

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von

Katharina Marie Bleher geb. Diehm, M. Sc.
aus Rosengarten Westheim

Tag der mündlichen Prüfung

12.06.2020

Mechanistische, spektrometrische und voltammetrische Untersuchungen von Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2017 bis Mai 2020 unter der Betreuung von *Prof. Dr. Peter Comba* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurden von *Rebeka Eshagh*, *Natalie Munding* und *Carlo Walz* im Rahmen ihrer Forschungspraktika und *Christine Müller* im Rahmen ihrer Bachelorarbeit im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Peter Comba* unter meiner Anleitung erhalten.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
Molekülverzeichnis	vii
Abstract	ix
Kurzfassung	xi
1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	3
2.1. Nicht-Häm-Eisenenzyme	3
2.2. Modellkomplexe und deren Spektroskopie und Reaktivität	5
2.3. Redoxchemie von Eisen(IV)-Oxido-Verbindungen	10
2.4. Ligandendesign für die Stabilisierung der Eisen(III)-Oxido-Spezies	13
3. Zielsetzung	15
4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen	17
4.1. Untersuchungen zum oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex	19
4.1.1. Sulfoxidierung von Thioanisol	19
4.1.2. Massenspektrometrische Untersuchungen der Zerfallsprozesse	23
4.2. Untersuchungen zum $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ -Komplex	29
4.3. Ligandenmodifikation des N_2py_2 -Liganden für massenspektrometrische Experimente	33
4.4. Untersuchung der zweikernigen Spezies	40
4.5. Synthese weiterer zweikerniger Verbindungen	48
4.6. Zusammenfassung	52
5. Derivate von pentadentaten Bispidin-Liganden und deren Eisen(IV)-Oxido-Komplexe	55
5.1. Synthese der Bispamid -Liganden	56
5.2. Synthese der $\text{N}_2\text{py}_{3\text{amin}}$ - und $\text{N}_2\text{py}_{3\text{gua}}$ -Liganden	59
5.3. Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten Bispidin-Liganden	61
5.3.1. Röntgenstrukturanalyse	61
5.3.2. UV/Vis-NIR-Spektroskopie	64
5.3.3. Cyclovoltammetrie	65

5.4.	Eisen(IV)-Oxido-Komplexe der neuen Bispidin-Liganden	68
5.4.1.	UV/Vis-NIR-spektroskopische Untersuchung	68
5.4.2.	Massenspektrometrische Untersuchung der Zerfallsprodukte der oxidierten Komplexe	70
5.5.	Zusammenfassung	74
6.	Cyclovoltammetrische Untersuchung von Eisen(IV)-Oxido-Komplexen	77
6.1.	Redox titrationen	78
6.2.	Aprotische Lösungsmittel zur Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentials .	81
6.3.	Cyclovoltammetrische Untersuchung von Bispidin-Komplexen	90
6.4.	Zusammenfassung	97
7.	Fazit und Ausblick	99
8.	Experimenteller Teil	103
8.1.	Materialien und Methoden	103
8.1.1.	Chemikalien und Lösungsmittel	103
8.1.2.	Methoden der Charakterisierung	103
8.2.	Synthesen	110
8.3.	Synthese der Liganden	113
8.4.	Synthese der Eisen-Komplexe	125
	Literaturverzeichnis	142
	Anhang	143
A.	ESI-MS-Spektren	143
B.	Sulfoxidierungsexperimente	152
C.	Voltammogramme	154
D.	Redox titrationen	161
E.	Kristallographische Daten	165
F.	NMR-Spektren	177
	Danksagung	191
	Eidesstattliche Erklärung	193

Abkürzungsverzeichnis

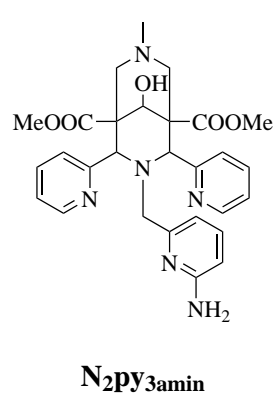
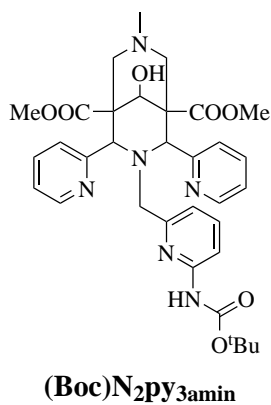
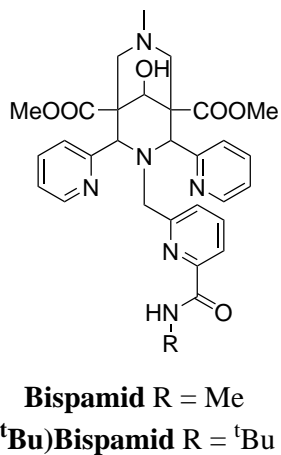
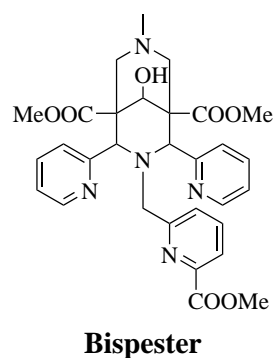
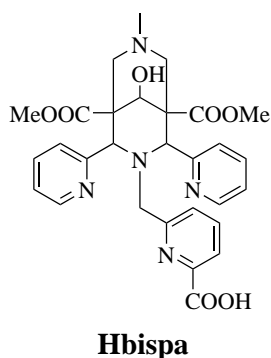
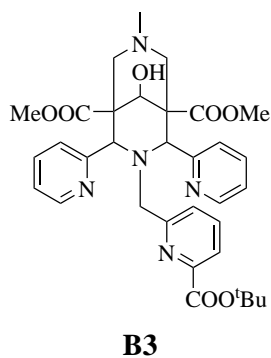
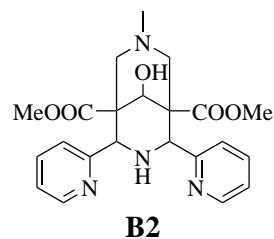
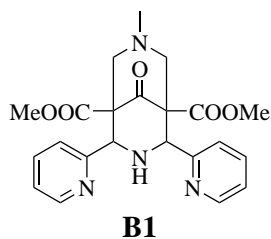
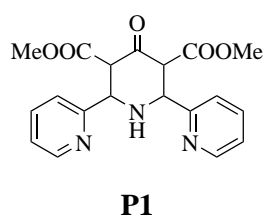
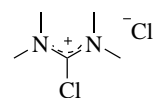
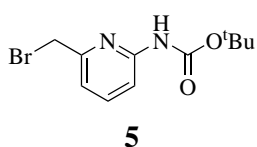
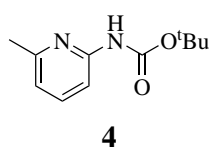
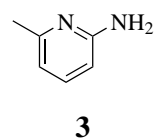
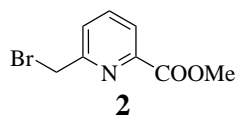
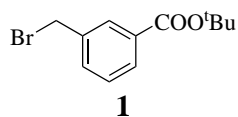
δ [ppm]	chemische Verschiebung
ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]	.	molarer Extinktionskoeffizient
λ [nm]	Wellenlänge
^s PhIO	1-(<i>tert</i> -Butylsulfonyl)-2-iodosobenzol
(^t Bu)Bispamid		Methyl 5-acetoxy-3-(((6-(<i>tert</i> -butylcarbamoyl)pyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diaza bicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ber.	berechnet
Bispamid	Dimethyl-9-hydroxy-7-methyl-3-(((6-(methylcarbamoyl)pyridin-2-yl)methyl)-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1] nonan-1,5-dicarboxylat
Bispester	Methyl-5-acetoxy-9-hydroxy-3-(((6-(methoxycarbonyl)pyridin-2-yl)methyl)-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
CAN	Ammoniumcer(IV)-nitrat
COMU	[(1-Cyano-2-ethoxy-2-oxoethylidenaminoxy)dimethylamino-morpholinocarbenium-hexafluorophosphat]
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DFB	ortho-Difluorbenzol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DiBispamid	..	Dimethyl-3,3-(((ethan-1,2-diylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(pyridin-6,2-diyl))-bis(methylen))bis(5-acetoxy-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat)
DiN ₂ py ₂	Dimethyl-7,7-(ethane-1,2-diyl)bis(5-acetoxy-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
DIPEA	Diisopropylethylamin
E°	Standardpotential einer Elektrode
E _{1/2}	gemessenes Halbwellenpotential
E _{p,a}	anodisches Spitzenpotential
E _{p,c}	kathodisches Spitzenpotential

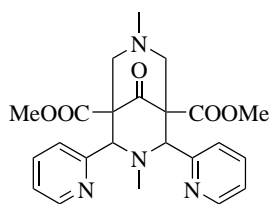
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation (<i>Electron ionization</i>)
eq	Äquivalente
exp.	experimentell
fc	Ferrocen
fc ⁺	Ferrocenium
GC	Gaschromatographie
Hbisp	6-((9-hydroxy-1,5-bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-yl)methyl)picolinsäure
HR-ESI	hochauflösende Elektrosprayionisation (<i>high resolution Electrospray Ionization</i>)
mCPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeO	Methoxy
MeOH	Methanol
MPSO	Methylphenylsulfoxid
MS	Massenspektrometrie
N ₂ py ₂	Dimethyl 3,7-dimethyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ₂ py _{3amin}	Methyl-5-acetoxy-3-((6-aminopyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat
N ₂ py _{3gua}	Methyl-5-acetoxy-3-((6-((bis(dimethylamino)methylen)amino)pyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ₂ py _{3o}	Dimethyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ₂ py _{3u}	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
N ₂ py _{3u^{ol}}	Methyl-5-acetoxy-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ₄ py	N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamin
nb	nicht bestimmt

NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
OTf	Trifluormethansulfonat
PC	Propylencarbonat
PCET	Protonengekoppelter Elektronentransfer (<i>proton coupled electron transfer</i>)
PE	Petrolether
pftb	Tetra(perfluoro- <i>tert</i> -butoxy)aluminat
PhI(OAc) ₂	...	Iodosobenzoldiacetat
PhIO	Iodosobenzol
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>rounds per minute</i>)
rt	Raumtemperatur
SCE	Standard Kalomelelektrode (<i>saturated calomel electrode</i>)
SWV	<i>squarewave voltammetry</i>
TFA	Trifluoressigsäure (<i>Trifluoroacetic acid</i>)
TFB	1,2,3,4-Tetrafluorbenzol
TFE	Trifluorethanol
TFT	Trifluortoluol
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
UV	ultraviolett
Vis	<i>visible</i> (sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums)

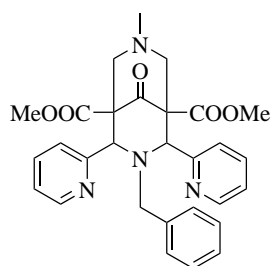
Molekülverzeichnis

Gelistet sind Bispidin-Liganden sowie deren Vorstufen, die in dieser Arbeit zur einfacheren Übersicht mit den hier aufgeführten Bezeichnungen genannt werden. Generell steht die Bezeichnung B für Bispidin, und P für Piperidon-Derivat.

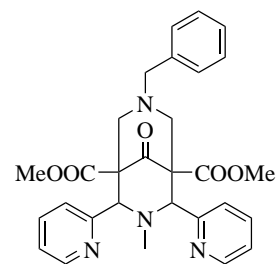




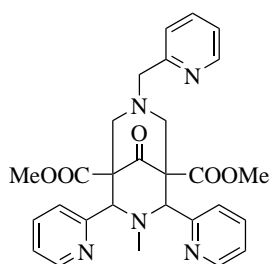
N₂py₂



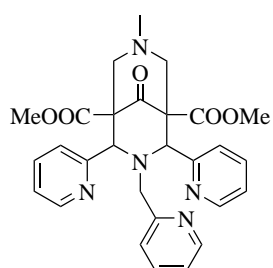
N₂py₂BnN³



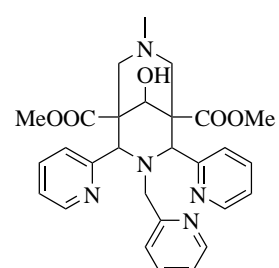
N₂py₂BnN⁷



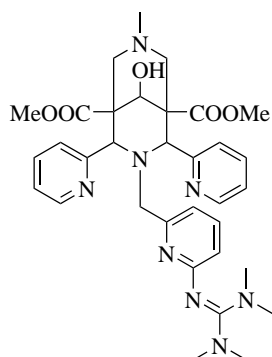
N₂py₃₀



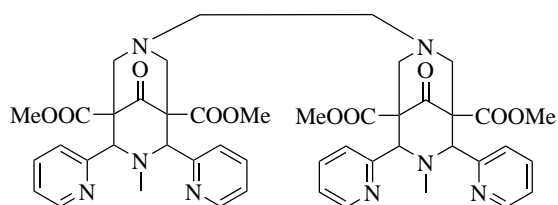
N₂PY_{3u}



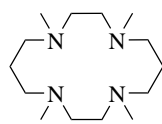
N₂PY_{3u}^{ol}



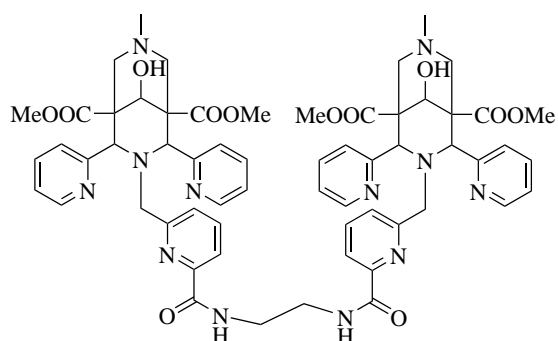
N₂PY_{3gua}



DiN₂py₂



TMC



DiBispamid

Abstract

Non-heme iron enzymes catalyze a variety of different reactions, including hydroxylations, halogenations and oxygen atom transfer to heteroatoms. This makes this class of enzymes interesting for biomimetic approaches. With the intention of using the advantages of those compounds in industrial processes, model complexes of the enzymes are being developed, which are easier to synthesize and analyze. In order to use the models effectively, a deep understanding of the active species and ongoing reaction mechanisms is necessary.

The work presented in this thesis is focused on the synthesis of bispidine ligands and their iron complexes, which act as model complexes for non-heme iron enzymes. Also, the iron(IV)-oxido complexes formed by them are investigated both spectroscopically and voltammetrically.

In the first part of the work the sulfoxidation reaction of thioanisole with $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$, oxidized with ${}^s\text{PhIO}$ (s-iodosylbenzene), was investigated. Subsequently HR-ESI-MS measurements were used to examine the decay products of the complex. It was shown that a μ -oxido-bridged dinuclear species is formed at low oxidant concentrations. When the concentration was increased, a self-decay product of the complex was observed, which can be attributed to an intramolecular H-atom abstraction. This was further confirmed by tandem MS measurements, where the loss of formaldehyde was observed. The listed observations point to an iron(IV)-oxido species as active species. Furthermore, by modifying the N_2py_2 ligand, it was shown that the oxido-group coordinates in the equatorial plane of the complex, not in axial position. Also the described decay pathways were observed for $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$.

It was not possible to isolate the aforementioned μ -oxido-bridged dinuclear species. In order to investigate the reactivity with respect to sulfoxidation, a dinuclear complex, whose ligand units were linked by an ethylene bridge, was used. It was found that the reactivities are approximately the same for the dinuclear compound and the mononuclear complex. The second part of the work covers the synthesis of new bispidine ligands. An amide, amine or guanidine group was introduced into the $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ ligand. Both the iron(II) and the iron(IV) oxido complexes were analyzed spectroscopically. Furthermore, the ligands should be used for the determination of the absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ redox potential, which was not possible to determine yet. It is assumed that the resulting iron(III) hydroxido species is so basic, that it reacts immediately. By introducing the above mentioned groups, the resulting iron(III) oxido species should be stabilized to allow the determination of the absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ redox potential.

First the redox potentials were determined by redox titrations with ferrocene derivatives. The obtained values ranged between 55 mV and -45 mV vs fc/fc^+ . Subsequent cyclovoltammetric investigations of the $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})$ and $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})(\text{MeCN})](\text{pftb})$ complexes did not show any reversible signals. By using the synthesized bispidine complexes, quasi-reversible signals at -209 mV and -408 mV were determined for the complexes with

N₂py₃amin and **N₂py₃gua** ligand, respectively. These signals are likely associated with the Fe^{IV}=O/ Fe^{III}-O potential. The cathodically shifted values compared to the Fe^{III}/ Fe^{II} potentials can be interpreted to be due to the coordination of an oxygen ligand, which is formally charged double negatively. Furthermore, the discrepancy to the previously determined redox potentials by redox titration is presumably not due to measuring the Fe^{IV}=O/ Fe^{III}-O potentials, but instead several processes are taking place simultaneously.

Kurzfassung

Nicht-Häm-Eisenenzyme katalysieren eine Vielzahl verschiedener Reaktionen, unter anderem Hydroxylierungen, Halogenierungen und den Sauerstoffatomtransfer auf Heteroatome. Dies macht diese Enzymklasse interessant für biomimetische Ansätze. Die dabei entwickelten Modellkomplexe ermöglichen die einfache Untersuchung der aktiven Spezies und den Reaktionsmechanismen. Das Verständnis über die ablaufenden Prozesse ist essenziell um die Modelle später effizient nutzen zu können.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese von Bispidin-Liganden und spektroskopischer sowie voltammetrischer Untersuchung der daraus gebildeten Eisen(IV)-Oxido-Komplexe, welche als Modellkomplexe der Nicht-Häm-Eisenenzyme fungieren.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der oxidierte $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex untersucht. Dabei wurde als erstes die Fähigkeit des Komplexes ein Sauerstoffatom auf Thioanisol zu übertragen betrachtet. Anschließend wurden mit HR-ESI-MS-Messungen die Zerfallsprodukte des Komplexes untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei niedrigen Konzentrationen des Oxidationsmittels eine μ -Oxido-verbrückte dinukleare Spezies gebildet wird. Durch Erhöhung der Konzentration, wurde ein Zerfallsprodukt des Komplexes beobachtet, welches auf eine intramolekulare H-Atom-Abstraktion zurückgeführt werden konnte. Dies wurde durch den Verlust von Formaldehyd in Tandem-MS-Messungen bestätigt. Durch die beobachteten Zerfallswege wurde eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies als aktive Spezies postuliert. Des Weiteren konnte durch Ligandenmodifikation des N_2py_2 -Liganden gezeigt werden, dass die Oxido-Gruppe in diesem Komplex in der äquatorialen Ebene koordiniert und nicht axial. Ebenso konnten die beschriebenen Zerfallswege bei dem $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplex beobachtet werden.

Die zuvor erwähnte μ -Oxido-verbrückte dinukleare Spezies konnte nicht isoliert werden. Jedoch konnte durch die Verwendung eines dinuklearen Komplexes, bei welchem die Ligandeneinheiten mittels Ethylenbrücke verknüpft wurden, die Reaktivität hinsichtlich der Sulfoxidierung untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass die Ausbeuten bei Verwendung des Komplexes in etwa gleich groß sind wie bei Verwendung des mononuklearen Komplexes.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer Bispidin-Liganden. Dazu wurde je eine Amid-, Amin- bzw. Guanidino-Gruppe am $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Liganden eingeführt. Anschließend wurden sowohl die Eisen(II)- als auch die nach Oxidation erhaltenen Eisen(IV)-Oxido-Komplexe spektroskopisch untersucht. Des Weiteren sollten die Liganden bei der Bestimmung des absoluten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials eingesetzt werden. Dieses konnte bis jetzt nicht bestimmt werden. Es wird vermutet, dass die entstehende Eisen(III)-Oxido-Spezies so basisch ist, dass diese sofort weiterreagiert. Durch Einführen der zuvor erwähnten Gruppen, sollte diese stabilisiert werden, um die Bestimmung des absoluten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials zu ermöglichen.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die Komplexe hinsichtlich des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentials voltammetrisch untersucht. Dazu wurden zuerst die Redoxpotentiale durch Redox-titrationen mit Ferrocen-Derivaten bestimmt. Die dafür erhaltenen Werte lagen zwischen 55 mV und $-45\text{ mV vs fc}/\text{fc}^+$. Anschließende cyclovoltammetrische Untersuchungen des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})$ - und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})$ -Komplexes führten zu keinem reversiblen Signal, trotz Variation der Systemparameter. Durch Verwendung der zuvor synthetisierten Komplexe, mit Liganden die die Oxido-Gruppe stabilisieren, konnten für die Komplexe mit $\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin}$ -Liganden und $\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}$ -Liganden quasi-reversible Signale bei -209 mV und -408 mV bestimmt werden, welche wahrscheinlich dem $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential zuzuordnen sind. Die kathodisch verschobenen Werte wurden durch die Koordination eines formal zweifach negativ geladenen Sauerstoffliganden erklärt. Des Weiteren wurde die Diskrepanz zu den zuvor bestimmten Redoxpotentialen mittels Redox-titration dadurch erklärt, dass bei den Titrationen nicht $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentiale bestimmt wurden, sondern hier wahrscheinlich mehrere Prozesse ablaufen.

1. Einleitung

Für alle Lebewesen ist Eisen ein wichtiges Spurenelement. In Pflanzen ist es an Prozessen wie Photosynthese und der Bildung von Chlorophyll beteiligt. Bei Menschen und Tieren ist Eisen nicht nur für den Sauerstofftransport von zentraler Bedeutung. Eisenionen sind auch in zahlreichen Enzymen das aktive Zentrum und bilden somit die Grundlage vieler unserer Stoffwechselprozesse.^[1-4] Zu den dabei katalysierten Reaktionen zählen oftmals CH-Aktivierungen wie Hydroxylierungs- und Halogenierungsreaktionen, oder die Übertragung von Sauerstoffatomen auf Substrate.^[5-9] Dabei ist die beeindruckende Selektivität und Effizienz von zentraler Bedeutung.^[10,11] Hinsichtlich der Energieeffizienz sind effiziente Prozesse mit hohen Ausbeuten auch für industrielle Zwecke interessant. Um die Komplexe für technische Anwendungen zugänglich zu machen, müssen nicht nur die Strukturen der nachzuahmenden aktiven Zentren in Enzymen und deren Eigenschaften untersucht werden, sondern es muss auch ein breites Verständnis über die Reaktionsmechanismen und das Verhalten bei verschiedenen Bedingungen geschaffen werden. Da Enzyme strukturell sehr komplizierte Moleküle sind, werden in der bioanorganischen Chemie für die Untersuchung dieser Prozesse auch Modellkomplexe eingesetzt. Diese sind einfach zu synthetisieren sowie zu charakterisieren und analysieren.^[12-14] Das Metallzentrum wird bei diesen Modellkomplexen in der Regel von einem tetra- oder pentadentaten Liganden umgeben, wodurch das reaktive Zentrum des Enzyms nachgebildet wird.^[15-17] Durch Veränderungen am Ligandensystem kann die Struktur dieser Modellkomplexe einfach modifiziert werden. Ebenso vereinfacht sich die Analyse der Auswirkungen dieser Veränderungen auf Reaktivitäten und Selektivitäten.^[18,19] Jedoch lassen sich durch die einfachere Struktur der Modelle nur einzelne Eigenschaften der Enzyme nachbilden.

In dieser Arbeit werden sowohl mechanistische als auch strukturelle und voltammetrische Eigenschaften von Modellkomplexen für Nicht-Häm-Eisenenzyme diskutiert. Deshalb wird im Folgenden ein Überblick über Nicht-Häm-Enzyme und deren Modellkomplexe gegeben. Anschließend wird auf die spektroskopischen Eigenschaften und das beobachtete Verhalten in voltammetrischen Experimenten der Spezies tiefer eingegangen.

