlein danke ich für die engagierte Mitarbeit an meinen Projekten.

Meinen Labornachbarn Dr. Steffen Wunderlich, Dr. Martin Maurer, Dr. Arkadius Waleska und Anna-Maria Rensland danke ich für die gute Stimmung und schöne Zeit im Labor.

Ich danke allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern des AK Comba und des AK Linti für die gute Stimmung und die schönen Jahre auch außerhalb des Labors. Die gemeinsamen Skiseminare und Unternehmungen werden mir in schöner Erinnerung bleiben.

Ich danke meiner Familie, insbesondere meinen Eltern sowie meiner Schwester Claudia, und Uli Wittmann für die Unterstützung während meines Studiums und dieser Arbeit.