2. Kenntnisstand

2.1. Nicht-Häm-Eisenenzyme

Nicht-Häm-Eisen-Enzyme zeichnen sich durch eine Vielzahl an verschiedenen Reaktionen aus, die sie katalysieren können. Unter anderem werden CH-Aktivierungen wie Halogenierungen oder Hydroxylierungen katalysiert, aber auch Sauerstoffatomtransferreaktionen wie bei Epoxidierungen und Sulfoxidierungen können durchgeführt werden.^[4-9,20,21]

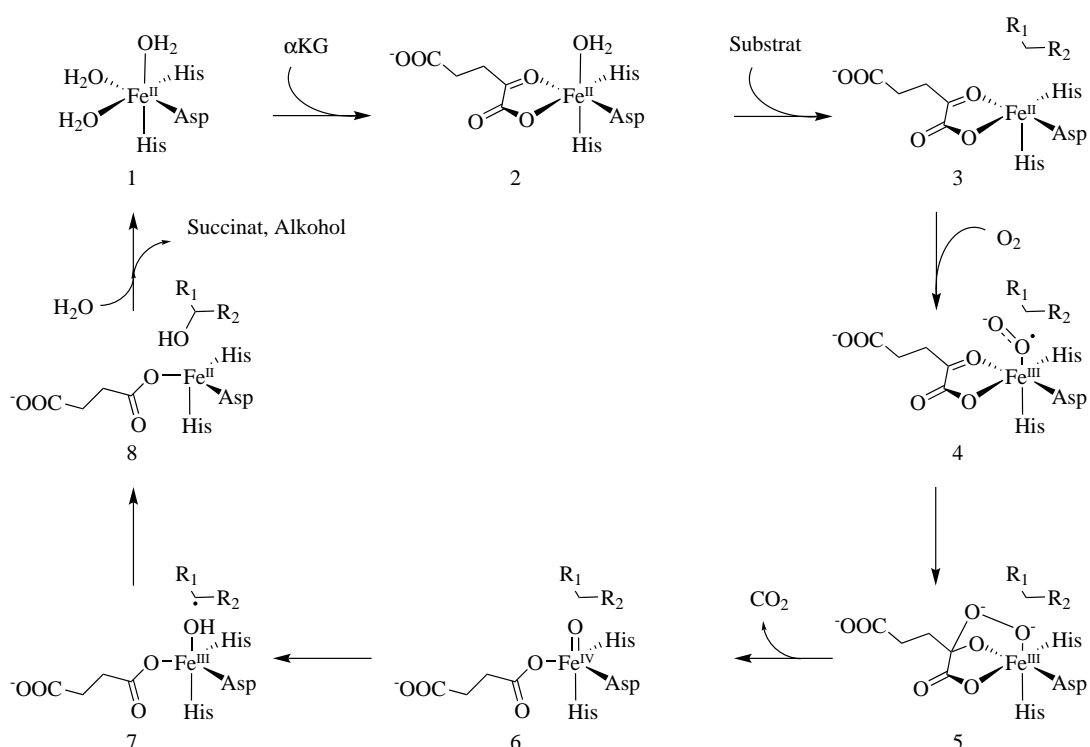


Abbildung 2.1: Allgemeiner Mechanismus der Taurin/ α -Ketoglutarat Dioxygenase (nach Price *et al.*).^[22,23]

Neben den Rieske-Oxygenasen, welche einen Eisen-Schwefel-Zentrum im aktiven Zentrum besitzen, sind die α -Ketoglutarat-abhängigen Enzyme (αKG) zwei gut untersuchte Untergruppen der Nicht-Häm-Eisenenzyme.^[4,11,24-28] Beide Enzymklassen aktivieren Disauerstoff, um dann eines der Sauerstoffatome in ein Molekül einzubringen.^[11,29] Am Beispiel der αKG -abhängigen Taurin-Dioxygenase (TauD) wird der Mechanismus der Sauerstoffaktivierung beschrieben, der von Price *et al.* postuliert wurde (vgl. Abbildung 2.1).^[22,23] Im Ruhezustand (1) liegt das Eisen(II)-Zentrum von drei Aminosäuren koordiniert vor, während alle weiteren Koordinationsstellen solvatisiert sind. Als erstes bindet das Kosubstrat α -Ketoglutarat an das Metallzentrum (2). Anschließend wird der letzte Wasserligand durch Binden des Substrats

in der Nähe des aktiven Zentrums verdrängt (3), wodurch eine freie Koordinationsstelle für Sauerstoff entsteht.^[30] Zusätzlich wird durch die Bindung des negativ geladenen Kosubstrats das Fe^{III}/ Fe^{II}-Potential verringert, sodass das Eisenzentrum von Sauerstoff oxidiert werden kann. Es müssen also sowohl Kosubstrat als auch Substrat am aktiven Zentrum des Enzyms binden, um die Oxidation des Eisenzentrums zu ermöglichen. Es wird vermutet, dass dies ein Selbstschutz für das Enzym ist. Falls das Substrat noch nicht in räumlich Nähe vorhanden wäre, würde die aktive Eisenspezies die Ligandenreste des Enzyms angreifen und dort eine H-Abstraktion vornehmen. Dies würde zur Deaktivierung der Enzyme führen.^[31,32] Durch die Koordination des Sauerstoffs am Metallzentrum bildet sich ein Superoxid-Intermediat mit radikalisch-anionischen Eigenschaften aus (4). Anschließend entsteht durch Bildung eines zyklischen Peroxido-Komplexes (5) und folgender Decarboxylierung eine aktive Eisen(IV)-Oxido-Spezies, die im *high-spin* Zustand (S=2) vorliegt (6) und eine trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie besitzt. Diese hochreaktive Eisen(IV)-Oxido-Spezies wird in zahlreichen Eisen-Enzymen gefunden und ist ein Bestandteil vieler aktueller Forschungsprojekte. Ausgehend von dieser Spezies können die zuvor erwähnten Reaktionen stattfinden. Im Fall des TauD-Enzyms wird von der Eisen(IV)-Oxido-Spezies ein H-Atom vom Substrat abstrahiert (7). Daraufhin rekombiniert das gebildete Substrat-Radikal mit der Hydroxido-Gruppe am Eisenzentrum im sogenannten *rebound*-Mechanismus, um das hydroxylierte Produkt zu bilden (8).

Ein bei vielen Nicht-Häm-Enzymen beobachtetes Strukturmotiv ist die sogenannte faciale Triade. Diese beschreibt die Koordination von drei Aminosäuren, wie es auch im besprochenen Beispiel vorliegt. In diesem Fall sind es zwei Histidin-Reste sowie ein Carboxylat-Rest einer Asparaginsäure. Diese Struktur ist vermutlich für die Vielfältigkeit der katalysierten Reaktionen verantwortlich, da durch die Flexibilität der Triade Sauerstoff in verschiedenen Modi am Metallzentrum binden kann. Im Gegensatz zu den Nicht-Häm-Enzymen ist dies bei den Häm-Enzymen nicht möglich. Durch die äquatoriale Koordination des Porphyrin-Liganden sind in Häm-Enzymen lediglich zwei *trans*-positionierte axiale Koordinationsstellen zugänglich.^[31]

Die sauerstoffübertragende Eisen(IV)-Oxido-Spezies hat durch ihre hohe Reaktivität eine extrem kurze Lebenszeit, was die spektroskopische Untersuchung, sowie Charakterisierung der Intermediate erschwerte. Das erste Mal gelang der Nachweis einer Eisen(IV)-Oxido-Spezies für ein Nicht-Häm-Enzym für die hier beschriebene TauD-Ketoglutarase. Durch eine Kombination von spektroskopischen Methoden konnte dabei eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies als aktives Intermediat bestätigt werden. Dabei wurden unter anderem Mößbauer- und ESR-Spektroskopie, sowie *stopped flow* und *freeze quench* Methoden eingesetzt.^[22,23]

2.2. Modellkomplexe und deren Spektroskopie und Reaktivität

Auf Grund der großen Bandbreite an katalysierten Reaktionen von Nicht-Häm-Eisenenzymen entstand das Interesse diese Reaktivität mit Modellverbindungen nachzuahmen.^[6,16,33–35] Da es inzwischen eine Reihe an solchen Verbindungen gibt, soll das Folgende Kapitel einen kurzen Überblick an ausgewählten Beispielen geben.^[36–39] Einer der meist untersuchten Modellkomplexe ist dabei der $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplex (TMC = 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan).^[19,40–42] Der verwendete Ligand **TMC** (vgl. Abbildung 2.3) ist ein zyklischer Ligand und besitzt vier Amin-Donoreinheiten, die das Metallzentrum äquatorial koordinieren. Auf Grund der hohen Lebensdauer der Eisen(IV)-Oxido-Spezies von etwa einem Monat bei -40°C , gelang es 2003 Rohde *et al.* diesen als ersten Nicht-Häm-Eisen(IV)-Oxido-Modellkomplex zu kristallisieren. Der Oxido-Komplex wurde durch die Oxidation des Eisen(II)-Komplexes unter Verwendung von Iodosobenzol (PhIO) in MeCN erhalten. Neben der Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung wurde die hochvalente Spezies mit weiteren Analysemethoden untersucht.^[43] So wurden wie bei der TauD-Ketoglutarase Mößbauer-Spektroskopie verwendet, um das Eisen(IV)-Oxido-Intermediat zu charakterisieren. Diese ergaben im Gegensatz zu den Enzymen einen *intermediate* Spinzustand ($S = 1$). Dies machte die Mößbauer-Spektroskopie im Folgenden besonders geeignet zur Analyse, da diese eindeutige Aussagen über Oxidationsstufe und Spinzustand des Eisenzentrums zulässt. Außerdem kann diese bei tiefer Temperatur durchgeführt werden und ist somit auch für schnell zerfallenden Intermediate geeignet. Zusätzlich wurde der Modellkomplex noch mit weiteren Methoden untersucht. Neben Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde dieser auch massenspektrometrisch analysiert.^[43] Dabei hat sich vor allem die HR-ESI-Methode bewährt, die auch zur Untersuchung von Enzymen verwendet wird.^[44,45] Diese zeichnet sich durch eine sanfte Ionisation aus, bei der fast keine Fragmentation beobachtet wird.^[46] Ebenso ist die Probenpräparation unkompliziert. Bei dieser Analyse genügt es, eine verdünnte Lösung des Komplexes mit Oxidationsmittel herzustellen, wobei die Eisen(IV)-Spezies eine gewisse Stabilität aufweisen muss. Die Methode kann jedoch auch als Kryo-Experiment durchgeführt werden, bei dem auch thermisch instabilere Komplexe vermessen werden können.^[47–49]

Des Weiteren wurde der Modellkomplex mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Der $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplex weist dabei eine charakteristische Absorptionsbande im NIR-Bereich des Spektrums bei 820 nm auf.^[43] Hierbei handelt es sich um einen dd-Übergang. Durch die Koordination des **TMC** und zwei Koliganden (Oxido-Gruppe und MeCN) ergibt sich die in Abbildung 2.2 dargestellte Aufspaltung. Dabei sind durch die starke Fe-O-Bindung die Orbitale mit z-Charakter energetisch angehoben. Dies führt zu einer verzerrt oktaedrischen Symmetrie und hat somit eine Symmetrierniedrigung zu C_{4v} zur Folge. Der Komplex liegt im $S = 1$ Spinzustand vor, wodurch sich Elektronen im d_{xy} - und in den d_{xz}/d_{yz} -Orbitalen befinden. Die beobachtbare breite Bande im Vis-NIR-Bereich sind den Übergängen $d_{xy} \rightarrow d_{xz}/d_{yz}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xz}/d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ zuzuordnen. Des Weiteren kann der Übergang $d_{xz}/d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$

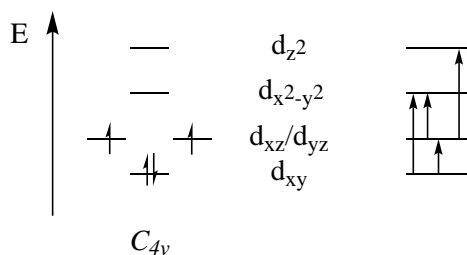


Abbildung 2.2: *Links:* Orbitalaufspaltung für Eisen(IV)-Oxido-Komplexe in C_{4v} -Geometrie. *Rechts:* Anregungen im NIR-Bereich, die zur typischen Eisen(IV)-Oxido-Bande führen.^[50,51]

im Vis-Bereich des Spektrums beobachtet werden. Der Übergang des $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ sind durch *charge transfer* Banden bedeckt und somit nicht beobachtbar. Die Übergänge wurden von Decker *et al.* durch MCD-Messungen und theoretischen Berechnungen zugeordnet und sind für Eisen(IV)-Oxido Komplexe mit $S=1$ charakteristisch.^[50,51] Das Beobachten dieser Banden im Absorptionsspektrum im Vis-NIR-Bereich gilt seitdem als erster Hinweis für das Vorliegen einer Eisen(IV)-Oxido-Spezies im *intermediate spin* Zustand.^[52] Die exakte Wellenlänge, bei der die Bande beobachtet wird, hängt dabei vom verwendeten Ligandensystem ab. So konnte der elektronische Einfluss des zur Oxido-Gruppe *trans* ständigen Koliganden in **TMC**-Eisen-Komplexen anhand der Bande untersucht werden. Durch Einbringen eines negativ geladenen Liganden verschieben sich die drei dd-Banden bathochrom. Ebenso wird die Separation der Banden größer.^[51,53] Dies kann durch die Änderung der π -Wechselwirkungen der $p_{x/y}$ -Orbitale des Liganden mit den $d_{xz/yz}$ -Orbitalen des Eisenzentrums erklärt werden. Des Weiteren wirkt sich dies ebenfalls auf die thermische Stabilität des **TMC**-Komplexes aus. Diese nimmt mit negativ geladenen Koliganden ab.^[53–55] Jedoch ändert sich auch die Reaktivität. So kann der hochvalente **TMC**-Komplex mit koordiniertem MeCN nur CH-Bindungen oxidieren die eine Bindungsdissoziationsenergie kleiner 80 kcal/mol besitzen, während mit Trifluoracetat als Koligand auch stärkere Bindungen aktiviert werden können.^[18]

Neben dem vorgestellten TMC-Liganden gibt es noch weitere nicht-zyklische Liganden, welche geeignet sind die Eisen(IV)-Oxido-Spezies zu stabilisieren.^[16,34] In Abbildung 2.3 sind verschiedene Eisen(IV)-Oxido-Komplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden dargestellt. Die meisten Liganden für deren Komplexe eine Oxido-Spezies nachgewiesen werden konnte, enthalten neben der Oxido-Gruppe ausschließlich N-Donoren. Hierbei unterscheiden sie sich jedoch im numerischen Verhältnis an Pyridin- und Amin-Donoren. Im Gegensatz zum **TMC**-Liganden ist bei den hier diskutierten Liganden *trans* zur Oxido-Gruppe immer ein Aminodonor des Liganden koordiniert. Die Veränderung des Verhältnisses an Pyridin- zu Amin-Donoren ist ebenfalls spektroskopisch sichtbar. Je mehr Pyridindonoren verwendet werden, desto weiter verschieben sich die Banden im Absorptionsspektrum hypsochrom auf Grund eines stärkeren Ligandenfeldes.^[16] So hat der **N₄py**-Komplex (**N₄py** = N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamin) ein Absorptionsmaximum bei 695 nm, während

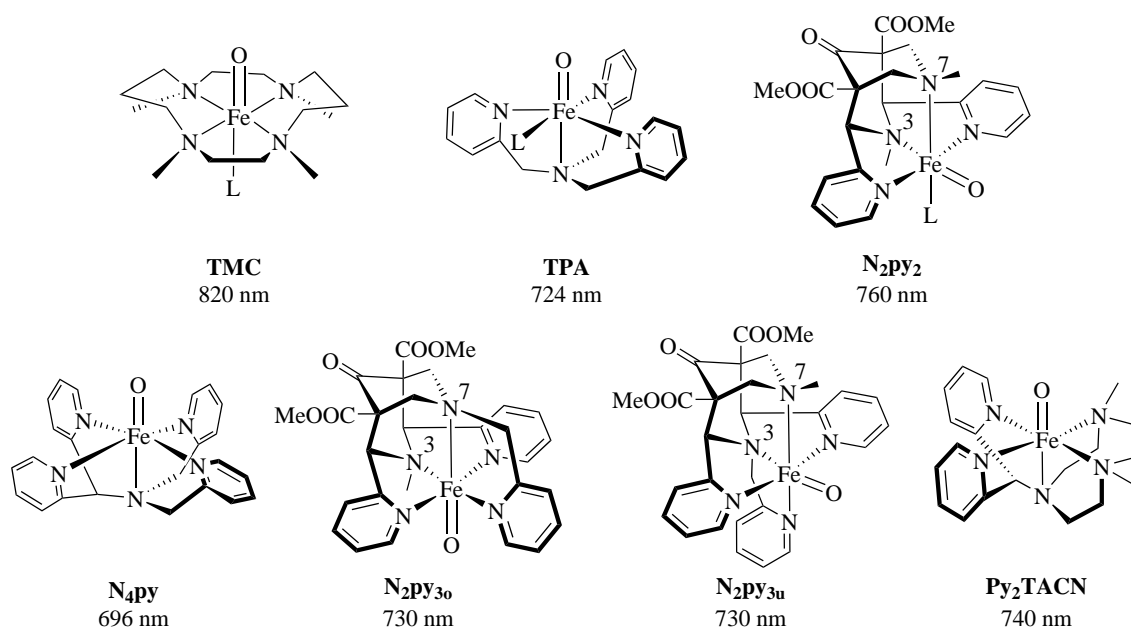


Abbildung 2.3: Eisen(IV)-Oxido-Komplexe verschiedener Modellliganden und deren Absorptionsmaxima für die Oxido-Bande (L = MeCN). *Oben:* tetradentate Liganden. *Unten:* pentadentate Liganden.

die Bispidin-Komplexe mit drei Pyridindonoren bei 730 nm liegen und abschließend der **PyTACN**-Komplex (**PyTACN** = 1-(2-dipyridylmethyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan) mit zwei Pyridindonoren ein Absorptionsmaximum bei 740 nm besitzt.^[56] Einer der stabilsten Eisen(IV)-Oxido-Komplexe ist der zuvor erwähnte $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_4\text{py})]^{2+}$ -Komplex, der einen pentadentaten Liganden mit vier Pyridin-Donoreinheiten und einem tertiären Amin besitzt (vgl. Abbildung 2.3). Auf Grund seiner hohen Stabilität bei rt konnte der Oxido-Komplex ebenfalls kristallisiert werden.^[57,58] Besonders sind die beiden strukturisomeren Bispidinkomplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3u})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3o})]^{2+}$. Auch bei diesen Komplexen liegt *trans* zur Oxido-Gruppe ein koordinierter Amin-Donor des Liganden vor, jedoch unterscheiden sich diese. Im Fall des **N₂py_{3u}**-Liganden liegt die Oxido-Gruppe *trans* zu N³, während die Oxido-Gruppe beim **N₂py_{3o}**-Komplex *trans* zu N⁷ vorliegt (Nomenklatur siehe Abbildung 2.3).^[59,60] Obwohl sich die beiden Donoren N³ und N⁷ auf den ersten Blick kaum unterscheiden, konnte anhand von DFT-Rechnungen und den Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexen gezeigt werden, dass sich die Bindungslängen stark unterscheiden.^[61,62] So ist die berechnete N⁷-Fe-Bindung mit 2.146 Å um etwa 0.116 Å länger als die N³-Fe-Bindung mit 2.030 Å. Dadurch ist der **N₂py_{3o}**-Komplex deutlich reaktiver als der isomere **N₂py_{3u}**-Komplex.

Alle hier aufgeführten Komplexe zeigen Reaktivität bezüglich des Sauerstoffatomtransfers (OAT) als auch der H-Atom-Abstraktion (HAA).^[56,63–65] Dabei konnten für die OAT-Reaktionen Korrelationen zwischen der Reaktivität der einzelnen Komplexe und den bestimmten Redoxpotentialen ($E_{1/2}$ -Werte), bzw. der kathodischen Spitzenpotentiale ($E_{p,c}$ -Werte),

festgestellt werden (Potentiale wurden in wässrigem MeCN mittels spektropotentiometrischen Messungen bestimmt).^[18,64,66] Die Potentiale sind in diesem Fall ein Maß für die Elektrophilie der Eisen(IV)-Oxido-Gruppen.^[56] Dagegen ist diese Abhängigkeit nicht immer für HAA-Reaktionen gegeben.^[18,56] Obwohl für alle Oxido-Spezies ein großer kinetischer Isotopeneffekt beobachtet wird, was den CH-Bindungsbruch als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kennzeichnet, scheinen andere Faktoren mitbestimmend für diese Reaktion zu sein.^[56,67,68] Hierbei zeigt sich, dass die Faktoren, die bei der Aktivierung der CH-Bindung eine Rolle spielen, noch nicht vollständig geklärt sind. Zum einen wird vermutet, dass eine sterische Abschirmung, die vor allem durch die Pyridin-Donoren impliziert wird, die Reaktivität stark beeinflusst, zum anderen wird vermutet, dass der Mechanismus der HAA nicht für jeden Modellkomplex gleich abläuft.^[69] Mayer postuliert, dass die HAA-Geschwindigkeitsrate mit der OH-Bindungsstärke des gebildeten Metall-Hydroxido-Komplexes korreliert.^[70,71] Inzwischen gibt es mehrere Studien, die diese Korrelation bestätigen.^[72-74] Eine weitere Möglichkeit gibt das Konzept der H-Atom Abstraktion nach dem von Shaik postulierten *two state reactivity* Mechanismus. Bei diesem nimmt die Geschwindigkeit der $S = 1$ Komplexe zu, wenn energetisch tief liegende $S = 2$ Zustände vorliegen, über die die Reaktion ablaufen kann. Die Reaktion findet dann unter Spininversion statt, was einen konzertierten Mechanismus für die Rekombination aus Radikal und Hydroxido-Spezies ermöglicht. Daraus folgend sollte für *high spin* Komplexe, bei welchen der $S = 2$ unter dem $S = 1$ Zustand liegt und daher keine Spininversion nötig ist, die Reaktivität deutlich gesteigert sein.^[75-79]

Inzwischen sind vereinzelte Modellkomplexe bekannt, die ebenfalls im *high spin* Zustand vorliegen.^[36,80-82] Tatsächlich sind die erste Generation an *high spin* Komplexen in den HAA-Reaktionen unreaktiver. Dies wird durch die sterische Abschirmung der Oxido-Gruppe durch die Liganden mit *tert*-Butyl- bzw. Guanidylresten begründet, welche die Annäherung des Substrats erschweren.^[36] Erst als die sterische Abschirmung der Eisenzentren, so wie im **TQA**-Ligand (**TQA** = Tris(2-quinolylmethyl)amin, siehe Abbildung 2.4), minimiert wurde, stieg die Geschwindigkeitsrate für die HAA.^[36]

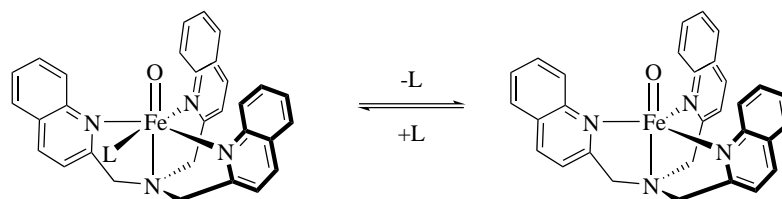


Abbildung 2.4: Eisen(IV)-Oxido-Komplex mit **TQA**-Ligand. Dieser kann in Lösung fünffach-koordiniert vorliegen (rechts), im Feststoff liegt er durch das Koordinieren eines Lösungsmittelmoleküls sechsfach-koordiniert vor (links).^[83]

Die bis jetzt synthetisierten *high spin* Komplexe wurden ausgehen von zwei verschiedenen Konzepten hergestellt. Zum einen wurden die Donoren in der äquatorialen Ebene des Oxido-Komplexes soweit geschwächt, dass eine schwächere Ligandenfeldaufspaltung resultierte und

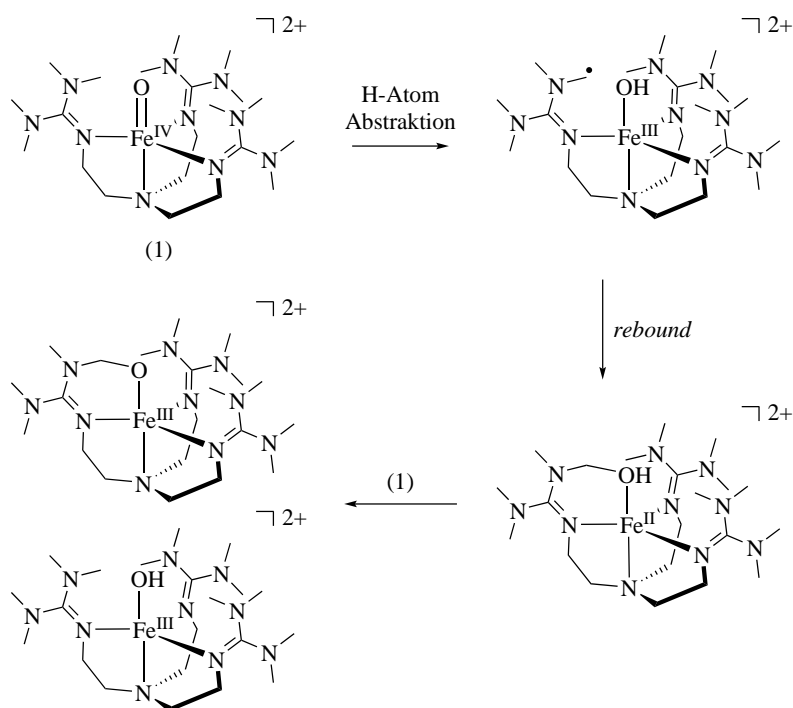


Abbildung 2.5: Postulierter selbstinduzierter Zerfallsmechanismus des *high spin* TMG_3tren -Eisen(IV)-Oxido-Komplexes.^[81]

somit die Spinpaarungsenergie zu groß wurde. Im Fall des **TQA**-Ligand wurden dazu die Pyridin-Donoren des **TPA**-Liganden durch Quinolin-Donoren ersetzt.^[36] Durch die schwächeren Donoren ist bei diesem Komplex ebenfalls das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit einem Elektron besetzt. Zum anderen wurde gezielt die Koordinationsgeometrie von oktaedrisch auf trigonal bipyramidal geändert, wie es zum Beispiel beim $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ ($\text{TMG}_3\text{tren} = 1,1,1\text{-Tris}(2\text{-}[\text{N}2\text{-}(1,1,3,3\text{-tetramethylguanidino)]\text{ethyl})\text{amin}$) der Fall ist (vgl. Abbildung 2.5).^[82] Die Änderung von oktaedrisch zu trigonal bipyramidal kann beim **TQA**-Komplex durch den Verlust des koordinierenden Koliganden in Lösung erfolgen (vgl. Abbildung 2.4).^[83] Durch die veränderte Koordinationsgeometrie liegen sowohl die d_{xz}/d_{yz} -Orbitale als auch die $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$ -Orbitale entartet vor. In beiden Fällen ändern sich die beobachtbaren dd-Übergänge und somit unterscheiden sich die Absorptionsspektren von Komplexen mit *intermediate* Spinzustand.^[16]

Der $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ -Komplex zeigt zudem auch mechanistisch ein ähnliches Verhalten wie Nicht-Häm-Enzyme (vgl. Abbildung 2.5). Nach der Bildung der Oxido-Spezies unterliegt der Komplex einem selbstinduzierten Zerfallsmechanismus, wie er auch bei sauerstoffaktivierenden Enzymen beobachtet werden kann.^[32,84] Dabei greift die Oxido-Gruppe bei Abwesenheit eines Substrats ein H-Atom am eigenen Liganden an und abstrahiert dieses. Das gebildete Radikal rekombiniert anschließend mit der Oxido-Gruppe über den sogenannten *rebound*-Mechanismus. Mittels HR-ESI-MS Messungen konnten zwei Zerfallsprodukte beim **TMG₃tren**-Komplex nachgewiesen werden. Eine zyklisierte Eisen(III)-Spezies sowie eine

Eisen(III)-Hydroxido-Spezies. Diese bildet sich nach England *et al.* durch die Reaktion einer in der Lösung noch vorhandenen Eisen(IV)-Oxido-Spezies, welches das Proton von der gebildeten zyklischen Spezies abstrahiert.^[81] Der Angriff der Oxido-Gruppe durch H-Abstraktion am koordinierenden Liganden wurde noch bei weiteren Modellkomplexen beobachtet.^[36,80,85]

2.3. Redoxchemie von Eisen(IV)-Oxido-Verbindungen

Wie im vorherigen Kapitel dargestellt, gibt es inzwischen eine große Anzahl verschiedener Eisen(IV)-Oxido-Komplexe, die hinsichtlich ihrer Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften gut untersucht sind.^[12,16,52] Bei diesen Untersuchungen steht oft die CH-Aktivierung im Vordergrund, da diese ein notwendiger Schritt in der Oxidation von Substraten darstellt.^[19,56,86] Von besonderem Interesse ist dabei der Zusammenhang des gewählten Liganden für die Synthese des Eisen(IV)-Oxido-Komplexes und die daraus folgende Reaktivität. Diese kann stark variieren durch die Wahl von tetra- oder pentadentaten Liganden, sowie durch die Wahl von neutralen oder negativ geladenen Koliganden.^[18,56,66,87,88] All diese Faktoren beeinflussen das Redoxpotential des Eisenzentrums. Dabei kann die Fähigkeit, eine CH-Bindung zu aktivieren mit dem Redoxpotential steigen, jedoch gibt es hier noch weitere Faktoren, die die Reaktivität beeinflussen.^[56,89] Durch die Kenntnis der Redoxpotentiale und den Bindungsdissoziationsenergien der Substrate können Prognosen über Reaktionen von nicht untersuchten Komplexen und Substraten gemacht werden.^[90,91] Jedoch konnte das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O} / \text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential mittels Cyclovoltammetrie bislang nicht bestimmen werden.^[18,92,93]

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist die gängigste Methode zur Bestimmung von Redoxpotentialen. Dabei wird ein Dreielektrodenaufbau mit Arbeits-, Referenz-, und Gegenelektrode eingesetzt. Für die Messung wird der zu analysierende Stoff in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und ein Leitsalz für die benötigte Leitfähigkeit des Lösungsmittels zugesetzt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode kommt es zu einem Stromfluss, wobei der Analyt direkt vor der Arbeitselektrode entweder oxidiert oder reduziert wird. Durch Umpolung der Elektroden können dabei die Prozesse vor der Arbeitselektrode umgekehrt werden. Das daraus resultierende Strom-Spannungs-Diagramm wird als Voltammogramm bezeichnet. Bei der Auswertung ist darauf zu achten, dass die angelegten Potentiale auf die Referenzelektrode bezogen werden.^[94,95] Um bei dieser Methode die erhaltenen Daten analysieren zu können, müssen während der Messung einige Bedingungen erfüllt werden.

- Bei der Messung des Potentials dürfen nur reine Elektronentransfers stattfinden.

Auftretende gekoppelte Reaktionen wie Ligandenaustauschreaktionen führen zur Beobachtung zusätzlicher mitunter nicht reversibler Signale und können die Auswertung erschweren.

- Der stattfindende Elektronentransfer muss sowohl chemisch als auch thermodynamisch reversibel sein, um im Voltammogramm ein reversibles, auswertbares Signal zu ergeben.

Chemische Reversibilität beschreibt in diesem Fall, dass unabhängig von der Scanrichtung des Potentialdurchlaufs der gleiche Prozess abläuft. Thermodynamische Reversibilität setzt voraus, dass das untersuchte System sich zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Da während der Messungen die Spannung kontinuierlich verändert wird, ist dies nicht der Fall. Deshalb wird hier auch von praktischer Reversibilität gesprochen, bei der die Parameter der Messung so gewählt werden, dass die Gleichgewichtsbedingung in guter Näherung erreicht wird.

- Schnell ablaufender Massentransfer und kinetische Hemmung führen zu irreversiblen oder keinen Signalen.

Werden irreversible Signale im Cyclovoltammogramm beobachtet, können diese häufig nicht eindeutig erklärt und die Daten nicht ausgewertet werden. Irreversible Signale können entstehen wenn die Diffusion des Analyten aus der unmittelbaren Nähe der Elektrodenoberfläche in die restliche Lösung schneller stattfindet als der Elektronentransfer, die Übertragung des Elektrons kinetisch gehemmt ist, oder wenn durch die Änderung der Oxidationsstufe eine Folgereaktion ausgelöst wird.^[95,96]

Bei den bislang durchgeführten cyclovoltametrischen Messungen der Eisen(IV)-Oxido-Komplexe konnte bis jetzt immer nur ein kathodisches Spitzenpotential ($E_{p,c}$) beobachtet werden, bei dem das korrespondierende anodische Signal fehlte.^[18,92,93] Dabei wurde eine starke Abhängigkeit zwischen den gewählten Messbedingungen und der Position der Signale beobachtet. Bei der Messung des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_4\text{py})]^{2+}$ -Komplexes in trockenem Acetonitril wurde zum Beispiel ein Wert von $E_{p,c} = 0.44 \text{ V vs fc/fc}^+$ gemessen. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als das korrespondierende Signal des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentials, was impliziert, dass die Eisen(III)-Spezies der stärkere Oxidant wäre.^[97] Eine Analyse der Signale von Lee *et al.* ergab für den selben Komplex ein $E_{1/2} = -0.13 \text{ V vs fc/fc}^+$, jedoch hatten das anodische und das kathodische Spitzenpotential eine Separation größer einem Volt.^[93] Eine reine elektrochemische Oxidation vom Eisen(II)-Vorläufer zur Eisen(IV)-Spezies in trockenem MeCN konnte nicht durchgeführt werden, da eine Sauerstoffquelle zur Stabilisation der hohen Oxidationsstufe fehlte. Durch die Zugabe von Wasser zu trockenem MeCN konnten Collins *et al.* ein oxidatives Signal beobachten und bestimmten einen Wert von $E_{1/2} = 90 \text{ mV vs fc/fc}^+$.^[98] In diesem Fall wurde jedoch nicht mehr das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential bestimmt, sondern das oxidative Signal einer Eisen(III)-Hydroxido-Spezies beobachtet. Auch durch folgende Studien von Wang *et al.*, die in trockenem MeCN unter Säurezugabe stattfanden, konnte kein reversibles Signal bestimmt werden. Jedoch konnte beobachtet werden, dass unter Säurezugabe sich ein anodisches Signal bildete und je nach zugegebener Menge an Säure, die Signalseparation

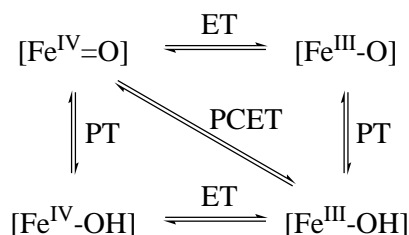


Abbildung 2.6: Vierecksdiagramm des PCET für Eisen(IV)-Oxido-Spezies.^[41,91,103]

abnahm.^[99] Eine weitere Messreihe, die in Wasser bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen wurde, resultierte in reversiblen Signalen, deren Lage sich aber ebenfalls abhängig vom pH-Wert änderte. Der daraufhin erstellte Pourbaix-Plot, in dem die gemessenen $E_{1/2}$ -Werte gegen den pH-Wert aufgetragen wurden, zeigte, dass pro übertragenem Elektron ebenfalls ein Proton übertragen wird.^[99] Es handelte sich also bei dem gemessenen Potential nicht um das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential, sondern um das protonenabhängige $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential. Anhand von Studien zum Redoxverhalten von unter anderem Hydrochinon stellte sich heraus, dass aus den gemessenen protonenkonzentrationsabhängigen Potentialen das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential nicht bestimmt werden kann.^[100,101] Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls schon für Ruthenium(IV)-Oxido-Komplexe beobachtet, bei welchen ebenfalls das absolute $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}^-$ -Potential nicht bestimmt werden konnte. Analog zu den Eisen-Komplexen konnte lediglich das $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential in saurer, wässriger Lösung bestimmt werden.^[102]

Des Weiteren ist noch nicht geklärt, ob der protonengekoppelte Elektronentransfer (PCET) konzertiert oder Schrittweise abläuft (vgl. Abbildung 2.6). Durch einen konzertierten Mechanismus könnten die energiereichen Zwischenstufen die durch jeweils einen Elektronentransfer (ET) oder Protonentransfer (PT) erzeugt werden, vermieden werden.^[103] Tatsächlich sind sowohl $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})]$ als auch $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})]$ so reaktiv, dass bis jetzt nur zwei Beispiele für Eisen(III)-Hydroxido-Spezies charakterisiert werden konnte.^[104,105]

Das oben beschriebene Verhalten wurde ebenfalls für die Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Modellkomplexe beobachtet. So wurde für die $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})]^{2+}$ - und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$ -Komplexe in trockenem MeCN ebenfalls nur kathodische Spitzenpotentiale von $E_{p,c} = 0.03 \text{ V vs SCE}$ (0.1 V/s, rt) und $E_{p,c} = 0.01 \text{ V vs SCE}$ (0.1 V/s, rt) gemessen. Jedoch konnte auch hier in wässriger, gepufferter Lösung reversible Signale für das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential von 0.46 V und 0.36 V vs SCE (0.1 V/s, rt) erhalten werden.^[106]

Ebenso konnte für den tetradentaten **TMC**-Komplex dieser Trend bestätigt werden. Auch hier konnten mittels CV nur die kathodischen Spitzenpotentiale gemessen werden.^[97,107]

Für dieses beobachtete Verhalten der Oxido-Spezies werden in der Literatur zwei Erklärungen gegeben. Dabei werden ähnliche Schlussfolgerungen zur Entstehung der irreversiblen Signale

gezogen, wie zuvor in der allgemeinen Ausführung zur CV erwähnt. Einerseits kann das beobachtete Verhalten aus einem langsamen Elektronentransfer resultieren. Des Weiteren weist die entstehende Eisen(III)-Oxido-Spezies eine hohe Basizität auf, so dass nach der Bildung dieser eine sofortige H-Atom Abstraktion erfolgt. Auf Grund dieser dem Elektronentransfer folgenden Reaktion wird ein irreversibles Signal im Voltammogramm beobachtet.^[56] Die Eisen(III)-Oxido-Spezies ist so reaktiv, dass bis jetzt nur ein charakterisiertes Beispiel in der Literatur zu finden ist.^[104]

Inzwischen haben sich neben der CV-Methode zwei weitere Methoden zur Analyse des elektrochemischen Verhaltens etabliert. Zum einen kann das Redoxpotential mittels Redox titrationen mit Ferrocenderivaten bestimmt werden. Dazu wird mittels UV/Vis-NIR-Spektroskopie die Bildung der Absorptionsbande eines Ferroceniumderivats beobachtet, die einhergeht mit dem Zerfall der Oxido-Bande. Durch Messen der maximalen Absorption bei verschiedenen Konzentrationen an Ferrocen kann somit die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bestimmt werden und somit das Redoxpotential der Eisen(IV)-Oxido-Spezies. Bei dieser Methode ist der Vorteil, dass die Spezies, im Gegensatz zur CV, immer im chemischen Gleichgewicht vorliegen.^[63,93]

Zum anderen besteht die Möglichkeit der spektroelektrochemischen Untersuchung. Bei dieser wird die CV-Messung mit einer Absorptionsmessung gekoppelt. Hierbei wird die komplette Lösung oxidiert oder reduziert und es wird währenddessen ein Absorptionsspektrum aufgenommen. D.h. es kann die Bildung, bzw. der Zerfall der Oxido-Bande mit dem angelegten Potential verglichen werden. Da dabei jedoch die gleichen Probleme wie bei der klassischen CV auftreten, konnten mit dieser Methode bislang ebenfalls nur das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Redoxpotential bestimmt werden.

2.4. Ligandendesign für die Stabilisierung der Eisen(III)-Oxido-Spezies

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, liegt einer der vermuteten Gründe, weshalb das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential bislang nicht bestimmt werden konnte, in der hohen Basizität der Eisen(III)-Oxido-Spezies.^[56,108] Neben der Manipulation der Messbedingungen wurden inzwischen auch synthetische Versuche unternommen, diese Spezies durch geschickt gewähltes Ligandendesign zu stabilisieren. Bis dato gibt es jedoch nur zwei bekannte Komplexe, bei denen die Eisen(III)-Oxido-Spezies ausreichend stabilisiert werden konnte.^[104,105] Diese sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die dafür verwendeten tripodalen Liganden wurde zusätzlich mit drei *tert*-Butylamid- bzw. Amin-Resten ausgestattet, die es erlauben die Koordinationssphäre um die Oxido-Gruppe zu bestimmen. Durch die Ausbildung von drei Wasserstoffbrückenbindungen wird die Oxido-Gruppe elektronisch abgeschirmt und die Basizität der Gruppe verringert. Zusätzlich schirmen die *tert*-Butyl-Reste den Oxido-Liganden sterisch ab, so dass eine Annäherung von Substraten an die Oxido-Gruppe unterbunden wird. Durchgeführte

cyclovoltammetrische Messungen des $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_3\text{buea}(\text{O})]^{2-}$ um das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential zu bestimmen resultierten jedoch auch in diesem Fall in einem irreversiblen Signal mit einem anodischem Spitzenpotential bei $E_{p/a} = 0.34\text{ V vs fc}/\text{fc}^+$ (DMSO, 0.1 V/s , rt). Dieses Verhalten wurde auf die Instabilität der Eisen(IV)-Oxido-Spezies bei rt in DMSO zurückgeführt, die nach erfolgter Oxidation sofort zerfällt.^[104]

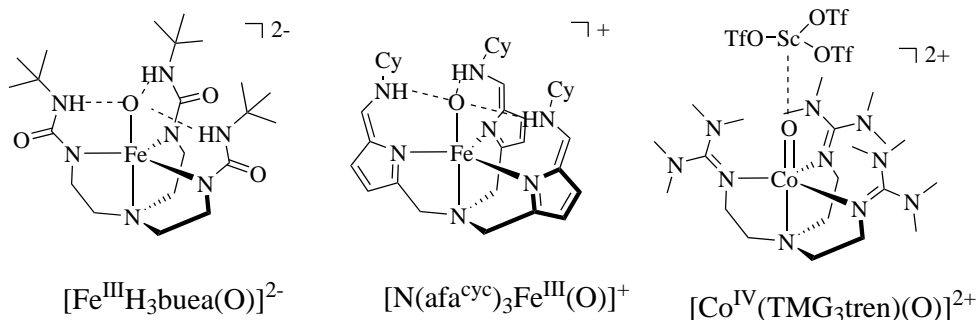


Abbildung 2.7: *Links:* Eisen(III)-Oxido-Komplex mit *tert*-Butylamid-Gruppen zur Stabilisierung der Eisen(III)-Oxido-Spezies.^[104] *Mitte:* Eisen(III)-Oxido-Komplex mit Amin-Gruppen zur Stabilisierung der Eisen(III)-Oxido-Spezies (Cy = Cyclohexan).^[105] *Rechts:* Durch sterische Abschirmung und Lewis-Säure stabilisierter Cobalt(IV)-Oxido-Komplex.^[109]

Ein weiteres Ligandendesign setzt ausschließlich auf sterische Abschirmung der Oxido-Gruppe. Dies wurde für den in Abbildung 2.7 dargestellten Cobalt(IV)-Oxido-Komplex angewendet, welcher isoelektronisch zu einer Eisen(III)-Oxido-Spezies ist. Hier wurde ebenfalls, wie beim zuvor vorgestellten Liganden, die gleiche tripodale Ligandenstruktur als Basis verwendet. Anstelle der *tert*-Butylamid-Reste, wurden drei Guanidino-Reste an den Amin-Gruppen eingeführt. Diese sind, ähnlich wie die *tert*-Butylreste im anderen Design in der Lage, die Oxido-Gruppe sterisch vor Lösungsmittel oder Substraten abzuschirmen. Da bei diesem Ligandendesign keine intramolekularen Wechselwirkungen der Reste mit der Oxido-Gruppe ausgebildet werden können, wurde jedoch zusätzlich eine Lewis-Säure benötigt um die Stabilisierung der Spezies zu erreichen.^[109]

3. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die mechanistische Untersuchung der Zerfallswege der oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)]$ -Komplexe mit Cl^- bzw. MeCN -Koliganden sowie die Etablierung eines geeigneten Messverfahrens, um das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestimmen zu können.

Zusätzlich zum bereits erbrachten spektroskopischen Nachweis des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})](\text{Cl})$ -Komplexes, sollte dieser durch mechanistische Studien genauer untersucht und weiter bestätigt werden. Dies sollte zum einen durch das Beobachten einer möglichen Sauerstoffatomtransferreaktion auf Thioanisol, zum anderen durch Untersuchung der Zerfallsprodukte der oxidierten Spezies mittels HR-ESI-Massenspektrometrie realisiert werden.

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens von Eisen(IV)-Oxido-Spezies sollten zwei verschiedene Strategien verfolgt werden. Zunächst sollten die Messbedingungen in Form des Lösungsmittels sowie der Temperatur so angepasst werden, dass die direkte Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials ermöglicht wird. Dadurch sollten die Redoxpotentiale des des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$ - und des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexes mit den nicht koordinierenden Gegenionen $(\text{pftb})^-$ bestimmt werden. Zusätzlich sollten synthetische Ansätze für die direkte Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials verfolgt werden. In der Literatur wurden Beispiele von Liganden mit Amid-, Amin- oder Guanidin-Gruppen beschrieben, die auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen oder sterischer Abschirmung die bei der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies entstehenden reaktiven Eisen(III)-Oxido-Spezies stabilisieren können.^[104,105,109,110] Daher widmet sich der zweite Teil der Arbeit der Synthese neuer Bispidin-Liganden. Mit diesen sollten dann Eisen(II)-Komplexe hergestellt und hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Anschließend sollten ebenfalls die Oxidation zu den Eisen(IV)-Oxido-Spezies durchgeführt werden, um dann den Einfluss der zuvor erwähnten Gruppen auf die cyclovoltammetrischen Messungen des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials zu untersuchen.

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

Einer der meist verwendeten Bispidin-Eisen-Komplexe für Substrataktivierungen ist der $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex (vgl. Abbildung 4.1).^[63,79,92,111–115] Dieser lässt sich unter der Verwendung von Oxidationsmitteln wie z.B. H_2O_2 oder PhIO oxidieren und hat in Studien zur Chlorierung von Cyclohexan eine hohe Selektivität bezüglich der Bildung des halogenierten Produktes gezeigt.^[112] Des Weiteren wurde der Komplex hinsichtlich CH-Aktivierung und Epoxidierung untersucht.^[63]

In der Regel besitzen Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexe im *intermediate spin* Zustand eine typische Absorptionsbande im UV/Vis-NIR-Spektrum. Diese ist für alle oktaedrisch koordinierten Eisen(IV)-Oxido-Komplexe charakteristisch und liegt je nach verwendetem Liganden zwischen 700 nm und 800 nm.^[50,56]

Im Falle des N_2py_2 -Komplexes mit MeCN Koligand liegt diese Bande bei 772 nm (siehe Abbildung 4.2). Auf Grund der beobachteten Bande ist die Oxido-Spezies gut untersucht.^[92] Neben Halogenierungen und Oxidationen dabei auch Sauerstoffatom-Transferreaktionen auf Thioanisol durchgeführt.^[114–116]

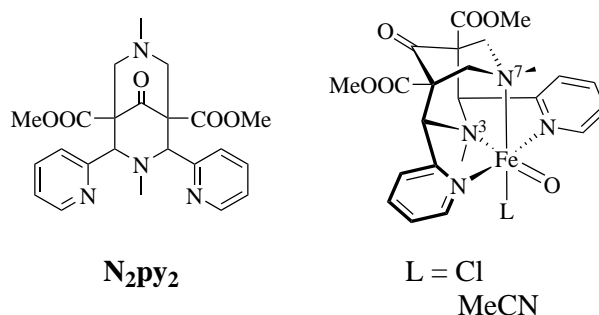


Abbildung 4.1: Der N_2py_2 -Ligand und dessen Eisen(IV)-Oxido-Komplex mit Chlorido- bzw. Acetonitril-Koligand.^[62]

Für den $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex war diese Absorptionsbande zu Beginn dieser Arbeit jedoch nicht bekannt, da diese bei rt nicht beobachtet werden kann. Stattdessen wird nach der Oxidation des Eisen(II)-Komplex bei dieser Temperatur nur eine breite *charge transfer* Bande ab 400 nm im Absorptionsspektrum beobachtet. Versuche die Oxido-Spezies durch andere Analysemethoden nachzuweisen misslang, da keine reinen Proben für ESR- oder Mößbauer-Messungen hergestellt werden konnten. Bei beiden Messmethoden konnten nur Eisen(III)-Spezies nachgewiesen werden. Ebenso blieb der Versuch, die Spezies mit Kryo-ESI-MS-Messungen nachzuweisen, erfolglos. Jedoch wurde auf Grund des für einen Eisen(IV)-Oxido-Komplexes typischen Reaktionsverhalten davon ausgegangen, dass es sich auch bei der aktiven Spezies dieses Komplexes um eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies handelt.^[112] Im Rahmen

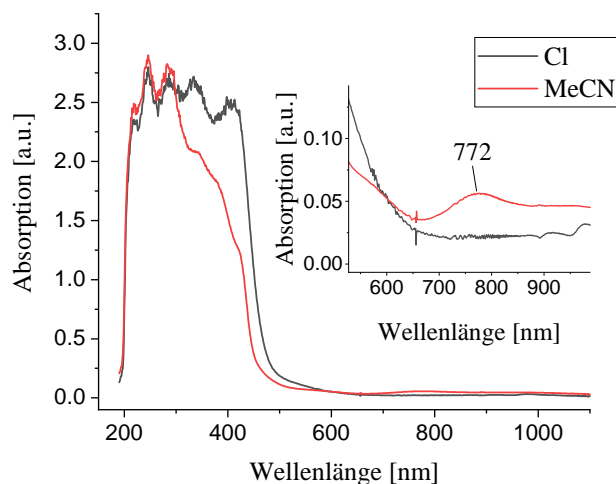


Abbildung 4.2: Absorptionsspektren der oxidierten Eisen- N_2py_2 -Komplexe mit Chlorido- (1 mM) bzw. MeCN-Coligand (0.5 mM) bei rt in MeCN.

ihrer Dissertation konnte S.Krieg die Oxido-Bande des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ -Komplexes letztlich durch Verwendung eines Tieftemperatur *stopped flow* Aufbaus bei 835 nm beobachten (vgl. Abbildung 4.2).^[79,117] Durch die auf -35°C in MeCN angepassten Messbedingungen wurde die Stabilität des Oxido-Komplexes so weit erhöht dass dieser über einen Zeitraum von 0.2 s mittels UV/Vis-Spektroskopie und dadurch die postulierte Eisen(IV)-Spezies auch spektroskopisch nachgewiesen wurde (vgl. Abbildung 4.3). Auf Grund der Lage der Bande lässt sich zudem erkennen, dass auch dieser Komplex im *intermediate Spin* Zustand vorliegt.

An welcher der beiden möglichen freien Koordinationsstelle die Oxido-Gruppe im Komplex koordiniert, konnte jedoch auch hier nicht experimentell gezeigt werden. Auf DFT-Rechnungen basierend wurde jedoch angenommen, dass die Koordination der Oxido-Gruppe *trans*-ständig zu N^3 stattfindet (siehe Abbildung 4.1).^[62,118,119]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die aktive Spezies des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplexes mit weiteren Analysemethoden untersucht werden, um ein besseres Verständnis über die ablaufenden Prozesse zu erhalten. Dazu sollte über die Produktbildung bei Zugabe von Substraten sowie durch die Analyse der Zerfallsprodukte Rückschlüsse auf die aktive Spezies gezogen werden. Als Analysemethoden wurden deshalb neben der Untersuchung von Sauerstoff-Transferreaktionen ebenfalls massenspektrometrische Messungen durchgeführt.

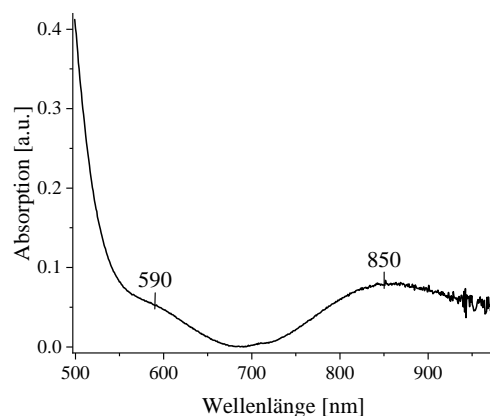


Abbildung 4.3: Absorptionsspektrum des oxidierten Eisen- N_2py_2 -Komplexes mit Chlorido-Koligand (2 mM) mit 2.5 eq $^{\text{s}}\text{PhIO}$ bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in MeCN.^[117]

4.1. Untersuchungen zum oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex

Ausgehend von der Tatsache, dass bei Verwendung der oxidierten Spezies des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplexes vergleichbare Ergebnisse in Halogenierungs- und Epoxidierungsreaktionen beobachtet wurden wie bei Verwendung bekannter Eisen(IV)-Oxido-Komplexe, wurde bereits zu Beginn der Arbeit davon ausgegangen, dass, wie später bestätigt, auch dieser eine aktive Eisen(IV)-Oxido-Spezies bildet. Als weiterer Nachweis der Spezies sollten daher Sauerstoffatomtransferreaktionen durchgeführt werden.

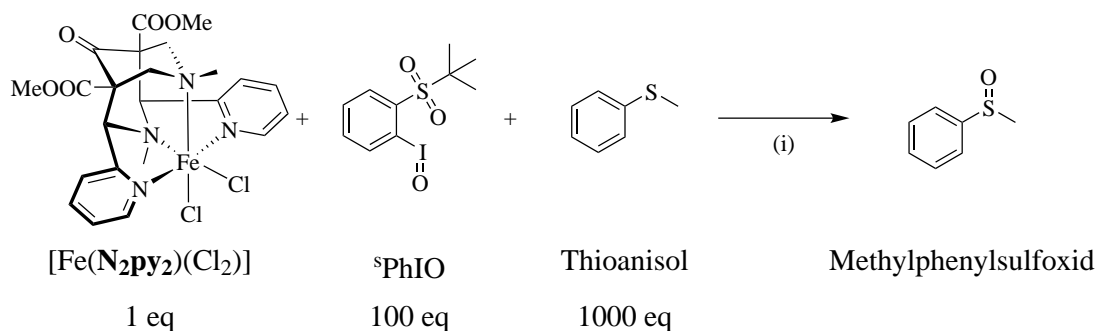
4.1.1. Sulfoxidierung von Thioanisol

Im Folgenden wurde die Sauerstoffatom-Übertragung auf ein organisches Substrat untersucht. Dazu wurde Thioanisol als Substrat eingesetzt, da damit der Transfer bereits unter Verwendung des Acetonitril-Derivats des N_2py_2 -Komplexes erfolgreich durchgeführt wurde^[116] und es sich um eines der Standardsubstrate für die Untersuchung der Sauerstoffatom-Transfer-Fähigkeiten von Modellkomplexen handelt.^[56,66,80] Bei den hier durchgeführten Experimenten sollten neben der Überprüfung, ob der Sauerstoffatom-Transfer vom Komplex auf das Substrat stattfindet, weitere Aspekte wie Ionenstärke, Reaktionsdauer und Einfluss des Oxidationsmittels auf die erzielten Ausbeuten untersucht werden.

Die Herstellung des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl}_2)]$ -Komplexes erfolgte nach literaturbekannter Vorschrift.^[61] Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden ähnliche Reaktionsbedingungen gewählt wie in der Literatur beschrieben.^[116] Dabei wurden 100 eq Oxidationsmittel und 1000 eq Thioanisol eingesetzt (siehe Schema 4.1). Die Reaktionen wurden bei Jaccob *et al.*^[116] in Aceton unter Argon oder in MeCN unter Luft durchgeführt. In dem hier untersuchten System

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

wurde MeCN als Lösungsmittel verwendet und unter Schutzatmosphäre gearbeitet. Die anschließende Quantifizierung des oxidierten Produkts Methylphenylsulfoxid (MPSO) erfolgte mittels Gaschromatographie (GC) (die genaue Methodik wird in Kapitel 8.1.2 beschrieben, die Auflistung der Experimente ist in Anhang B dargestellt).



Schema 4.1: Reaktionsschema der Sulfoxidierungsexperimente. Die Fe-Komplexkonzentration beträgt 1 mM. (i) MeCN, NBu_4PF_6 (100 mM), Argon, rt, 1h.

Die ersten Experimente wurden mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ als Oxidationsmittel durchgeführt. Mit diesen Messungen konnte bestätigt werden, dass Thioanisol zu MPSO oxidiert wird und somit die Sauerstoffübertragung erfolgreich ist. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn der oben erwähnte große Überschuss an Oxidationsmittel eingesetzt wurde. Bei Verwendung einer stöchiometrischen Menge an Oxidationsmittel konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Um auszuschließen, dass dies eine Folge des verwendeten $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ist, wurde im Folgenden ${}^s\text{PhIO}$ eingesetzt (siehe Schema 4.1). Mit diesem Oxidationsmittel wurden durch Zugabe von NBu_4PF_6 zunächst Experimente bei konstanter Ionenstärke durchgeführt. Um den Einfluss der Ionenstärke auf den Sauerstoffatomtransfer zu untersuchen, wurden anschließend weitere Experimente ohne die Zugabe von NBu_4PF_6 bei variabler Ionenkonzentration durchgeführt. Die Ergebnisse der einzelnen Reaktionen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es wurden ebenfalls die entsprechenden blind-Experimente ohne Eisenkomplex durchgeführt, bei denen keine signifikante Produktbildung zu beobachten war (vgl. Anhang B). Die Ausbeuten wurden nach 1 h und nach 24 h bestimmt. Dabei sind die Ausbeuten jeweils auf die eingesetzte Menge an Eisenkomplex berechnet. Aus den Resultaten ist zu erkennen, dass die Reaktion bei konstanter Ionenstärke mit einer Ausbeute von 461 % schneller abläuft als bei Reaktionen ohne zugesetztem Salz, bei dem eine Ausbeute von 244 % erreicht wurde. Des Weiteren ist auffällig, dass mit konstanter Ionenstärke die Ausbeute nach 24 h im Vergleich zu der gemessenen Ausbeute nach 1 h wieder abgenommen hat. Dies ist dadurch zu erklären, dass das gebildete MPSO durch eine weitere Oxidationsreaktion zum Sulfon oxidiert werden kann. Die zweite Oxidation ist dabei um den Faktor 400 langsamer als die erste ablaufende Oxidation zum Sulfoxid.^[120] Dies wurde durch GC-MS-Messungen (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung) bestätigt, bei der gezeigt werden konnte, dass sich zweifach oxidiertes Produkt gebildet hat. Da keine Kalibration der GC auf das Sulfon durchgeführt

Tabelle 4.1: Erzielte MPSO-Ausbeuten der verschiedenen Sulfoxidierungsexperimente mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ - bzw. $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ -Komplex (1 mM) mit und ohne konstanter Ionenstärke (100 eq NBu_4PF_6 , 100 eq $^s\text{PhIO}$, 1000 eq Thioanisol) nach 1 h und 24 h bei rt in MeCN. Die Ausbeuten sind auf die eingesetzte Eisenkomplex-Menge referenziert.

MPSO [%]	1 h	24 h	1 h	24 h
	-	-	NBu_4PF_6	NBu_4PF_6
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$	244.2 ± 46.2	318.9 ± 73.8	460.7 ± 42.4	247.3 ± 85.2
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$		133.0 ± 50.2		

wurde, kann diese Bildung nicht quantifiziert werden. Im Gegensatz dazu steigt die Ausbeute bei der Reaktion ohne Leitsalz von 1 h zu 24 h an. Hier ist nicht nur die Oxidation zum MPSO langsamer, sondern ebenso die Oxidation zum Sulfon, sodass dieses nur in Spuren in der GC-MS detektiert werden konnte. Das bei dieser Reaktion eingesetzte Leitsalz erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Ob die Reaktion durch einen direkten Einfluss auf die Elektronenübertragung oder nur durch Diffusionskontrolle beschleunigt wird, kann anhand der durchgeführten Messungen nicht beurteilt werden. Unter beiden Bedingungen findet beim Einsetzen einer stöchiometrischen Menge an Oxidationsmittel keine Umsetzung des Thioanisols statt.

Zusätzlich zu den Experimenten mit dem $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex wurde zudem ein Sulfoxidierungsexperiment mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ in MeCN durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zu finden. Im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ wurde dabei eine um 50 % verringerte Ausbeute beobachtet. Es wird vermutet, dass die deutlich höhere Stabilität des MeCN-Komplexes (Halbwertszeit ca. 20 min in MeCN bei -35°C) zu einer deutlich geringeren Reaktivität im Vergleich zum Chlorido-Analogon führt.^[117]

Da bei der stöchiometrischen Reaktion keine Produktbildung zu beobachten war, wurde die Sulfoxidierung erneut mit 10 bzw. 50 Äquivalenten an Oxidationsmittel untersucht. Die Ergebnisse (vgl. Tabelle 4.2 und Abbildung 4.4) zeigen, dass die Ausbeute mit der Menge an eingesetztem Oxidationsmittel zunimmt. Um auszuschließen, dass diese Ergebnisse durch die geringe Löslichkeit des eingesetzten $^s\text{PhIO}$ in MeCN resultieren, wurden zusätzlich noch Experimente mit mCPBA als Oxidationsmittel durchgeführt. Auch hier wurde die stöchiometrische Reaktion mit 1000 eq Substrat umgesetzt, es konnte jedoch ebenfalls kein oxidiertes Produkt beobachtet werden.

Hochvalente Eisen-Bispidin-Komplexe weisen eine gewisse Instabilität auf, wodurch eine teilweise Dekomplexierung des Eisenzentrums nicht ausgeschlossen werden kann. Ergebnisse von S. Krieg zeigen, dass auch Eisen-Salze wie FeCl_2 in der Lage sind Substrate zu halogenieren.^[117] Um auszuschließen, dass die beobachteten positiven Resultate der Oxidation nicht durch

Tabelle 4.2: Ausbeuten von MPSO mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex nach 24 h und FeCl_2 nach 1 h mit verschiedenen Äquivalenten $^s\text{PhIO}$. Die Ausbeuten wurden in Bezug zur eingesetzten Eisenmenge berechnet.

MPSO [%]	10 eq	50 eq	100 eq
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ 24 h	17.0 ± 6.2	114.3 ± 34.2	318.9 ± 73.8
FeCl_2 1 h	7.3 ± 2.8	80.7 ± 10.0	119.7 ± 2.9

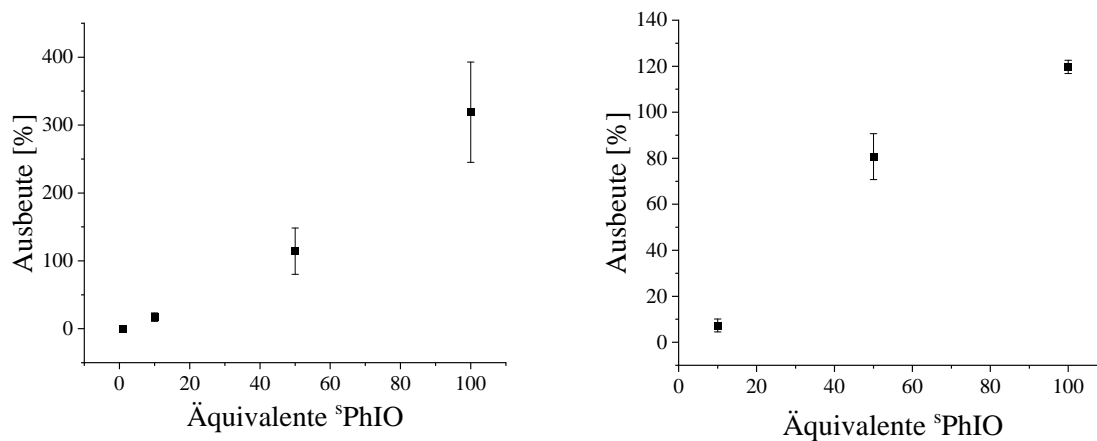


Abbildung 4.4: Graphische Auftragung der in Tabelle 4.2 dargestellten Ergebnisse. Links: $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$, Rechts: FeCl_2 .

dekomplexiertes, freies Eisen entsteht, wurden ebenfalls Experimente mit FeCl_2 durchgeführt. Die Resultate dieser Experimente sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Experimente wurden ebenfalls mit verschiedenen Mengen an Oxidationsmittel durchgeführt. Auch hier ist zu erkennen, dass die Umsetzung mit zunehmender Konzentration des Oxidationsmittels zunimmt (vgl. Abbildung 4.4). Jedoch werden geringere Ausbeuten erreicht als mit dem Bispidin-Eisen-Komplex. Die Ausbeute ist mit 100 eq an Oxidationsmittel nach 1 h mit 120 % in etwa halb so groß wie bei der Verwendung des Bispidin-Komplexes. Bei diesem wird eine Ausbeute von 244 % nach 1 h erhalten. Somit ist abschließend festzuhalten, dass auch FeCl_2 in der Lage ist Thioanisol mit $^{\text{s}}\text{PhIO}$ zu oxidieren, der Bispidin-Komplex dabei aber effizienter ist.

4.1.2. Massenspektrometrische Untersuchungen der Zerfallsprozesse

Um die ablaufenden Prozesse bei der Verwendung von stöchiometrischen Mengen an $^{\text{s}}\text{PhIO}$ zu ermitteln, wurden massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Mengen an $^{\text{s}}\text{PhIO}$ mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex zur Reaktion gebracht. Da die Analyse mittels *high resolution* ESI-MS stattfinden sollte, wurde mit Konzentrationen von 10^{-5} M gearbeitet. Sowohl auf Leitsalz als auch auf Substrat musste verzichtet werden, um den Detektor nicht zu überladen. Die genaue experimentelle Prozedur ist in Abschnitt 8.1.2 beschrieben. Die Reaktionszeit von 1 h sowie Lösungsmittel und Reaktionstemperatur wurden beibehalten.

Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass abhängig von der eingesetzten Menge an Oxidationsmittel drei verschiedene Spezies mit jeweils unterschiedlichen Intensitäten gebildet werden. Bei einer niedrigen Konzentration an Oxidationsmittel (0.55 eq) ist zu erkennen, dass der eingesetzte Eisen(II)-Komplex die Hauptspezies in der Reaktionslösung ist. Diesem ist das Signal mit einem m/z -Verhältnis von 529.0938 zuzuordnen. Wird die Konzentration des Oxidationsmittels weiter auf 1.5 eq erhöht, wird die Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 537.0914 zur Hauptspezies. Anhand des Abstands der Signale des Isotopenmusters ist zu erkennen, dass es sich hierbei um eine zweifach positiv geladene Spezies handelt. Auf Grund dessen konnte diesem Signal ein zweikerniger Komplex zugeordnet werden, der über eine μ -Oxido-Brücke verknüpft ist. Die postulierte Strukturformel ist ebenfalls in Abbildung 4.5 zu sehen. Simulationen des Isotopenmusters bestätigen die Summenformel der postulierten Spezies (vgl. Anhang A). Die Bildung dieser Spezies kann dadurch erklärt werden, dass ein gebildeter Eisen(IV)-Oxido-Komplex mit einem noch nicht oxidiertem Eisen(II)-Komplex reagiert. Dieser Prozess findet vor allem bei niedrigen Konzentrationen des Oxidationsmittel statt, weshalb die Konzentration der Spezies im weiteren Verlauf der Spektren mit zunehmender Oxidationsmittelkonzentration abnimmt. Zusammen mit den erfolgreich durchgeführten Sulfoxidierungsexperimenten, bei

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

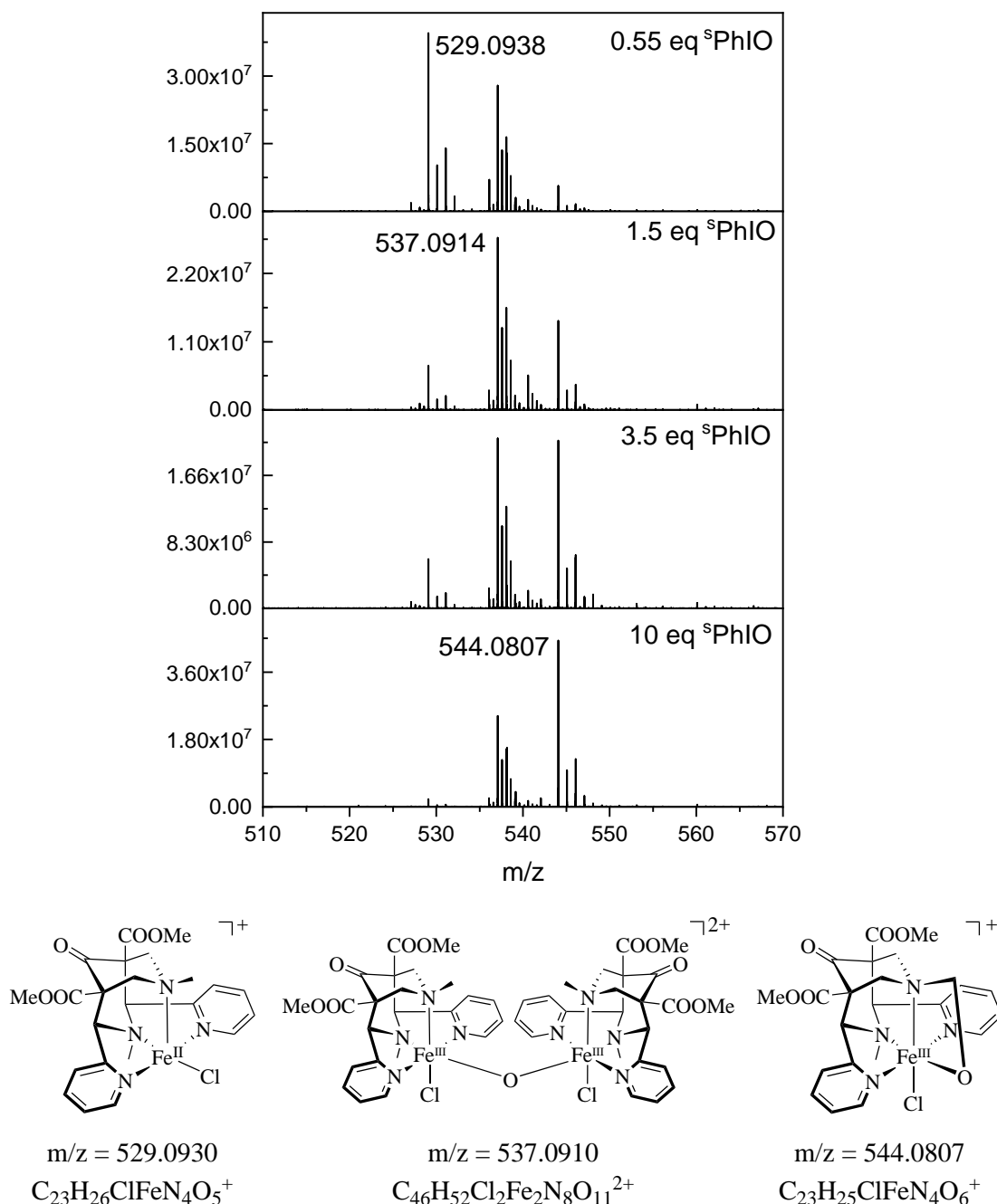


Abbildung 4.5: Oben: Massenspektrometrische Untersuchung des Oxidationsverhalten von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ ($[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2] = 10^{-5}$ mM, MeCN, rt). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt. Äquivalent-Angaben beziehen sich auf die zugegebene Menge an ${}^s\text{PhIO}$. Unten: Strukturformeln der beobachteten Spezies mit Summenformel und Massenangabe.

denen eine Sauerstoffgruppe übertragen wurde, weisen diese beiden Experimente ebenfalls auf eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies als aktive Spezies hin.

Wird nun die Konzentration an Oxidationsmittel im ESI-Experiment weiter auf 3.5 eq bzw. 10 eq erhöht, wird eine dritte Spezies mit einem m/z-Verhältnis von 544.0807 zur Hauptspezies. Diese Spezies ist wiederum einfach positiv geladen und unterscheidet sich von der vermuteten aktiven Eisen(IV)-Oxido-Spezies um eine Massendifferenz von 1. Auf Grund dessen wird eine Summenformel für dieses m/z-Verhältnis von der Eisen(IV)-Oxido-Spezies minus eines Wasserstoffatoms postuliert. Die Simulation des Isotopenmusters bestätigt die Summenformel. Der Vergleich mit einer Veröffentlichung von Que *et al.*^[81] lässt die Vermutung zu, dass es sich bei der hier beobachteten Spezies um eine zyklische Verbindung handelt, bei der die Oxido-Gruppe den eigenen Liganden angreift. Obwohl die dabei gebildete Spezies, die formal einen Vierring besitzt, relativ instabil erscheint, hat diese eine solch lange Lebensdauer, dass sie mittels ESI-MS-Messungen nachgewiesen und weiter untersucht werden kann (siehe Abbildung 4.5). Im folgenden wird die Spezies mit z4 gekennzeichnet ($[\text{FeO}^{\text{z4}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$). DFT-Rechnungen von Jaccob *et al.*¹ zeigen, dass die Fe-N⁷-Bindung elongiert wird bis hin zum Bindungsbruch und somit die Spannung im System verringert, was die Stabilität der Spezies erklärt.

Um für den zuvor postulierten Ligandenangriff der Oxido-Spezies experimentelle Hinweise zu erlangen, wurden mit dieser Spezies weitere Tandem-MS-Messungen durchgeführt. Auf Grund des gespannten Vierrings sollte eine Fragmentierung bei Anlegen von vergleichsweise niedrigen Spannungen erfolgen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Dabei wurde die Spezies mit einem m/z-Verhältnis von 544.0806 in der Quadrupol-Einheit des Messinstruments isoliert und anschließend durch Anlegen verschiedener Spannungen beschleunigt und mit dem Kollisionsgas zur Fragmentierung gebracht. In Abbildung 4.6 ist zu erkennen, dass im isolierten Spektrum nur die gewünschte Mutterspezies zu sehen ist. Diese bildet dann beim Anlegen verschiedener Beschleunigungsspannungen eine Tochterspezies mit einem m/z-Verhältnis von 514.0701. Die Differenz entspricht dem Verlust von Formaldehyd. Dabei steigt wie erwartet das Verhältnis von Tochterspezies zu Mutterspezies mit steigender Spannung an. Der daraufhin entstehende Eisenkomplex ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die durchgeführte Messung bestätigt die Abstraktion eines H-Atoms der Oxido-Gruppe an einer Methylgruppe und Bildung eines Vierrings. Die so gebildete Spezies kann dann unter Zuführung von Energie Formaldehyd verlieren.

Auf Grund der gesammelten Daten der Tandem-Massenspektren und der beobachteten Formaldehydabspaltung, sowie der bereits in der Literatur beschriebenen Zerfallsmechanismen von Eisen(IV)-Oxido-Komplexen wurde der in Schema 4.2 dargestellte Mechanismus zur

¹unveröffentlichte Forschungsergebnisse

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

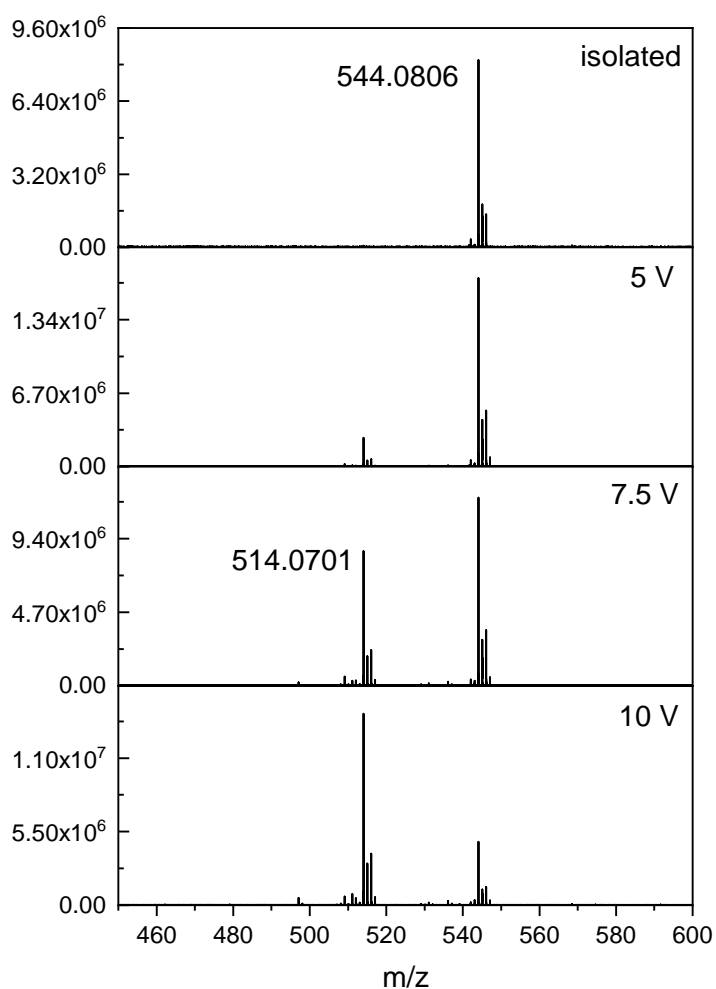
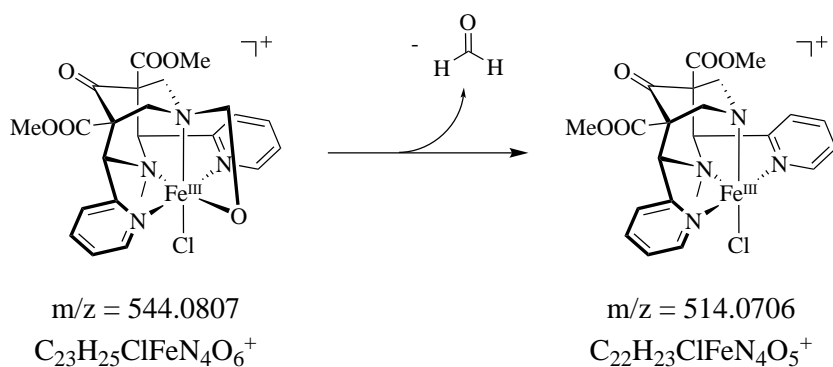
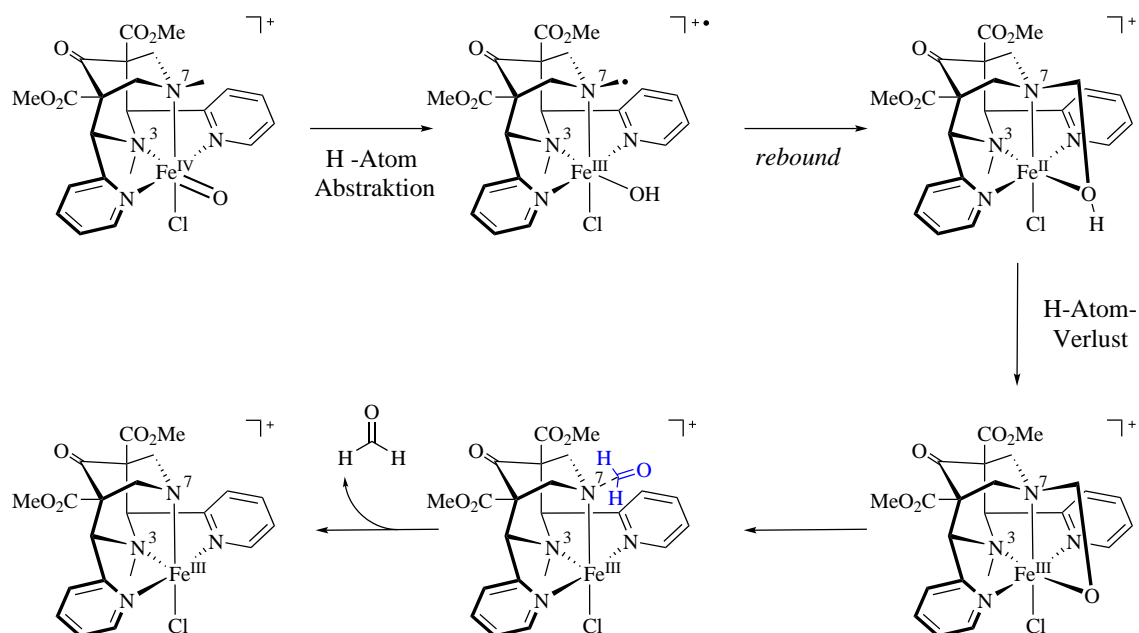


Abbildung 4.6: *Oben:* Vermutete zyklische Spezies und anschließende Formaldehyd-
 abspaltung von dieser formt Spezies mit Massenverhältnis von $m/z=514.0706$. *Unten:*
 Tandem-massenspektrometrisches Experiment von $[\text{FeO}^{\text{z4}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ ($[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2] =$
 10^{-5} mM, MeCN, rt, 3.5 eq sPhIO). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit
 durchgeführt.



Schema 4.2: Postulierter Mechanismus auf Grundlage der beobachteten Spezies in den Tandem-MS-Messungen, der zur Formaldehyd-Abspaltung führen.

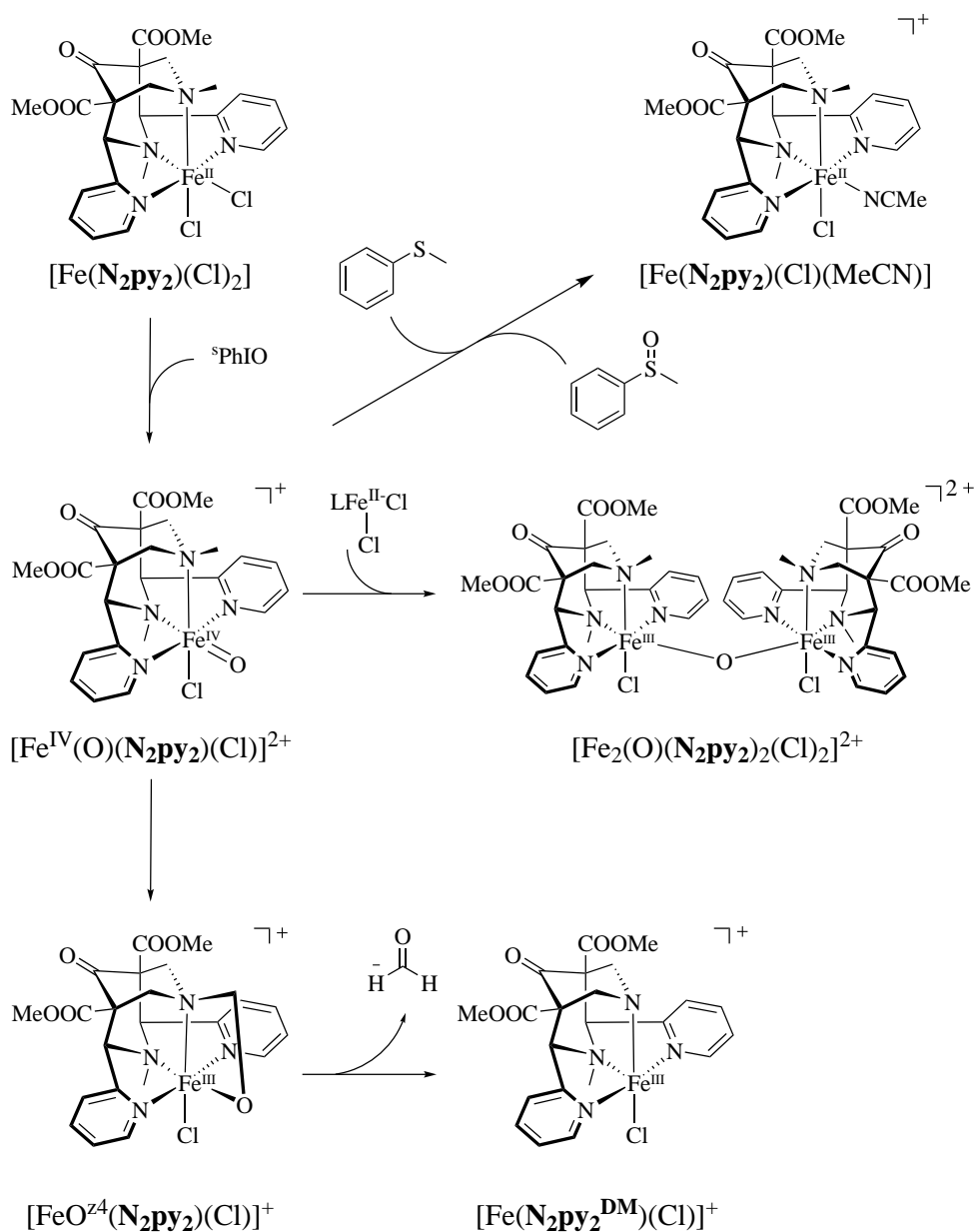
Formaldehyd-Abspaltung postuliert.^[36,80,81] Nach erfolgreicher Oxidation zur Eisen(IV)-Oxido-Spezies wird durch eine H-Atom Abstraktion ein Methyl-Radikal an N^7 erzeugt. Durch einen *rebound* der Hydroxy-Gruppe wird eine zyklische Spezies gebildet, die nach Verlust eines H-Atoms den in der Massenspektren beobachtbaren zyklischen (z4) $\text{FeO}^{\text{z4}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})^+$ -Komplex bildet. Von diesem wird dann Formaldehyd abgespalten. Jaccob *et al.*² haben mittels DFT-Rechnungen berechnet, dass hierbei der Bindungsbruch zwischen Eisen-Zentrum und dem koordinierenden Sauerstoffatom stattfindet, und die Formaldehyd-Gruppe an N^7 gebunden ist, bevor diese abgespalten wird.

Basierend auf den durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen konnten abschließend für $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ die in Schema 4.3 dargestellten Zerfallswege nachgewiesen werden. Als erstes wird durch Oxidation des Eisen(II)-Komplexes der Eisen-(IV)-Oxido-Komplex gebildet. Dieser kann nun entweder ein Substrat oxidieren oder je nach Konzentration des Oxidationsmittels und verbleibendem Eisen(II)-Komplex auf zwei verschiedenen Wegen zerfallen. Bei geringer Oxidationsmittelkonzentration bildet sich die zweikernige Spezies, oder es kommt bei hoher Konzentration des Oxidationsmittels zum selbst-induzierten Zerfallsprozess des Liganden, bei dem Formaldehyd freigesetzt wird.

Anhand der auftretenden Eisen(III)-Spezies kann nun auch das am Anfang des Kapitels erwähnte Verhalten im UV/Vis-NIR-Spektrum bei rt erklärt werden. Durch einen schnellen Zerfall der Eisen(IV)-Spezies kann diese bei dieser Temperatur nicht beobachtet werden.

²unveröffentlichte Forschungsergebnisse

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen



Schema 4.3: Bildung und Zerfallswege der $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ -Spezies resultierend aus den durchgeführten massenspektrometrischen Experimenten.

Die entstehenden Zerfallsprodukte besitzen Absorptionsbanden im *charge transfer* Bereich, wodurch für Eisenkomplexe in der Oxidationsstufe +III keine weiteren Banden beobachtbar sind. Ebenfalls der Nachweis von Eisen(III)-Spezies in Mößbauer- und ESR-Proben ist auf diese Zerfallsmechanismen zurückzuführen.

4.2. Untersuchungen zum $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ -Komplex

Um Aufzuklären, ob die zuvor beobachteten Zerfallsmechanismen spezifisch für die $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ -Spezies sind oder auch für andere Bispidin-Komplexe zutreffen, wurde auch das Acetonitril-Derivat $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ hinsichtlich dessen Zerfallsprodukte nach erfolgter Oxidation untersucht. Dabei wurden ebenfalls ESI-MS-Messungen mit verschiedenen Mengen an Oxidationsmittel unter den gleichen Bedingungen wie für das Chlorido-Derivat durchgeführt (siehe Abbildung 4.7).

Im Rahmen dieser Experimente zeigte sich, dass bei geringen Konzentrationen (0.55 eq) an Oxidationsmittel drei Hauptspezies gebildet werden. Bei einem m/z -Verhältnis von 529.0938 ist analog zu den zuvor präsentierten Experimenten die $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ -Spezies zu erkennen. Der eingesetzte Eisen(II)-Komplex mit nicht koordinierenden Gegenionen liegt zunächst als zweifach positiv geladene Spezies vor. Da in der ESI-MS-Apparatur jedoch immer Spuren von Ionen aus den vorausgegangenen Messungen vorhanden sind, können diese an den Komplex koordinieren, um somit die Ladungsdichte am Komplex zu verringern und eine einfach positiv geladene Spezies zu bilden. Gleiches wird auch mit Methanolat beobachtet, welches sich aus dem häufig für ESI-MS Messungen eingesetzten Lösungsmittel Methanol bildet. Der entsprechende Komplex hat ein m/z -Verhältnis von 556.1620. Jedoch ist hier festzuhalten, dass es sich nicht wie zuvor beim Chlorido-Komplex um eine Eisen(II)-Spezies handelt, sondern um ein Abbauprodukt der Eisen(IV)-Oxido-Spezies. Da zwei Methanolat-Ionen koordinieren, besitzt das Eisen-Zentrum eine Ladung von $+3$. Es muss also eine Reaktion stattgefunden haben, auf Grund derer sich die Ladung verändert hat.

Eine weitere Spezies, die beobachtet wird, besitzt ein m/z -Verhältnis von 536.1227 und kann einer $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{CN})]^+$ -Spezies zugeordnet werden. Dies kann analog zum Chlorid-Ion aus der ESI-MS Apparatur stammen oder von dem verwendeten Lösungsmittel MeCN, in welchem durchaus auch CN^- -Ionen vorliegen können.

Allgemein werden in diesem Spektrum sehr viele Signale beobachtet. Das liegt unter anderem daran, dass auch die Chlorido-Spezies wiederum Zerfallsprodukte bildet und somit mit mehreren Signalen beiträgt. Deswegen konnten nicht alle schwachen Signale zugeordnet werden. Signale ohne Eisen-Isotopenmuster wurden ebenfalls nicht berücksichtigt.

Im Gegensatz zum Chlorido-Derivat konnte keine Bildung einer dinuklearen Spezies beobachtet werden. Dies bedeutet jedoch nicht, dass diese nicht gebildet wird. Aufgrund der nicht koordinierenden Triflat-Gegenionen hätte eine hypothetische dinukleare Spezies eine Gesamtladung von $+4$. Eine solche Spezies mit einer Ladung von $+4$ kann normalerweise erst ab molaren Massen über ca. 2000 m/z im ESI-MS-Messaufbau beobachtet werden. Ausnahmen bilden Verbindungen, welche besonders viele Stellen zur Protonierung besitzen und die Messbedingungen entsprechend angepasst wurden (pH, Flussrate etc.).^[46,121] Des Weiteren würde eine vierfach positive Ladung in einem Molekül mit solch geringer Masse zu

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

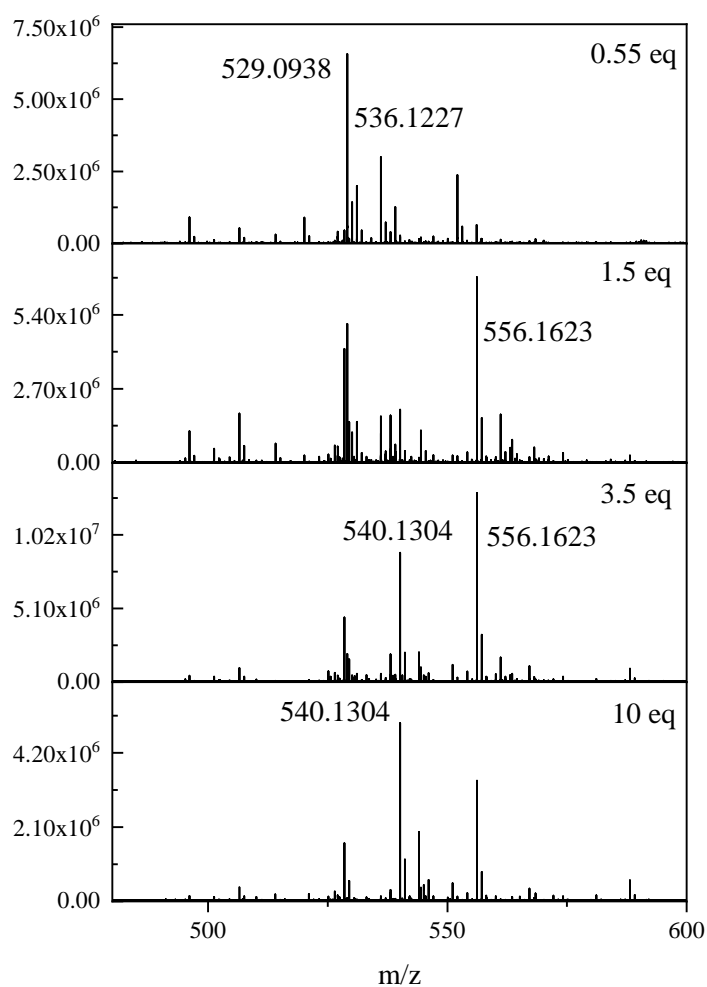
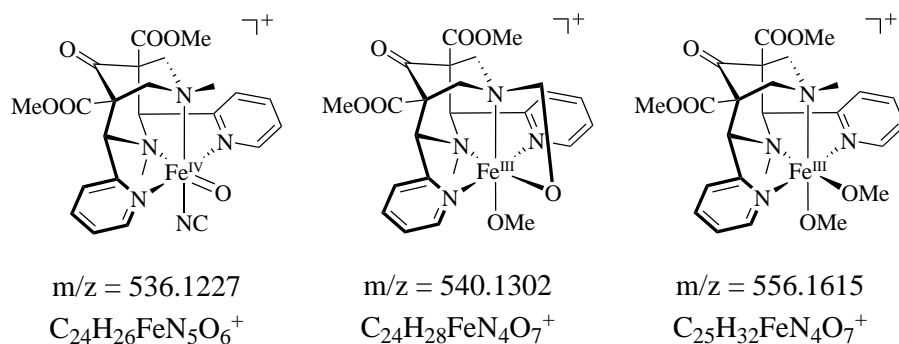


Abbildung 4.7: *Oben:* Beobachtete Hauptspezies in den Massenspektren bei verschiedenen Mengen an Oxidationsmittel ^sPhIO. *Unten:* Massenspektrometrische Untersuchung des [Fe(N₂py₂)(MeCN)₂]²⁺-Komplexes in Abhängigkeit der Oxidationsmittelkonzentration von ^sPhIO ([Fe(N₂py₂)(MeCN)₂] = 10⁻⁵ mM, MeCN, rt). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

einem Ladungsreduzierungsprozess führen. Dieser kann z.B. durch die Deprotonierung eines protischen Lösungsmittels wie Methanol und anschließender Koordination des entstehenden Methanolat-Ions stattfinden. Auf Grund dessen könnte die in dem Spektrum beobachtete Eisen(III)-Spezies ($m/z = 556.1620$), welches die Hauptspezies bei den verwendeten 1.5 eq an 5PhIO ist, ein mögliches Abbauprodukt der dinuklearen Spezies in Folge eines Ladungsreduzierungsprozesses sein. Hier koordinieren, neben dem N_2py_2 -Liganden, zwei Methanolat-Anionen an ein dreifach positiv geladenes Eisenzentrum. In vorangegangenen vergleichbaren Messungen von S. Wunderlich wurde dagegen bei der Oxidation des Triflat-Komplexes eine dinukleare Eisenspezies beobachtet.^[113] Jedoch wurde dort im Gegensatz zu den hier durchgeführten Experimenten $PhIOAc_2$ als Oxidationsmittel verwendet. Diese Beobachtung kann ebenfalls durch eine stattfindende Ladungsreduktion erklärt werden. Die Koordination der durch das Oxidationsmittel freigesetzten Acetat-Ionen an den Komplex führt zu einer Reduktion der Ladung auf $+2$, wodurch der Komplex stabilisiert vorliegt.

Obwohl bei der Oxidation des $[Fe(N_2py_2)(MeCN)_2]^{2+}$ -Komplexes mit 5PhIO keine dinukleare Spezies beobachtet werden konnte, konnte die zyklische Spezies für hohe Konzentrationen an Oxidationsmittel (10 eq) als Hauptspezies mit einem m/z -Verhältnis von 540.1304 nachgewiesen werden. Auch an diese Spezies koordiniert, wie bereits bei der zuvor diskutierten Eisen(III)-Spezies, ein Methanolat-Anion.

Anschließend wurden erneut Tandem-MS-Experimente mit der isolierten zyklischen Spezies $[FeO^{Z4}(N_2py_2)(OMe)]^+$ durchgeführt. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Auch hier konnte die erwartete Formaldehydabspaltung bei einer Beschleunigungsspannung von 5 V beobachtet werden. Wurde die Spannung weiter erhöht, wurde eine weitere Abnahme der Konzentration der Mutterspezies, wie auch beim Chlorido-Derivat, beobachtet. Bei Erhöhung der Spannung auf 7.5 V wurde der Chlorido-Komplex der Eisen(II)-Spezies detektiert. Dies kann wieder durch Spuren von Chlorid-Ionen im Messinstrument erklärt werden. Bei weiterer Erhöhung der Spannung auf 10 V ist die Bildung einer weiteren Tochterpezies bei einem m/z -Verhältnis von 512.0990 zu erkennen. Dieser kann die Summenformel $C_{22}H_{24}FeN_4O_7^+$ zugeordnet werden. Aus der Differenz der Massen von Mutterspezies und Tochterpezies ist zu erkennen, dass ein Verlust von einer Masse von 28.0313 stattgefunden hat. Die Massendifferenz ist um zwei geringer als bei dem Verlust von Formaldehyd und entspricht einer Summenformel von C_2H_4 . Welche Struktur der Summenformel zugeordnet werden kann, konnte nicht abschließend ermittelt werden. Mögliche Strukturen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Da der Angriff an N^3 jedoch als sehr unwahrscheinlich ausgeschlossen werden kann (vgl. Kapitel 4.3), ist die in der Mitte abgebildete Struktur wahrscheinlicher. Diese zeigt eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies, jedoch ist auch hier nicht klar, wie diese entsteht. Es könnte die Methyl-Gruppe des koordinierenden Methanolat-Ions abgespalten werden. Für die Spaltung einer C-O-Bindung wird viel Energie benötigt, weswegen die Struktur erst bei hohen Beschleunigungsspannungen auftritt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Struktur der Spezies nicht den hier abgebildeten Strukturen entspricht.

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

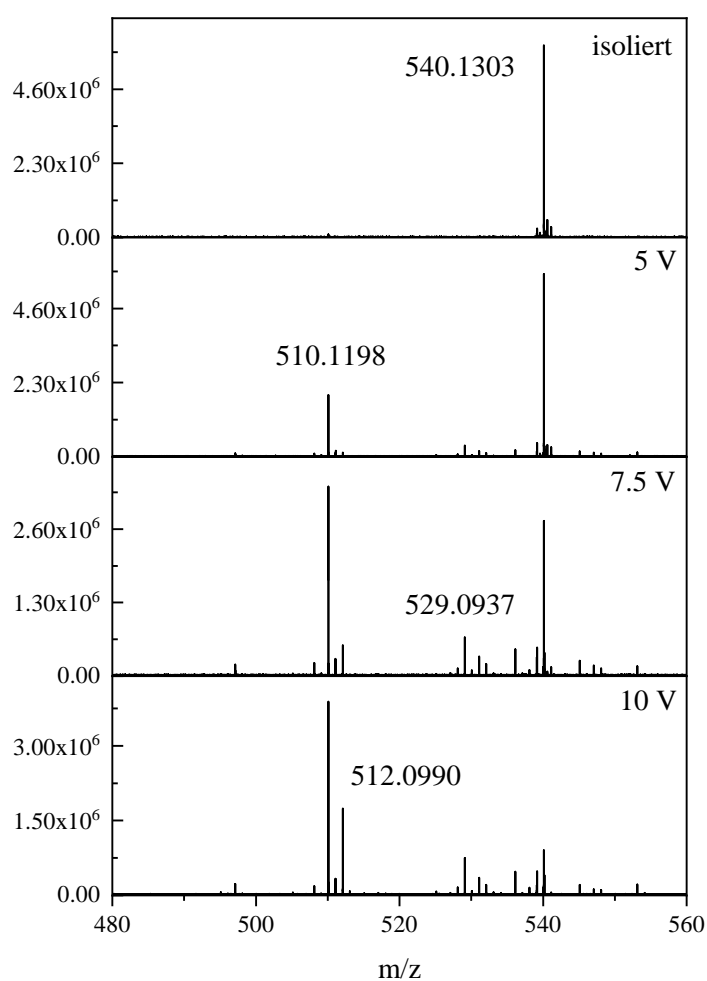
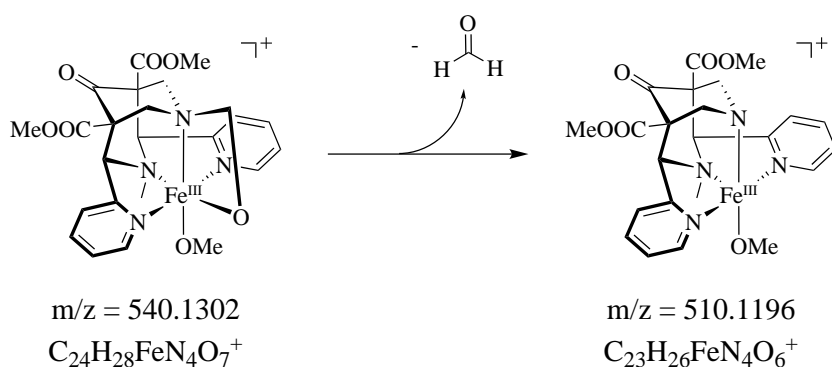


Abbildung 4.8: *Oben:* Zyklische Spezies $[\text{FeO}^{\text{z4}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{OMe})]^+$: Anschließende Formaldehydabspaltung formt die $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2^{\text{DM}})(\text{OMe})]^+$ -Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 510.1198. *Unten:* Tandem-massenspektrometrisches Experiment von $[\text{FeO}^{\text{z4}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{OMe})]^+$ mit einem m/z von 540.1303 bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen ($[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2] = 10^{-5}$ mM, MeCN, rt, 3.5 eq sPhIO). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

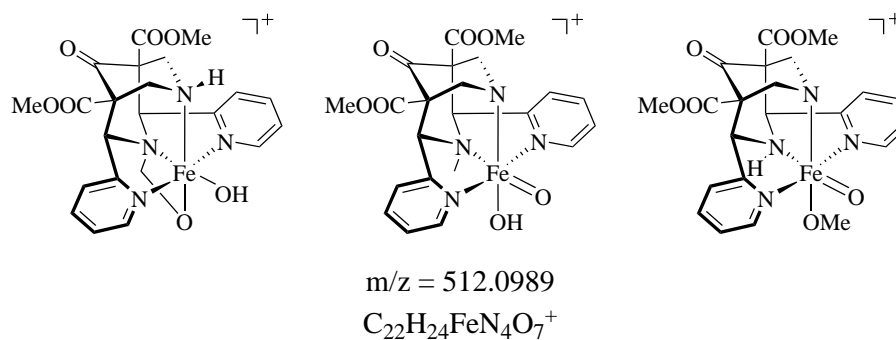


Abbildung 4.9: Mögliche Strukturen der beobachteten Spezies in der HR-ESI-MS Analyse mit einem m/z -Verhältnis von 512.0989.

Abschließend kann gesagt werden, dass unter Verwendung des Oxidationsmittel sPhIO mit $[Fe(N_2py_2)(MeCN)_2]^{2+}$ zwar keine dinukleare Spezies beobachtet werden konnte, jedoch konnte auch, wie beim analogen Chlorido-Komplex, die zyklische Spezies beobachtet werden. Auch diese unterliegt im Tandem-MS-Experiment der Formaldehyd-Abspaltung. Die für den Chlorido-Komplex beobachteten Zerfallsmechanismen gelten also auch für die $[Fe^{IV}(O)(N_2py_2)(MeCN)]^{2+}$ -Spezies. Dies zeigt, dass beide Komplexe die gleiche aktive Spezies besitzen. Zusätzlich ist bei der Verwendung des MeCN-Komplexes die Entstehung einer Spezies mit einem Verlust von C_2H_4 zu beobachten. Die Struktur der entstehenden Verbindung, bzw. der Fragmentierungsmechanismus der Mutterspezies muss noch aufgeklärt werden.

4.3. Ligandenmodifikation des N_2py_2 -Liganden für massenspektrometrische Experimente

Die Ergebnisse der letzten Unterkapitel weisen darauf hin, dass es sich auch beim Chlorido-Komplex um eine aktive Eisen(IV)-Oxido-Spezies handelt, da der gleiche Zerfallsmechanismus unter Formaldehyd-Abspaltung sowohl für das MeCN-, als auch für das Chlorido-Analogon beobachtet wurde. Wie zuvor beschrieben fand der Formaldehyd-Bildung durch den *rebound*-Angriff der Oxido-Gruppe statt. Jedoch konnte durch die massenspektrometrische Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden, welche der beiden Methylgruppen an N^3 bzw. N^7 bei diesem Mechanismus angegriffen wird. Da aus DFT-Rechnungen eine äquatoriale Koordination der Oxido-Gruppe als energetisch günstiger erhalten wird, kann vermutet werden, dass ein Angriff an der Methylgruppe an N^7 sterisch favorisiert wird.^[62,118] Des Weiteren wurde ebenfalls davon ausgegangen, dass es sich um einen intramolekularen Prozess handelt. Um die Formaldehyd-Abspaltung genauer zu untersuchen, wurde der Ligand N_2py_2 entweder an N^7 oder an N^3 durch Einbringen von Benzylresten modifiziert (vgl. Abbildung 4.10). Dadurch kann durch die beobachtbare Abspaltung von entweder Benzaldehyd oder Formaldehyd die angegriffene Gruppe unterschieden und damit die Position der Oxido-Gruppe experimentell

bestimmt werden. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass die Fragmentierung intermolekular abläuft, anstatt wie postuliert intramolekular. Durch das Entstehen eines 50/50-Gemischs aus Formaldehyd und Benzaldehyd könnte von einer intermolekularen Reaktion ausgegangen werden.

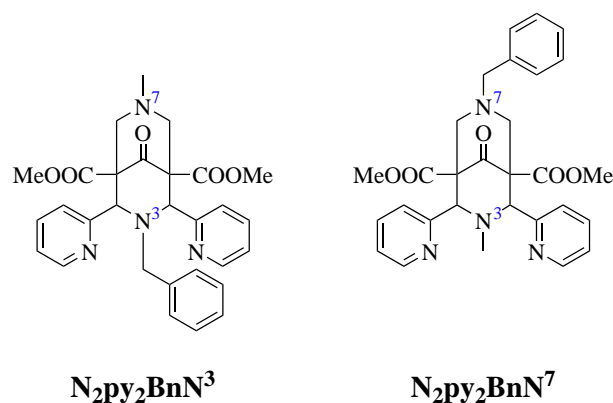


Abbildung 4.10: Strukturformeln der angestrebten Liganden mit jeweils einer Benzylgruppe an N^3 bzw. an N^7 .

Beide Liganden wurden nach literaturbekannten Synthesen hergestellt.^[122,123] Anschließend wurde die Komplexierung mit FeCl_2 vorgenommen. Die resultierenden Kristallstrukturen sind in Anhang E dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die bekannte Koordinationssphäre des N_2py_2 ausgebildet wird und die Benzylreste jeweils vom Eisen(II)-Zentrum wegorientiert sind, um die sterische Abstoßung zu minimieren.

Mit diesen zwei Komplexen wurden anschließend dieselben massenspektrometrische Untersuchungen wie mit den Komplexen zuvor unternommen. Dazu wurden als erstes jeweils ESI-MS-Spektren mit 3.5 eq an Oxidationsmittel aufgenommen, um die gebildeten Spezies zu analysieren und anschließend Tandem-MS-Messungen durchzuführen.

Als erstes wurde der $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2\text{BnN}^3)(\text{Cl})_2]$ -Komplex untersucht (ESI-Spektrum in Anhang A). Im Spektrum sind wie erwartet drei Eisen-Spezies zu erkennen. Zum einen der eingesetzte Eisen(II)-Komplex $m/z = 605.1249$ und die erwartete zyklische Spezies, bei der bereits die H-Abstraktion stattgefunden hat ($m/z = 620.1120$). Die zugehörige Struktur der Spezies ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die dritte Spezies bei einem m/z -Verhältnis von 616.1629 entspricht ebenfalls der zyklischen Spezies, jedoch liegt dabei anstelle des Chlorid-Gegenions ein koordinierendes Methanolat-Anion vor. Die Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 620.1120 wurde anschließend mittels Tandem-MS fragmentiert. Es ist zu erkennen, dass, nachdem der isolierten Spezies eine Energie von 5 V zugeführt wurde, eine erste Tochterspezies mit einem m/z -Verhältnis von 590.1022 auftritt (siehe Abbildung 4.11). Dies entspricht dem demethylierten Komplex, welcher nach erfolgreicher Formaldehyd-Abspaltung erhalten wird. Dabei muss auf Grund der Benzylgruppe an N^3 und der beobachteten Abspaltung von Formaldehyd ein intramolekularer Angriff an N^7 stattgefunden haben. Dies spricht dafür, dass

4.3. Ligandenmodifikation des N_2py_2 -Liganden für massenspektrometrische Experimente

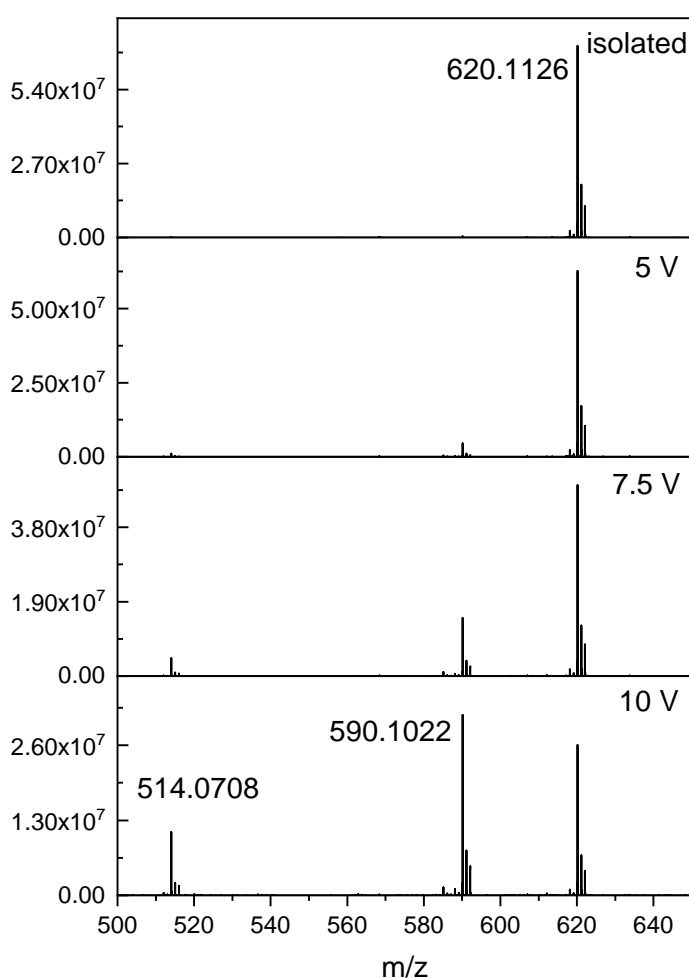
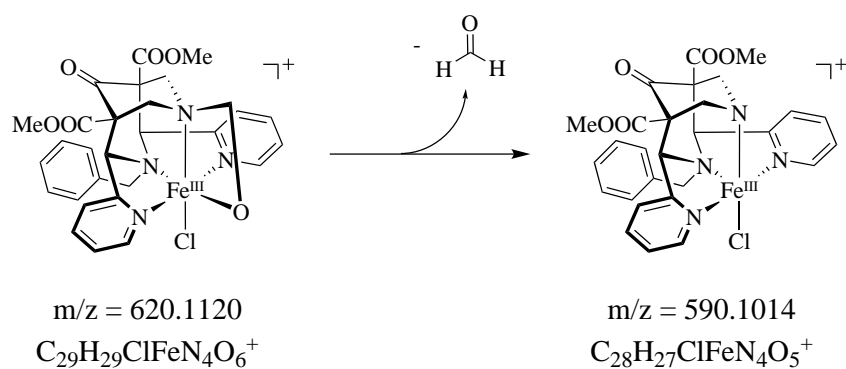


Abbildung 4.11: *Oben:* Zyklische Spezies des $[Fe(N_2py_2BnN^3)(Cl)_2]$ -Komplexes nach erfolgter Oxidation und H-Abstraktion. Anschließende Formaldehydabspaltung führt zur demethylierten Spezies $Fe(N_2py_2BnN^{3DM})(Cl)^+$ mit einem m/z -Verhältnis von 590.1014. *Unten:* Tandem-MS-Spektren des $[FeO^{z4}(N_2py_2BnN^3)(Cl)]^+$ -Komplexes mit m/z -Verhältnis von 620.1120 ($[Fe(N_2py_2BnN^3)(Cl)_2] = 10^{-5}$ mM, 3.5 eq sPhIO , MeCN, rt). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

die Oxido-Gruppe, wie von DFT-Rechnungen vorhergesagt, *trans*-N³ koordiniert. Wurde die Energie weiter erhöht, entsteht eine zweite Tochterspezies mit einem m/z-Verhältnis von 514.0708, was der Mutterspezies minus der Masse von Benzaldehyd entspricht. Dies könnte das Ergebnis zweier verschiedener Triebkräfte sein. Zum einen ist die Oxido-Gruppe auf der äquatorialen Position besser stabilisiert. Zum anderen wird beim Angriff auf den Benzylrest an N³ das stabilere Radikal gebildet, da hier eine Delokalisation durch das aromatische System stattfinden kann. Da die Benzaldehyd-Abspaltung vor allem bei höheren Energien auftritt, reicht die zugeführte Energie dazu aus, dass die Oxido-Gruppe mit dem axial koordinierenden Liganden die Position tauscht um dann die H-Abstraktion an der Benzylgruppe durchzuführen. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass die Benzaldehyd-Abspaltung mehr Energie benötigt, weswegen erst bei einer höheren Energiezufuhr die Abspaltung beobachtbar ist. Des Weiteren könnte bei höherer Energie eine intermolekulare Reaktion stattfinden, die dann dazu führt, dass ein Gemisch aus beiden Produkten erhalten wird.

Anschließend wurde der an Position N⁷-benzylsubstituierte Eisen(II)-Komplex untersucht. Bei der Betrachtung des ESI-Spektrums (siehe Anhang A) fällt zunächst auf, dass bei Oxidation dieser Spezies mehr Produkte als beim N³-Analogon gebildet werden. Zum einen ist auch hier der Eisen(II)-Vorläufer zu finden, zum anderen die zyklische Spezies mit einem m/z-Verhältnis von 620.1120. Des Weiteren ist unter den normalen ESI-Bedingungen schon die Spezies, bei der bereits die Benzaldehyd-Abspaltung erfolgt ist, mit einem m/z-Verhältnis von 514.0708 zu detektieren. Das heißt, die Benzaldehyd-Abspaltung findet statt, ohne dass weitere Energie zugeführt werden muss. Interessanterweise ist außerdem eine doppelgeladene Spezies bei m/z-Verhältnis von 613.1227 zu beobachten. Diese lässt sich, wie beim **N₂py₂**-Chlorido-Komplex, einer μ -Oxido-verbrückten dinuklearen Spezies mit der Struktur $[(\text{Fe})_2(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2\text{BnN}^7)_2(\text{Cl}_2)]^{2+}$ zuordnen. Weitere Spezies sind zum einen mit einem m/z-Verhältnis von 585.1431 der zyklischen H-abstrahierten Verbindung ohne Chlorid-Gegenion zuzuordnen.

Im darauffolgenden Tandem-Experiment wurde die isomere Spezies mit einem m/z-Verhältnis von 620.1120 isoliert, welches in Abbildung 4.12 dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass bereits im isolierten Spektrum die Tochterspezies mit Benzaldehyd-Verlust (m/z = 514.0701) entsteht. Wie im ESI-Spektrum des **N₂py₂BnN⁷**-Komplexes zuvor findet also die Benzaldehyd-Abspaltung ohne zusätzliche Energiezufuhr statt. Dies entkräftigt die beim N³-Isomer aufgestellte Vermutung, dass die Benzaldehyd-Abspaltung mehr Energiezufuhr benötigt als die Formaldehyd-Abspaltung. Die beobachtete Benzaldehyd-Bildung beim N³-Isomer resultiert daher wahrscheinlich aus der Bildung des stabileren Radikals. Des Weiteren bestätigt die Messung des **N₂py₂BnN⁷**-Komplexes somit, dass vor allem der Rest an N⁷ angegriffen wird, und somit die Oxido-Gruppe *trans*-N³ positioniert ist. Wird nun auch hier die Kollisionsenergie schrittweise erhöht, ist zu beobachten, dass das Tochtersignal zunimmt. Da im reinen ESI-Spektrum schon die intramolekulare Fragmentierung zu beobachten ist, wurde vermutet, dass

4.3. Ligandenmodifikation des N_2py_2 -Liganden für massenspektrometrische Experimente

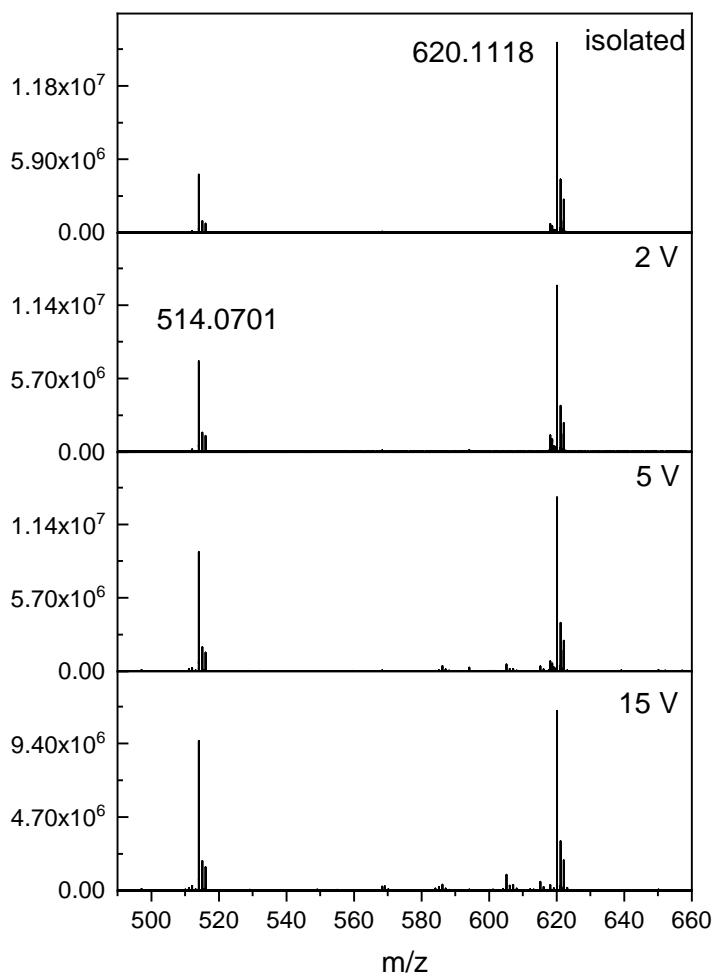
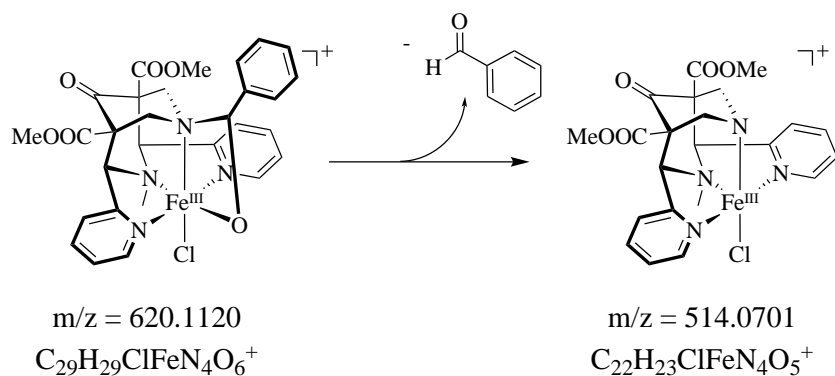


Abbildung 4.12: Oben: Abspaltung von Benzaldehyd von $FeO^{z4}(N_2py_2BnN^7)(Cl)]^+$. Unten: Tandem-MS-Spektren von der $FeO^{z4}(N_2py_2BnN^7)(Cl)]^+$ -Spezies mit m/z -Verhältnis von 620.1120 ($[Fe(N_2py_2BnN^7)(Cl)_2] = 10^{-5}$ mM, 3.5 eq 8PhIO , MeCN, rt). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

spätestens bei einer Kollisionsenergie von 10 V die Mutterspezies nicht mehr zu beobachten ist. Jedoch ist in Abbildung 4.12 zu erkennen, dass selbst bei 15 V kein 1:1-Verhältnis zwischen Mutter- und Tochterspezies vorliegt, und die Mutterspezies immer noch die dominante Spezies ist.

Daher wurden noch einmal die verschiedenen Angriffspunkte für eine mögliche H-Abstraktion betrachtet. Da der Komplex ein Fragment bildet, welches durch Energiezufuhr nicht zum Zerfall gebracht werden kann, muss durch H-Abstraktion an anderer Stelle eine stabile isomere Struktur zum bereits zuvor diskutierten zyklischen Komplex gebildet werden. Zum einen wäre die H-Abstraktion an der Methylgruppe an N³ möglich, dies sollte allerdings im Tandem-MS durch den Verlust der Formaldehydgruppe nachverfolgbar sein. Zum anderen ist eine Abstraktion am Phenylring denkbar. Das gebildete Phenylradikal sollte jedoch im Vergleich zum Benzylradikal, welches bei einer Abstraktion an der CH₂-Gruppe gebildet wird, sehr viel instabiler sein. Wahrscheinlicher ist es, dass die Abstraktion an der CH₂-Gruppe stattfindet, jedoch durch Delokalisation des Radikals die Rekombination mit der Sauerstoffgruppe am Benzolring stattfindet. Die dadurch entstehende Struktur ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Der ausgebildete sechsgliedrige Ring ist energetisch günstiger als das viergliedrige Ring, weshalb dieses als stabiles Fragment beobachtet werden konnte. Des Weiteren lässt diese Struktur keine weitere Fragmentierung zu.

Um diese Interpretation zu bestätigen, wurde ein weiteres Tandem-MS-Experiment durchgeführt, dieses Mal durch Isolation der Spezies mit einem m/z-Verhältnis von 585.1434, dessen vermutete Struktur ebenfalls in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Diese Spezies wird ebenfalls im ESI-MS-Spektrum als ein Produkt der Oxidation beobachtet (siehe Anhang A). Dieses Massenverhältnis korrespondiert mit einer zyklischen Spezies, welcher das sonst zusätzlich koordinierende Gegenion fehlt. Da Chlorid-Ionen stark koordinierende Gegenionen sind und hier der Verlust von eben jenem Ion erfolgt, liegt es nahe, dass in dieser Struktur ein anderes stark koordinierendes Gegenion vorliegen muss, welches nicht leicht abgespalten werden kann. Ansonsten wäre die Ladungsdichte des Komplexes zu hoch. Auch hier sollte, falls sich doch der Vierring gebildet hat, eine Benzaldehyd-Abspaltung beobachtet werden. Im Falle des Phenol-Derivats hingegen sollte durch die hohe Stabilität der Verbindung keine Fragmentierung zu beobachten sein. Die Daten der Messung sind in Abbildung 4.13 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass nach Isolation und Anlegen von einer Spannung von bis zu 20 V keine Fragmentierung stattgefunden hat. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass es sich bei dieser Spezies um das Phenol-Derivat handelt und dass diese Spezies im Tandem-MS dazu führt, dass die Intensität der Mutterspezies nicht komplett abfällt.

Das Vorliegen des Phenolderivats konnte durch M. Abu-Odeh im Rahmen einer Masterarbeit, in der die Benzaldehyd-Abspaltung quantifiziert wurde, bestätigt werden. Dazu wurde der Eisen(II)-Komplex mit N₂py₂BnN⁷-Ligand und MeCN-Coligand oxidiert und anschließend mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Dabei wurde eine Bande bei 592 nm beobachtet.^[124]

4.3. Ligandenmodifikation des N_2py_2 -Liganden für massenspektrometrische Experimente

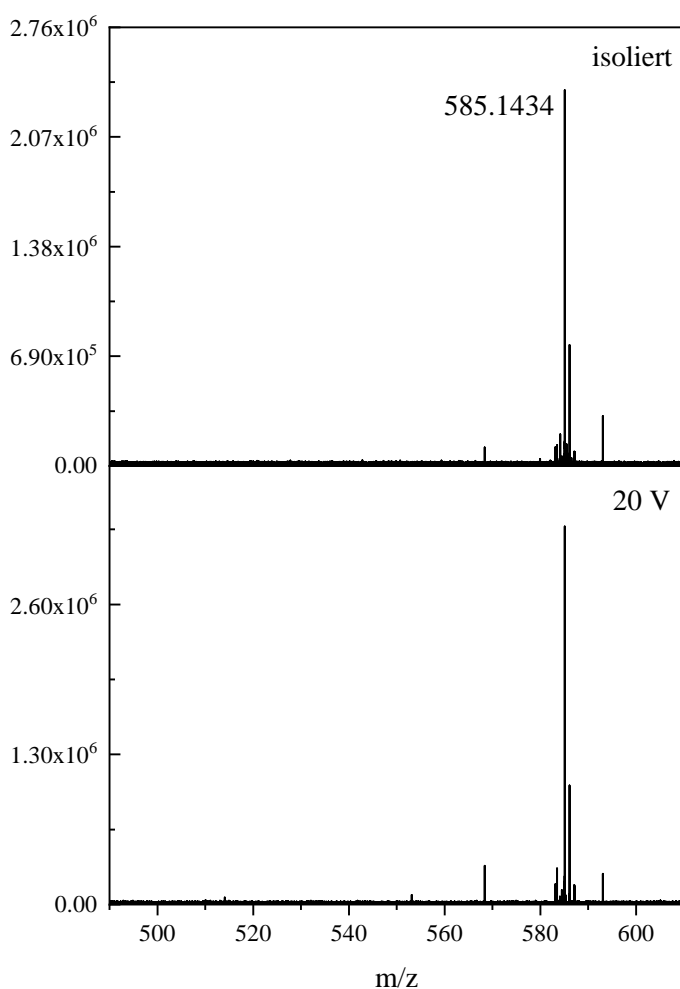
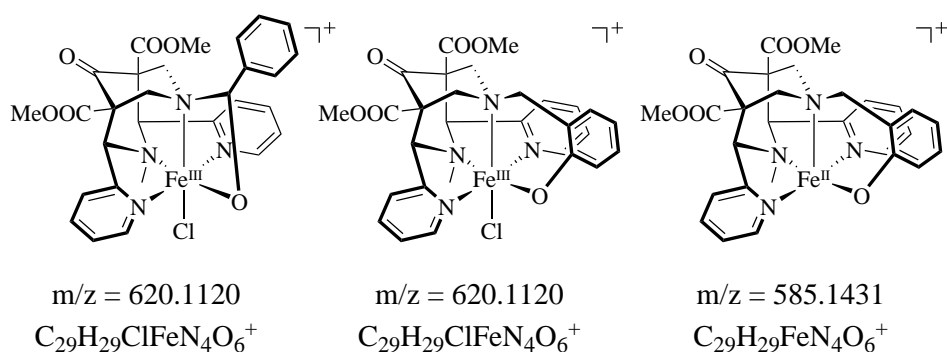


Abbildung 4.13: *Oben:* Mögliche Angriffspunkte einer H-Abstraktion. Links: H-Abstraktion an der CH_2 -Gruppe führt zur Struktur mit Vierring. Mitte: Sechsgliedrige Spezies durch Rekombination am Benzylring. Rechts: Verlust des Gegenions entsteht eine Spezies mit m/z -Verhältnis von 585.1431. *Unten:* Tandem-MS-Experimente der $[FeO^{z6}N_2py_2BnN^3]^+$ -Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 585.1431 ($[Fe(N_2py_2BnN^3)(Cl)_2] = 10^{-5}$ mM, 3.5 eq sPhIO , MeCN, rt). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

Der entsprechende Chlorido-Komplex mit synthetisiertem Phenol-Rest an N⁷ hat eine entsprechende Bande bei 579 nm. Die Differenz der Absorptionsmaxima kann auf die unterschiedlichen Gegenionen zurückgeführt werden.^[61]

Des Weiteren führte M. Abu-Odeh Quantifizierungen mittels GC-Messungen der Benzaldehyd-Abspaltung der hier diskutierten Komplexe durch. Durch die Zugabe von 10 eq ^sPhIO zu einer 7.4 mM Lösung des N₂py₂BnN⁷-Komplexes in MeCN wurde nach einer Reaktionsdauer von 24 h eine Ausbeute von 50.2 ± 2.4 % Benzaldehyd ermittelt. Für den analogen N₂py₂BnN³-Komplex wurden dagegen nur 0.8 ± 0.1% Benzaldehyd bestimmt.^[124] Es wurden somit die in den Tandem-Massen- Experimenten beobachteten Ergebnisse bestätigt.

Die durchgeführten Experimente mit modifizierten N₂py₂-Liganden bekräftigen den in Kapitel 4.1.2 postulierten Mechanismus. Es wurde gezeigt, dass eine intramolekulare Reaktion stattfindet, bei welcher der Substituent an N⁷ angegriffen wird. Dadurch ist dies zugleich der erste experimentelle Nachweis, dass die Oxido-Gruppe bei den N₂py₂-Komplexen tatsächlich *trans* zu N³ koordiniert und nicht *trans* zu N⁷.

4.4. Untersuchung der zweikernigen Spezies

Im vorherigen Abschnitt wurden die verschiedenen Zerfallswege der [Fe^{IV}(O)(N₂py₂)(Cl)]⁺-Spezies aufgezeigt. Unter anderem konnte die Bildung einer zweikernigen Spezies beobachtet werden. Diese konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht isoliert werden. Bei Kristallisationsversuchen konnten nur Fragmente der besagten Spezies und der Eisen(II)-Vorläufer isoliert werden (die Kristallstruktur eines Fragments ist in Anhang E dargestellt). Da es aber im Hinblick auf die Sulfoxidierung von Interesse wäre, ob diese Spezies ebenfalls in der Lage ist, Sauerstoffatome zu transferieren, wurde nach literaturbekannter Vorschrift ein strukturell ähnlicher Komplex synthetisiert. Durch die Verbrückung von zwei Bispidin-Liganden mit einer Etyhleneinheit wurde somit ein Ligand hergestellt, der zwei Eisenzentren komplexieren kann (vgl. Abbildung 4.14). In Abbildung 4.15 sind die Kristallstrukturen von Ligand und Eisen(II)-Komplex abgebildet. Die Kristallstruktur des Eisen(II)-Komplexes zeigt, dass die beiden Metallzentren um 180° verdreht vorliegen. Die Orientierung der Eisenzentren entspricht dem analogen literaturbekannten zweikernigen Eisen-Komplex, bei welchem die N₂py₂-Einheiten mittels Propylenbrücke verbunden sind.^[61] Diese Konformation wirft die Frage auf, ob die Oxido-Brücke erfolgreich ausgebildet werden kann. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei den diskutierten Strukturen um Festkörperstrukturen handelt und die freie Drehbarkeit um die Brücke in Lösung gegeben ist. So konnte Börzel *et al.* mit eben jenen Liganden auch peroxo-verbrückte zweikernige Kupferkomplexe synthetisieren, bei denen die Kupfer(I)-Zentren in den Festkörperstrukturen auch gegeneinander verdreht vorlagen.^[125–127]

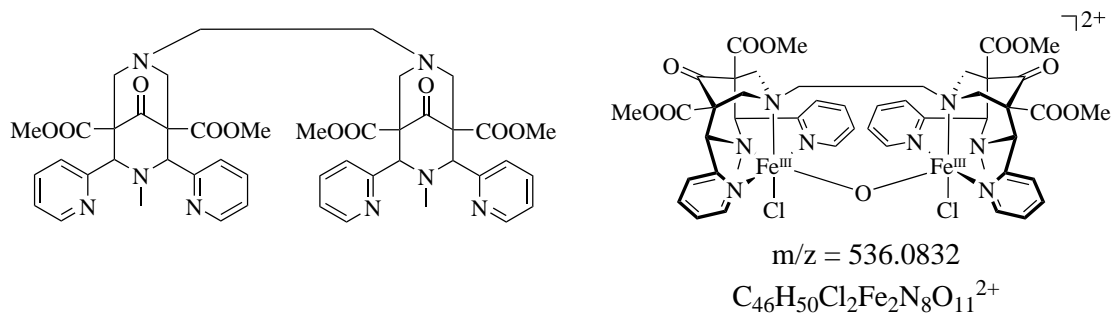


Abbildung 4.14: Ethylenverbrückter DiN_2py_2 -Ligand sowie sein μ -Oxido-verbrückter Eisen-Chlorido-Komplex.

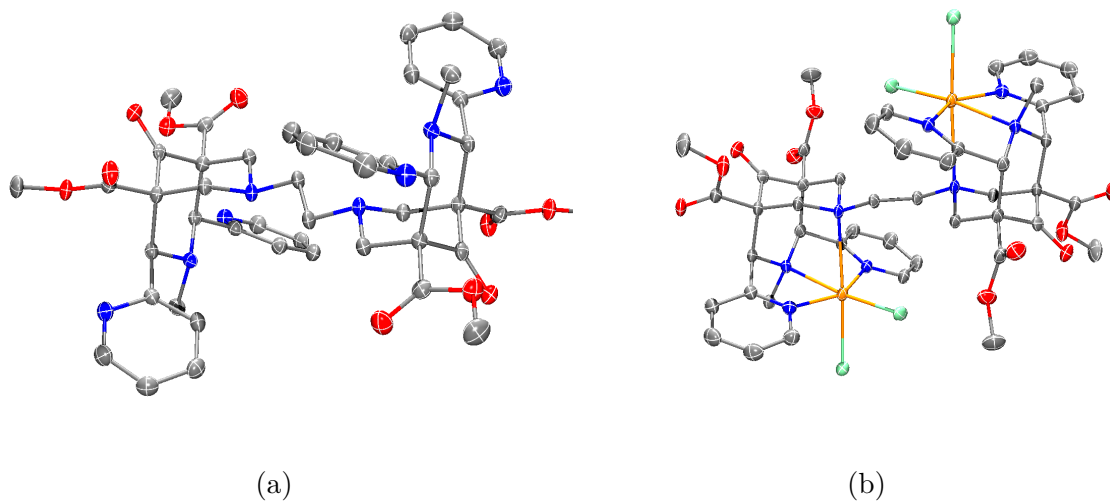


Abbildung 4.15: (a) Kristallstruktur des DiN_2py_2 (mo_KB14 (KD372)). (b) Kristallstruktur des $[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_4]$ -Komplexes. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittelmoleküle sowie Wasserstoffatome entfernt; C: grau, N: blau, O: rot, Fe: orange, Cl: grün, Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).

Für die Optimierung der Synthese des sauerstoffverbrückten Komplexes wurden zunächst ESI-MS-Messungen mit variabler Oxidationsmittelmenge an $^5\text{PhIO}$ durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.16 abgebildet. Zunächst ist bei niedriger Oxidationsmittelkonzentration (0.55 eq vs Komplex, 0.275 eq vs Eisenzentrum) die Spezies $[\text{Fe}(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ ($m/z = 965.2711$) zu erkennen, bei welcher ein Eisenzentrum dekomplexiert wurde. Des Weiteren ist die Eisen(II)-Spezies $[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2](\text{OH})^+$ ($m/z = 1073.1781$) mit zwei Eisenzentren beobachtbar. Interessanterweise tritt eine Spezies mit nur einem Eisenzentrum vor allem bei der besagten niedrigen Oxidationsmittelkonzentration auf. Wird die Menge an Oxidationsmittel erhöht, wird ab 1.5 eq die μ -Oxido-verbrückte Spezies als Hauptspezies beobachtet ($m/z = 536.0846$, siehe Abbildung 4.14). Erst bei hohen Konzentrationen (10 eq) wurde eine Fragmentierung der zweikernigen Spezies zu einkernigen Komplexen beobachtet. Es entsteht die bereits vom Eisen- N_2py_2 -Chlorido-Komplex bekannte demethylierte Spezies $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2^{\text{DM}})(\text{Cl})]^+$ mit einem m/z -Verhältnis von 514.0712 (vgl. Abbildung 4.6). Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Oxidationsmittelmengen die Wahrscheinlichkeit steigt, dass bei jeweils beiden Zentren die Oxidation zur Eisen(IV)-Oxido-Spezies stattfindet (siehe Abbildung 4.17). Diese Oxido-Spezies zerfallen anschließend analog zu den einkernigen Komplexen durch eine H-Abstraktion am Substituenten an N^7 .

Um die Fragmentierung der μ -Oxido-verbrückten Spezies genauer zu betrachten, wurde ein Tandem-Experiment durchgeführt (Abbildung 4.17). Dabei wurde beobachtet, dass bis zu einer Spannung von 10 V diese Spezies gegenüber Fragmentierung stabil ist. Ab 10 V wird die Bildung einer Tochterspezies beobachtet ($m/z = 479.1024$), welches der „demethylierten“ Spezies $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2^{\text{DM}})]^+$, also in diesem Fall Komplex ohne Linker und ohne weiteres koordinierendes Gegenion, entspricht (vgl. Abbildung 4.17). Wird die Spannung weiter auf 12.5 V erhöht, verschwindet das Muttersignal fast komplett, dafür ist ein Tochtersignal bei $m/z = 521.1118$ (Abbildung 4.17) entstanden. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Fragmentierung eine einfach positiv geladene Spezies entsteht, wohingegen die Mutterspezies zweifach positiv geladen war. Die entstehende Masse zeigt, dass die Ethylenbrücke angegriffen wird, also wieder der Substituent an N^7 . Jedoch beinhaltet die resultierende Struktur eine Doppelbindung in der Brücke. Die vermutete Entstehung der Doppelbindung wird über folgenden Zerfallsmechanismus erklärt (vgl. Abbildung 4.17). Der Bindungsbruch der Brücke wird durch die Sauerstoff-Gruppe induziert und führt zur Fragmentierung der zweikernigen Spezies. Dabei entsteht die eine zyklische Spezies mit der Ethylenbrücke. Der andere entstehende einkernige Komplex besitzt keinen Substituenten an N^7 , aber durch die homolytische Spaltung zwischen der Ethylenbrücke und dem Bispidin-Grundgerüst befindet sich dort ein Radikal. Dieses abstrahiert ein H-Atom von dem Komplex mit Ethylenbrücke, wodurch ein Keton mit schwacher Bindung zum Eisenzentrum entsteht. Durch Keto-Enol-Tautomerie kann dann anschließend HCl abgespalten werden. Die weitere entstehende Spezies mit einem $m/z = 240.0543$ bildet unter H^+ -Verlust die Spezies mit $m/z = 479.1024$, welche ebenfalls im Tandem-MS-Experiment zu beobachten

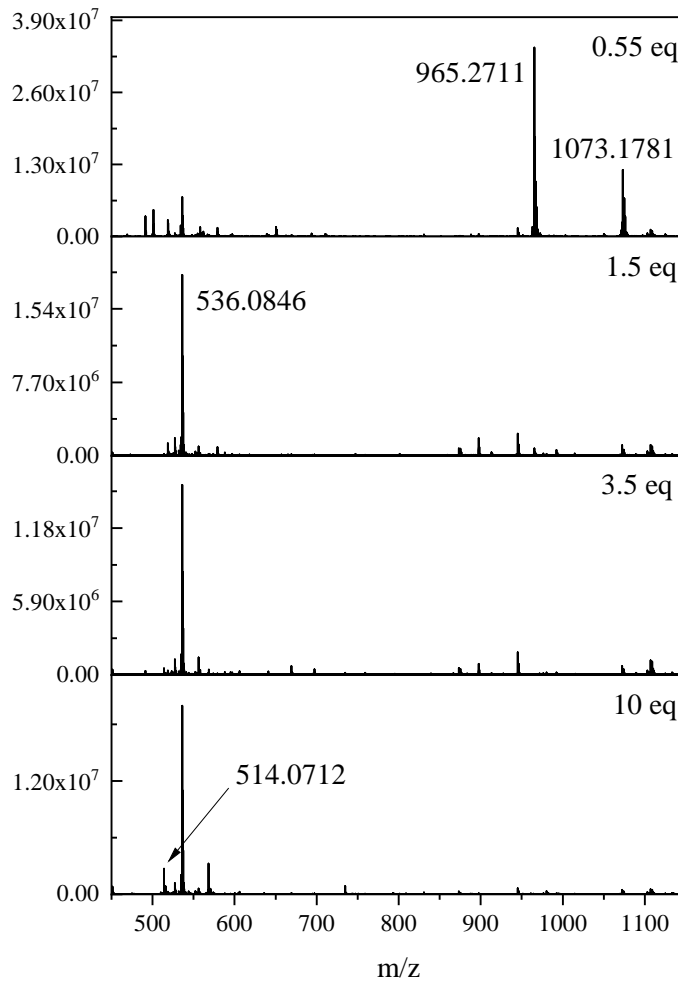


Abbildung 4.16: Massenspektrometrische Untersuchung des $[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_4]$ -Komplexes in Abhängigkeit der Menge an Oxidationsmittel $^{\text{s}}\text{PhIO}$ ($[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_4] = 10^{-5}$ mM, MeCN, rt). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt.

4. Untersuchung der Zerfallswege von tetradentaten Bispidin-Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

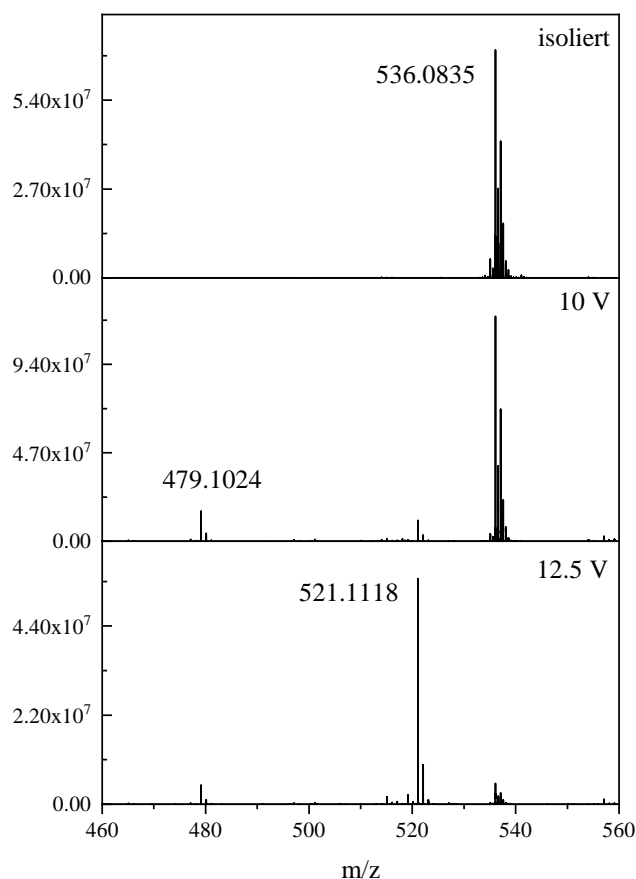
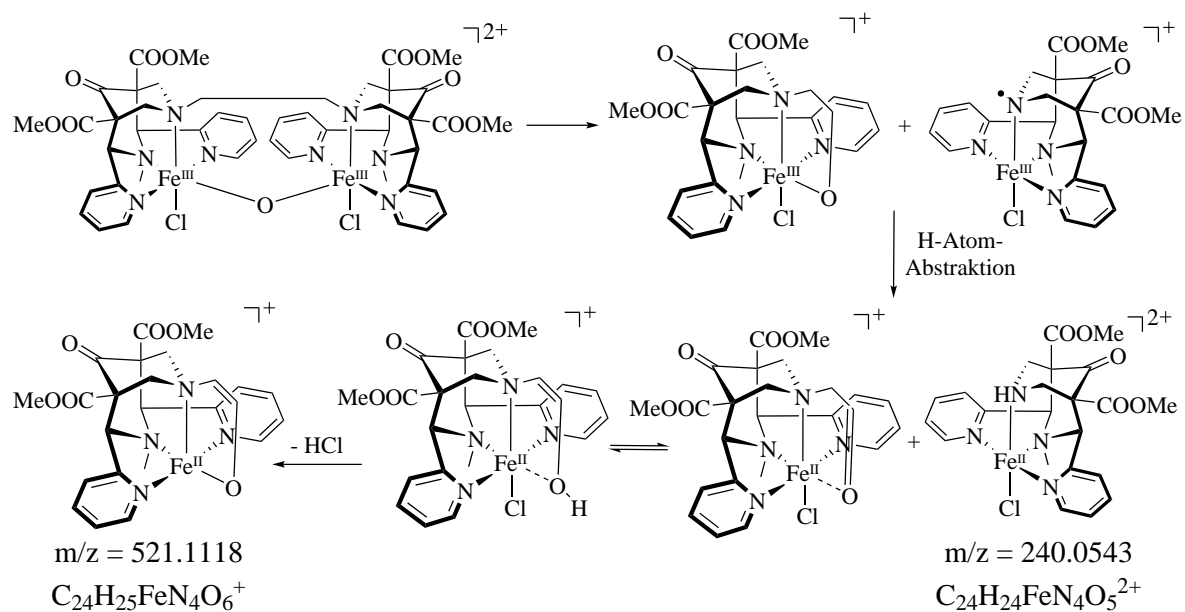


Abbildung 4.17: Oben: Vermutete Struktur der Spezies mit einem m/z Verhältnis von 521.1118 und deren Entstehung. Unten: Tandem-massenspektrometrische Untersuchung des μ -Oxido-verbrückten $[Fe_2(O)(DiN_2py_2)(Cl)_2]^{2+}$ -Komplexes ($[Fe_2(DiN_2py_2)(Cl)_4] = 10^{-5}$ mM, MeCN, rt, 3.5 eq sPhIO). Die Messungen wurden nach einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt. Bei einer Spannung von 12.5 V fragmentiert die Mutterspezies fast vollständig.

Tabelle 4.3: Ausbeuten von MPSO [%] nach der Reaktion mit $[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_4]$ -Komplex (1 mM in MeCN und verschiedenen Äquivalenten an Oxidationsmittel nach 1 h bei rt. Ausbeuten sowie Menge an Oxidationsmittel ist bezogen auf Mol-Eisenzentren.

	5 eq	10 eq	50 eq	100 eq
MPSO [%]	7.5 ± 7.5	8.7 ± 12.3	214.7 ± 69.3	348.3 ± 70.8

ist. Um diesen Mechanismus zu bestätigen müssen weitere Experimente durchgeführt werden. Die massenspektrometrische Untersuchungen zeigen jedoch, dass die zweikernige Spezies zu einkernigen Komplexen zerfallen kann. Dies geschieht für den zweikernigen Komplex, der nur durch die μ -Oxido-Brücke und nicht durch eine zusätzliche Ethylenbrücke verbunden ist, wahrscheinlich noch einfacher. Es ist davon auszugehen, dass eine erneute Aktivierung der μ -Oxido-verbrückten Spezies stattfindet.

Der Versuch die μ -Oxido-verbrückte Spezies durch Kristallisation zu isolieren, um anschließend weitere Experimente, wie Sulfoxidierungsexperimente, durchzuführen, gelang nicht. Anstelle des Komplexes wurde dabei lediglich der Ligand kristallisiert. Wie oben bereits erwähnt sind die Eisenzentren in der Festkörperstruktur der zweikernigen Eisen(II)-Verbindung nicht zueinander orientiert sondern um die Ethylenbrücke gegeneinander verdreht. Es wird vermutet, dass durch den Aggregatzustandswechsel die verdrehte Position eingenommen wird und es dadurch zum Verlust der Eisenzentren kommt.

Im Rahmen weiterer Kristallisationsansätze wurde zudem beobachtet, dass auch Luftsauerstoff in protischen Lösungsmitteln als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. So wird der zweikernige Eisenkomplex in MeOH nach drei Tagen vollständig oxidiert, in dem die Lösung ohne zusätzliches Rühren an Luft stehen gelassen wird. Wie massenspektrometrische Untersuchungen gezeigt haben, kann so eine Lösung der μ -Oxido-verbrückten Spezies mit Ethylenbrücke ohne Verunreinigungen durch abreagiertes Oxidationsmittel erhalten werden. Des Weiteren konnte nach erfolgter Oxidation mit $^s\text{PhIO}$ und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls die zweikernige μ -Oxido-verbrückte Spezies als Feststoff erhalten werden. Hierbei liegt jedoch als Abbauprodukt des Oxidationsmittels Iodbenzol als Verunreinigung vor.

Da es nun möglich war, die μ -Oxido-verbrückten Spezies zu isolieren, konnte diese mittels Sulfoxidierungsexperimente genauer untersucht werden. Zunächst wurde ein Experiment mit dem μ -Oxido-verbrückten Komplex durchgeführt, ohne dass weiteres Oxidationsmittel hinzugefügt wurde. Dabei wurde eine 2 mM Lösung des Komplexes verwendet, die übrigen Bedingungen wurden entsprechend der Versuche mit den einkernigen Komplexen gewählt (2 mM zweikernige Fe-Lösung in MeCN, 1 M Thioanisol, rt, 1 h). Bei diesen Bedingungen konnte kein oxidiertes Produkt beobachtet werden. Des Weiteren wurden Experimente mit

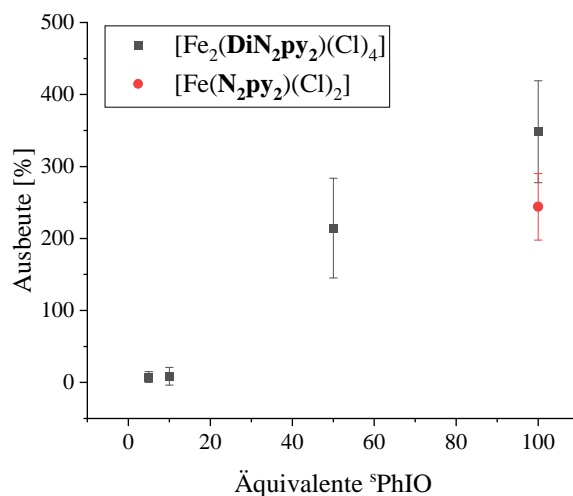


Abbildung 4.18: Graphische Auftragung der in Tabelle 4.3 aufgelisteten Ergebnisse (schwarz) sowie die erzielte Ausbeute an MPSO des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplexes nach einer Stunde (rot).

1 mM Komplexlösung mit verschiedenen Mengen an Oxidationsmittel (^sPhIO) durchgeführt. Der zweikernige Komplex wurde dabei als Eisen(II)-Komplex ohne μ -Oxido-Brücke eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt, sowie graphisch in Abbildung 4.18 aufgetragen. Die Ausbeuten sowie die angegebenen Äquivalente an Oxidationsmittel sind nicht auf die Stoffmenge an eingesetztem Komplex berechnet, sondern für eine bessere Vergleichbarkeit mit den einkernigen Komplexen auf die Stoffmenge an Eisenzentren (1 mol Komplex besitzt 2 mol an Eisenzentren). Bei niedrigen Konzentrationen (5 eq und 10 eq Oxidationsmittel) ist die Ausbeute an MPSO vernachlässigbar. Hier wird vermutlich vor allem der μ -Oxido-verbrückte Komplex gebildet, wie auch in den massenspektrometrischen Experimenten beobachtet. Wird die Menge an Oxidationsmittel weiter erhöht (50 eq und 100 eq), wird MPSO gebildet. Werden 100 eq ^sPhIO mit der zweikernigen Spezies eingesetzt, ist die Ausbeute mit 348.3 % im Vergleich zum mononuklearen $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ -Komplex mit 244.2 % höher, jedoch überschneiden sich die Werte im 1σ -Bereich (vgl. Abbildung 4.18, zum besseren Vergleich wurde der Messwert des zweikernigen Komplexes in rot mit aufgetragen).

Obwohl also die Ausbeute für die zweikernige Spezies etwas höher ist, kann in beiden Fällen von einer ähnlichen Reaktivität ausgegangen werden. Dies entspricht den Erwartungen aus den Massenexperimenten. Hier wurde schon die Bildung von einkernigen Komplexen aus den zweikernigen Komplexen beobachtet. Auf Grund der zugegebenen Menge an Oxidationsmittel müssten diese dann analog zum $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})_2]$ fragmentieren. Ebenfalls sollten die entstehenden Komplexe auch erneut oxidierbar sein. Durch den fehlenden Substituenten an N^7 entfällt dabei der Konkurrenzprozess durch die Bildung der zyklischen Spezies. Mit dem Wissen, dass die reaktive Eisen(IV)-Oxido-Spezies bei -90°C etwa 10 min beobachtbar

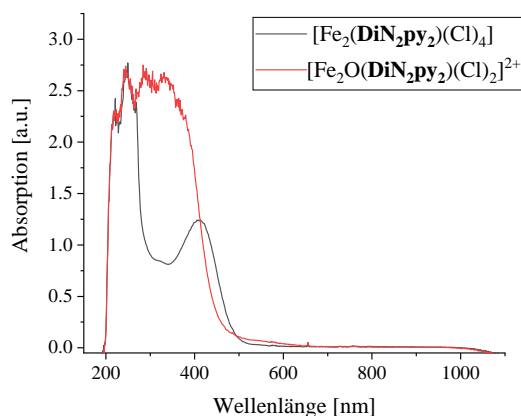


Abbildung 4.19: Absorptionsspektren des [Fe₂(DiN₂py₂)(Cl)₄]-Komplexes vor und nach erfolgter Oxidation mit ^sPhIO (3 eq) bei rt in MeOH (0.5 mM).

ist, die Reaktion jedoch bei rt stattfindet und Produktbildung über Stunden beobachtbar ist, muss eine Wiederaktivierung der Abbauprodukte möglich sein. Ansonsten müsste die Reaktion bereits nach wenigen Sekunden abgeschlossen sein. Die Ergebnisse der Sulfoxidierung sprechen ebenfalls dafür, dass die zweikernige Spezies keinesfalls inaktiv ist, sondern durch erneute Oxidation aktiviert werden kann. Ob die erneute Aktivierung mit einem Überschuss an Oxidationsmittel über eine hypothetische Eisen(V)-Spezies oder durch heteroleptische Spaltung stattfindet, sollte Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Zuletzt wurde auch für den zweikernigen Komplex die Oxidation mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 4.19 ist sowohl ein Spektrum des Eisen(II)-Komplexes als auch ein Spektrum des oxidierten Komplexes abgebildet. Die Absorptionsbanden in den Eisen(II)-Spektren werden für den einkernigen N₂py₂-Komplex sowie den zweikernigen DiN₂py₂-Komplex bei gleichen Wellenlängen beobachtet. Auf Grund der gleichen Ligandensphären, die sich nur durch den Substituenten an N⁷ unterscheiden, entspricht dies den Erwartungen. Das nach erfolgter Oxidation des zweikernigen Komplexes beobachtete Spektrum weist analog zum einkernigen Komplex die Charakteristik eines Eisen(III)-Spektrums auf. Jedoch weist das Spektrum des einkernigen N₂py₂-Komplex eine Schulter bei 424 nm auf, die im Spektrum des zweikernigen-Komplex nicht beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied in den Spektren kann auf Grund des weiteren Zerfallsweg des N₂py₂-Komplexes erklärt werden. Hierbei bildet sich, wie bereits diskutiert, neben der für beide Komplexe auftretenden μ -Oxido-verbrückten Spezies auch eine, beim zweikernigen Komplex nicht mögliche, zyklische Spezies. Beim zweikernigen DiN₂py₂-Komplex sollte nur die μ -Oxido-verbrückte Spezies beobachtet werden.

4.5. Synthese weiterer zweikerniger Verbindungen

Inspiziert von der Möglichkeit, zweikernige Bispidin-Spezies zu isolieren, wurde ein weiterer verbrückter Bispidin-Ligand synthetisiert. Ausgehend vom **Hbisp**a-Liganden^[128], wurden zwei Liganden an ihren Säuregruppen mit Ethylendiamin unter Ausbildung von Amidgruppen verbrückt (vgl. Abbildung 4.20). Auf Grund der anderen Verknüpfung, die hier über die Säuregruppe stattfindet, sollte eine flexiblere Brücke geschaffen werden. Dadurch soll in einem μ -Oxido-verbrückten Liganden weniger Spannung auf dem Ligandensystem lasten. Die resultierende Kristallstruktur ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass auch hier, ähnlich zu der Struktur des **DiN₂py₂**-Liganden, die Eisenzentren eine Verdrehung von 180° aufzeigen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die räumliche Separation der Koordinationseinheiten zugenommen hat. Auch hier wird davon ausgegangen, dass wie im zuvor untersuchten Beispiel, in Lösung eine freie Rotierbarkeit um die Brücke vorliegt. Durch Umsetzung des Liganden mit 2 eq Eisen(II)-Triflat wurde der Eisenkomplex erhalten, welcher vollständig charakterisiert wurde.

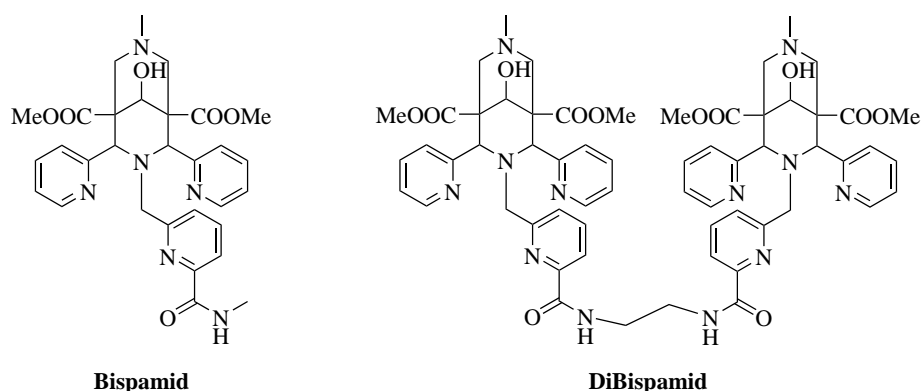


Abbildung 4.20: Struktur des **Bispamid**Liganden sowie des ethylenverbrückten **DiBispamid**-Liganden.

Die Oxidation des zweikernigen Komplexes mit 2 eq ^sPhIO wurde anschließend spektrophotometrisch untersucht. Die beobachteten Spektren wurden mit denen des einkernigen **Bispamid**-Komplexes verglichen, dessen Synthese in Kapitel 5 beschrieben wird. Das Spektrum des **DiBispamid**-Eisen(II)-Komplexes besitzt, wie der einkernige Komplex, zwei Absorptionsbanden bei 438 nm und 497 nm. Bei Zugabe des Oxidationsmittels wird beobachtet, dass sich eine Eisen(IV)-Oxido-Bande bei 768 nm ausbildet (vgl. Abbildung 4.22). Die Bande des einkernigen Komplexes liegt ebenfalls bei 768 nm. Da auch die Extinktionskoeffizienten der dd-Übergänge fast gleich sind, wird davon ausgegangen, dass sich die μ -Oxido-verbrückte Spezies nur in geringen Maß bildet, falls diese überhaupt gebildet wird (**DiBispamid**-Komplex $\epsilon = 264.4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ vs **Bispamid**-Komplex $\epsilon = 253.2 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, vgl. Kapitel 5.4.1). Dies kann aus zwei verschiedenen Effekten resultieren. Zum einen kann die verknüpfende Brücke einen zu großen Abstand induzieren, wodurch die Eisen-Zentren für eine Verbrückung zu weit

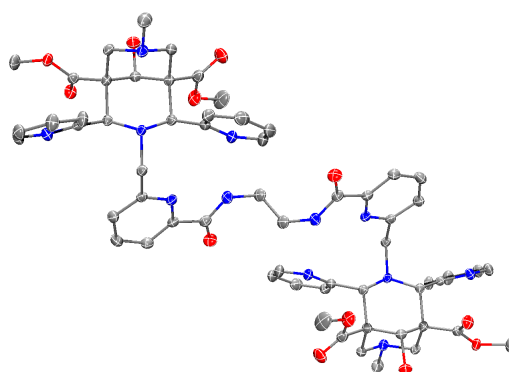


Abbildung 4.21: Kristallstruktur des **DiBispamid**-Liganden. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome entfernt; C: grau, N: blau, O: rot; Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).

voneinander entfernt sind. Zum anderen ist denkbar, dass durch die fünffache Koordination die Ausbildung einer verbrückten Spezies auf Grund von sterischer Abstoßung nicht möglich ist. Untersuchungen des analogen mononuklearen **Bispamid**-Komplexes mittels ESI-MS zeigen keine Hinweise auf die Bildung einer zweikernigen Spezies. Auffällig ist hierbei jedoch, dass sich die Stabilität des oxidierten zweikernigen Komplex stark von der des mononuklearen Komplexes unterscheidet. Für den Komplex mit zwei Eisenzentren wird beobachtet, dass die Oxido-Bande bereits nach 12 min bei rt fast vollständig verschwunden ist, jedoch kann diese für den mononuklearen Komplex über Stunden beobachtet werden. Um den schnellen Zerfall der Spezies genauer zu untersuchen, wurde die Reaktion mittels Massenspektrometrie untersucht.

Analog zu den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen wurden verschiedene Mengen an Oxidationsmittel hinzugesetzt, um anschließend die verschiedenen Spezies zu analysieren. Bei niedrigen Oxidationsmittelkonzentrationen werden zahlreiche Spezies beobachtet. Hierbei handelt es sich um verschieden geladene Spezies, die jedoch alle zu nicht reagierten Eisen(II)-Komplexen gehören (siehe Abbildung 4.23 und Anhang A).

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den folgenden Spezies um Eisenkomplexe, welche als Folge einer erfolgreich abgelaufenen Oxidation beobachtet werden können. Die Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 616.1499 ist einem Eisen-**Hbispa**-Komplex zuzuordnen, der durch Fragmentierung des Liganden entstehen könnte. Ebenso ist die Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 643.1606 (siehe Abbildung 4.23), welche bei höheren Konzentrationen die Hauptspezies bildet, ebenfalls einem Fragmentationsprodukt zuzuordnen. Diese bildet eine Imin-ähnliche Struktur. Interessanterweise findet hier der Angriff der Oxido-Gruppe nicht wie bisher beobachtet am Substituenten an N^7 statt, sondern an der Verbrückung, welche an N^3 angeknüpft ist. Auf Grund der Größe des Substituenten an N^3 ist hier der Angriff an dieser Gruppe möglich, da dieser auch in räumlicher Nähe zur Oxido-Gruppe vorliegt. Des

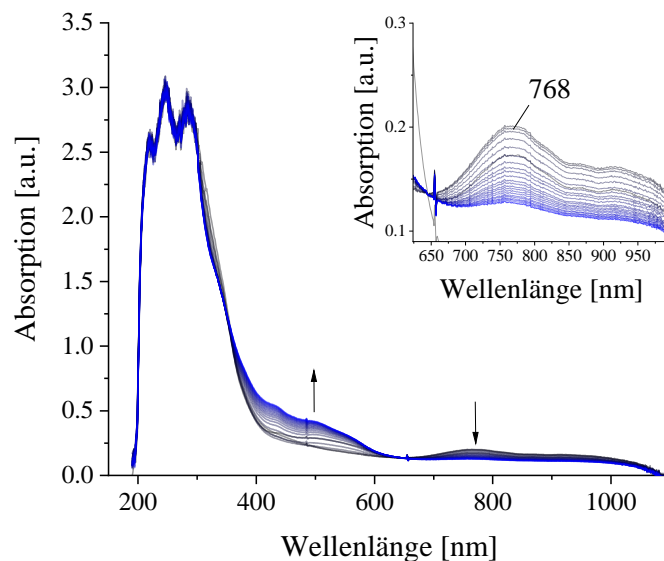


Abbildung 4.22: UV/Vis-Spektrum des ethylenverbrückten **DiBispamid**-Komplexes (0.25 mM in MeCN, rt) mit 2 eq $s\text{PhIO}$. Der zeitliche Versatz zwischen den Spektren beträgt $\Delta t = 30\text{ s}$. Es wurde über einen Zeitraum von 12 min gemessen. Die Nulllinienkorrektur wurde bei 645 nm durchgeführt.

Weiteren bestätigt das hier beobachtete Verhalten eine Beobachtung aus Kapitel 5.4.2, in dem für den $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Komplex keine H-Abstraktionen am Liganden detektiert werden konnten. Jedoch ist auch in diesem Fall die Struktur noch nicht durch weitere Messungen bestätigt. Die m/z -Fragmente bei 781.0969 und 791.2250 konnten bis jetzt keiner Summenformel zugeordnet werden. Die Spezies bei 781.0969 sowie die bei 616.1499 sollten einer Fragmentation der zweikernigen Spezies zuzuordnen sein, da beide bei hohen Konzentrationen an Oxidationsmittel auftreten, bei welchen Spezies, die aus Fragmentierungen entstehen, die Hauptspezies sind.

Die kurze Lebensdauer der oxidierten Spezies im Vergleich zum mononuklearen **Bispamid**-Komplex (siehe Kapitel 5.4.1) kann nur durch die eingeführte Brücke begründet werden. Diese bietet wahrscheinlich einen Angriffspunkt für die Oxido-Spezies aus, die nun auch für diesen Komplex den Weg zu einem *self decay* Prozess eröffnet. Eine μ -Oxido-verbrückte Spezies konnte in der ESI-MS-Messung nicht beobachtet werden, was auch die Analyse des UV/Vis-Spektrums bestätigt.

Da beim **DiBispamid**-Komplex die Bildung einer zweikernigen μ -Oxido-verbrückten Spezies nicht erfolgreich war, wurden weitere Synthesen in Betracht gezogen, die zu käfigartigen Strukturen für zwei Eisenzentren führen sollten. Durch die Verknüpfungen der Komplexe an N^7 und an N^3 wäre eine Verdrehung der Zentren zueinander nicht mehr möglich. Jedoch könnte durch den sterischen Mehranspruch die Reaktivität sinken, da sich mögliche Substrate

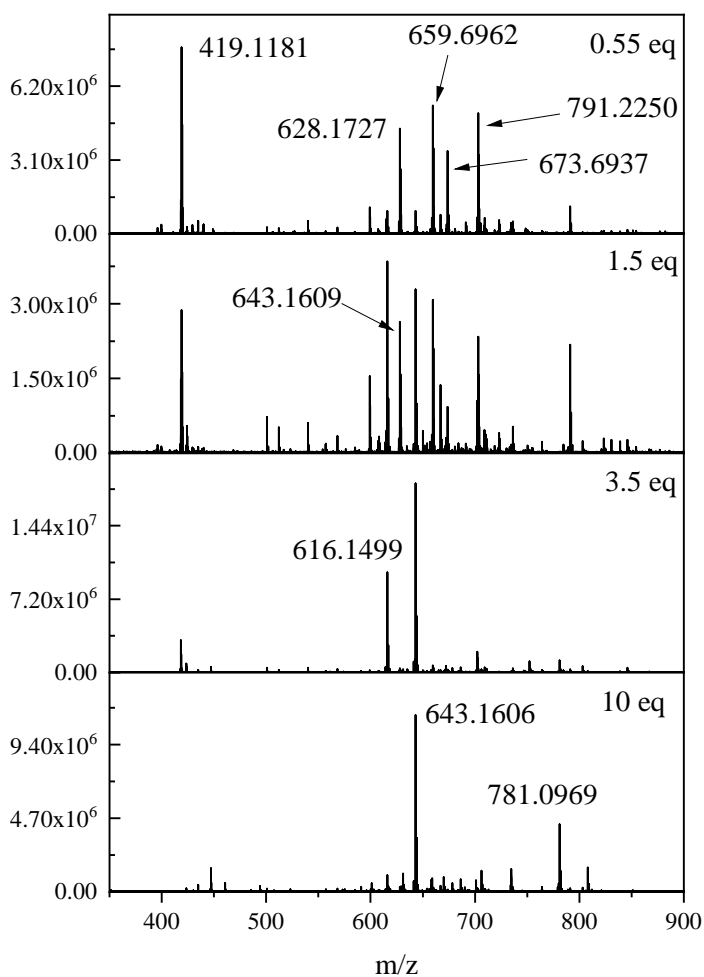
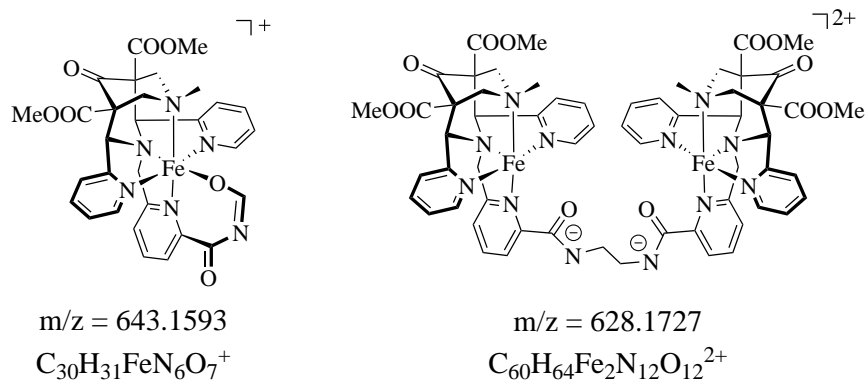


Abbildung 4.23: *Oben links:* Vermutete zyklische Spezies bei der der Linker angegriffen wird. *Oben rechts:* Eines der Spezies bei der der Linker deprotoniert vorliegt. *Unten:* Massenspektren mit verschiedenen Konzentrationen an $^5\text{PhIO}$ -Oxidationsmittel mit dem DiBispamid-Komplex.

nicht mehr gut annähern könnten. Aus Zeitgründen konnte dieses Projekt jedoch nicht mehr fertig gestellt werden.

4.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Zerfallsmechanismen des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ -Komplexes untersucht. Mittels ESI-MS und Tandem-MS-Messungen konnte gezeigt werden, dass abhängig von der verwendeten Oxidationsmittelkonzentration verschiedene Spezies, ausgehend von der aktiven Oxido-Spezies, gebildet werden. Es konnte mittels Tandem-MS eine zyklische Spezies $[\text{FeO}^{\text{z4}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ isoliert und untersucht werden, aus der Formaldehyd abgespalten werden kann. Der analoge Zerfallsmechanismus der Oxido-Spezies konnte ebenfalls für das MeCN-Derivat des N_2py_2 -Komplexes beobachtet werden, welcher eine Oxido-Bande im Absorptionsspektrum besitzt. Die für beide Komplexe beobachteten identischen Zerfallsprozesse bestätigen noch einmal, dass es sich auch beim Chlorido-Komplex um eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies handelt. Des Weiteren konnte durch Einführen von Benzylsubstituenten am Grundgerüst des N_2py_2 -Liganden geklärt werden, dass der Angriff der Oxido-Gruppe intramolekular stattfindet und der an N^7 platzierte Substituent angegriffen wird. Es konnte so erstmals der experimentelle Nachweis erbracht werden, dass die Oxido-Gruppe in den N_2py_2 -Bispidin-Komplexen *trans* zu N^3 koordiniert.

Außerdem wurde eine dinukleare μ -Oxido-verbrückte Spezies beobachtet, welche jedoch nicht isoliert werden konnte. Um einen Zugang zu dieser Spezies zu erhalten, wurde der verbrückte DiN_2py_2 -Ligand synthetisiert. Der dinukleare Komplex dieses Liganden wurde ebenfalls hinsichtlich seines Oxidationsverhaltens und seiner Sauerstoffatomtransferfähigkeit gegenüber Thioanisol untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich bei der Oxidation mit $^5\text{PhIO}$ vor allem die μ -Oxido-verbrückte Spezies bildet, bei hohen Oxidationsmittelkonzentrationen aber auch hier der bereits erwähnte intramolekulare Angriff am Liganden stattfindet und es ebenfalls zur Fragmentierung des Liganden kommt. Ebenso wurde bei der Sulfoxidierung eine vergleichbare Aktivität zum mononuklearen Komplex nachgewiesen. Durch die Untersuchung des DiN_2py_2 -Komplexes konnte somit ein tieferer Einblick in das Verhalten der Sauerstoffverbrückten Spezies gewonnen werden, jedoch bleiben noch offene Fragen. Eine der zu untersuchenden Fragestellungen ist die Reaktivierung der μ -Oxido verbrückten Eisen(III)-Spezies $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)_2(\text{Cl})_2]^{2+}$ in der Sulfoxidierungsreaktion. Es wäre denkbar, dass die Spezies durch erneute Oxidation durch $^5\text{PhIO}$ unter Spaltung der Sauerstoffbrücke in zwei aktive Eisen(IV)-Oxido-Spezies überführt wird (vgl. Abbildung 4.24). Dabei kann bei zuerst erneut stattfindender Oxidation und anschließender Spaltung der Oxido-Gruppe die Aktivierung über eine Eisen(V)-Spezies ablaufen. Es ist jedoch auch denkbar, dass zuerst die Spaltung der Brücke und dann die Oxidation zu zwei Eisen(IV)-Zentren erfolgt. Eine weitere

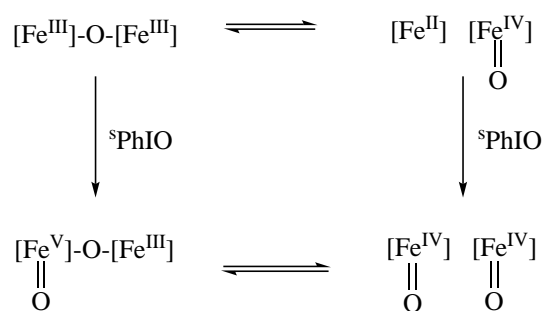


Abbildung 4.24: Mögliche Wege um μ -Oxido-verbrückte Spezies zu zwei reaktiven Zentren zu überführen.

Aufgabe ist es eine μ -Oxido-verbrückte Spezies zu isolieren. Dazu sollte die in dieser Arbeit begonnene Arbeit an verbrückten Liganden fortgesetzt werden.

5. Derivate von pentadentaten Bispidin-Liganden und deren Eisen(IV)-Oxido-Komplexe

Nicht nur der Nachweis für eine reaktive Spezies oder deren Zerfallsmechanismen, sondern gerade auch die Bestimmung mancher Eigenschaft dieser kurzlebigen Spezies können herausfordernd sein. Neben hohen Reaktivitäten gibt es bei der Bestimmung von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentialen weitere Faktoren, die das Messen dieser Größe erschweren. Diese führten dazu, dass das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential bisweilen noch nicht mittels CV gemessen werden konnte. Versuche diesbezüglich resultierten immer in der Messung eines protonengekoppelten Elektronenübergangs. Dies liegt unter anderem an der hohen Basizität der resultierenden Eisen(III)-Spezies, deren Entstehung eine sofortige Protonenabstraktion nach sich zieht. Deshalb gelang die Isolation einer solchen Spezies bislang lediglich von einer Verbindung, bei welcher das Ligandensystem zur Stabilisierung der $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}$ -Spezies optimiert wurde.^[110] Durch das Einführen von Amid- oder Amin-Gruppen im Liganden entsteht eine Kavität um die Oxido-Gruppe, die durch das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen die Basizität der Oxido-Gruppe verringert und dadurch die Isolation ermöglicht.^[104,105,110] Da der $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Eisen(IV)-Oxido-Komplex den langlebigsten Bispidin-Oxido-Komplex bildet, sollen an jenem Liganden Modifikationen nach oben erwähnten Beispielen durchgeführt werden, um die Eisen(III)-Oxido-Spezies besser stabilisieren zu können. Diese Modifikation, also das Einbringen einer Amid-Gruppe in das Bispidin-Gerüst zur Stabilisierung der Eisen(III)-Oxido-Spezies, soll im folgenden Kapitel besprochen werden. Die Amid-Gruppe soll an Pyridin 3 eingeführt werden, um den Liganden **Bispamid**, welcher in Abbildung 5.1 dargestellt ist, zu bilden.

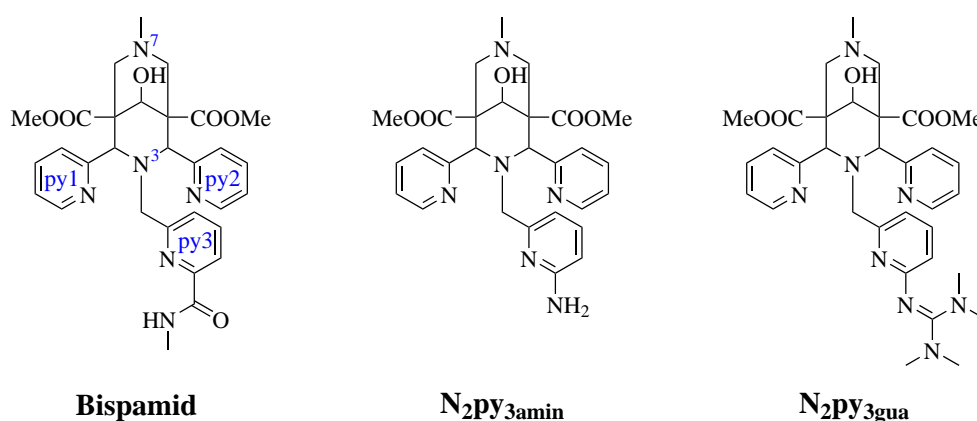
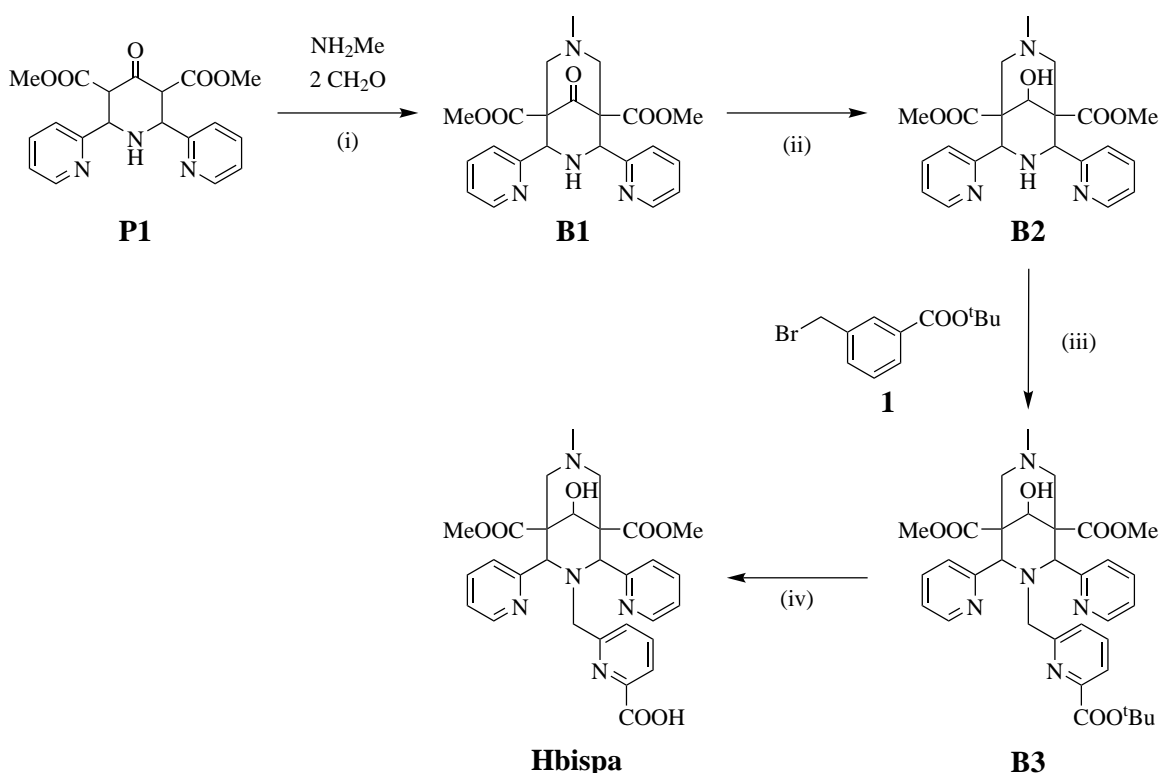


Abbildung 5.1: Für die Stabilisierung der $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Gruppe optimierte Liganden: **Bispamid**, $\text{N}_2\text{py}_3\text{amin}$ und $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$. Am **Bispamid**-Liganden wurde beispielhaft die Nomenklatur der einzelnen N-Donoratome in Blau eingezeichnet.

Des Weiteren soll ebenfalls eine Guanidin-Gruppe eingebaut werden, welche vor allem sterisch abschirmend fungieren und das Annähern von Substrat- oder Lösungsmittelmolekülen verhindern und somit die H-Atom-Abstraktion erschweren soll.^[109] Der dritte dargestellte Ligand in Abbildung 5.1 ist der **N₂Py₃amin**-Ligand, die Vorstufe des Guanidin-Derivats. Dieser wird auf Grund der von der Amin-Gruppe bereitgestellten Protonen, welche ebenfalls die Oxido-Gruppe stabilisieren könnten, zur Komplexbildung und für weitere Untersuchungen verwendet.

5.1. Synthese der Bispamid-Liganden

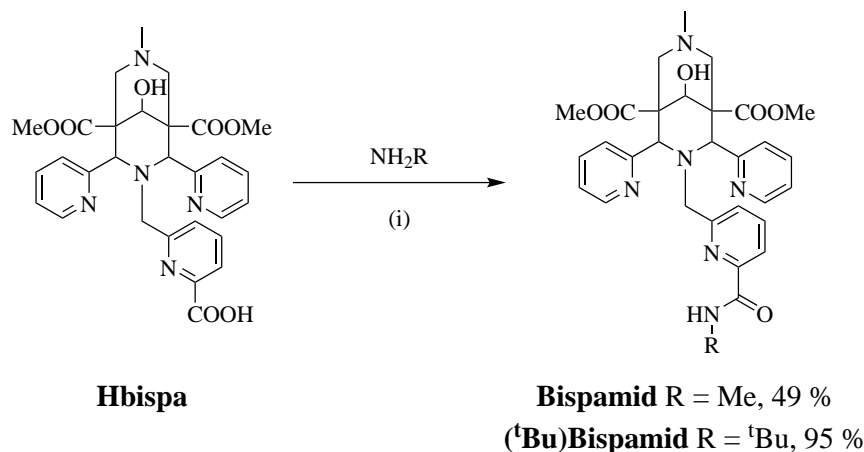


Schema 5.1: Synthese des Hbisa-Liganden. (i) THF, 50 °C, 3 h; (ii) NaBH₄, 1,4-Dioxan/Wasser (3:1 v/v), -2 °C, 16 h; (iii) Na₂CO₃, MeCN, Rückfluss, 16 h; (iv) TFA, DCM, rt, 16 h.^[128]

Der **Bispamid**-Ligand³ wurde in einem Reaktionsschritt ausgehend vom literaturbekannten **Hbisa**-Liganden synthetisiert. Dazu wurde zunächst, ausgehend von Piperidin **P1**, **Hbisa** mit einer Gesamtausbeute von 10 % hergestellt (siehe Schema 5.1).^[128] Parallel dazu wurde das *tert*-Butyl-geschützte Picolinsäure-Derivat **1**, welches in Syntheseschritt (iii) eingeführt wurde, in einer zweistufigen Synthese ebenfalls nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[128] Die

³Die Synthese des **Bispamid**-Liganden und dessen Eisenkomplex wurde von Christine Müller im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt.

Amidierung zum **Bispamid-Liganden** erfolgte unter Verwendung von [(1-Cyano-2-ethoxy-2-oxoethylidenaminooxy)dimethylamino-morpholino-carbenium-hexafluorophosphat] (COMU) und Methylamin mit einer Ausbeute von 49 % (siehe Schema 5.2). Durch Verwendung von *tert*-Butylamin anstelle von Methylamin konnte zudem der *tert*-Butylamid- substituierte Bispidinligand (**^tBu**)**Bispamid** synthetisiert werden.



Schema 5.2: Umsetzung des **Hbispa**-Liganden zu dem **Bispamid**-Liganden mittels COMU. (i) COMU, DIPEA, EE, 0 °C, 30 min, rt, 63 h.

Von beiden Liganden konnte durch Röntgendiffraktometrie der aus MeOH erhaltenen Kristalle die Festkörperstruktur ermittelt werden (siehe Abbildung 5.2). In beiden Fällen zeigen die Pyridin-N-Donoren von der vermeintlichen Metall-Bindungsstelle weg, dies wird jedoch für viele freie Bispidin-Liganden beobachtet.^[129,130] Diese sollten sich jedoch bei der Komplexierung dem Metallzentrum zuwenden (siehe Kapitel 5.3.1).

Um den Einfluss des Protons der eingeführten Amid-Gruppe auf die Oxido-Gruppe besser überprüfen zu können, wurde ebenfalls ein Ligand mit einer Ester-Gruppe an Pyridin 3 synthetisiert (Schema 5.3). Somit wird dieselbe sterische Abschirmung ohne Amid-Proton erreicht. Hierfür wurde **B2** in einer Substitutionsreaktion mit dem Methylpicolinsäure-Derivat **2** umgesetzt (siehe Schema 5.3). Dieses wurde ebenfalls in einer zweistufigen Synthese nach Literaturvorschrift hergestellt.^[131] Auch hier sind die Donoreinheiten der Pyridine in der Festkörperstruktur entgegen der Bindungstasche orientiert (Abbildung 5.2).

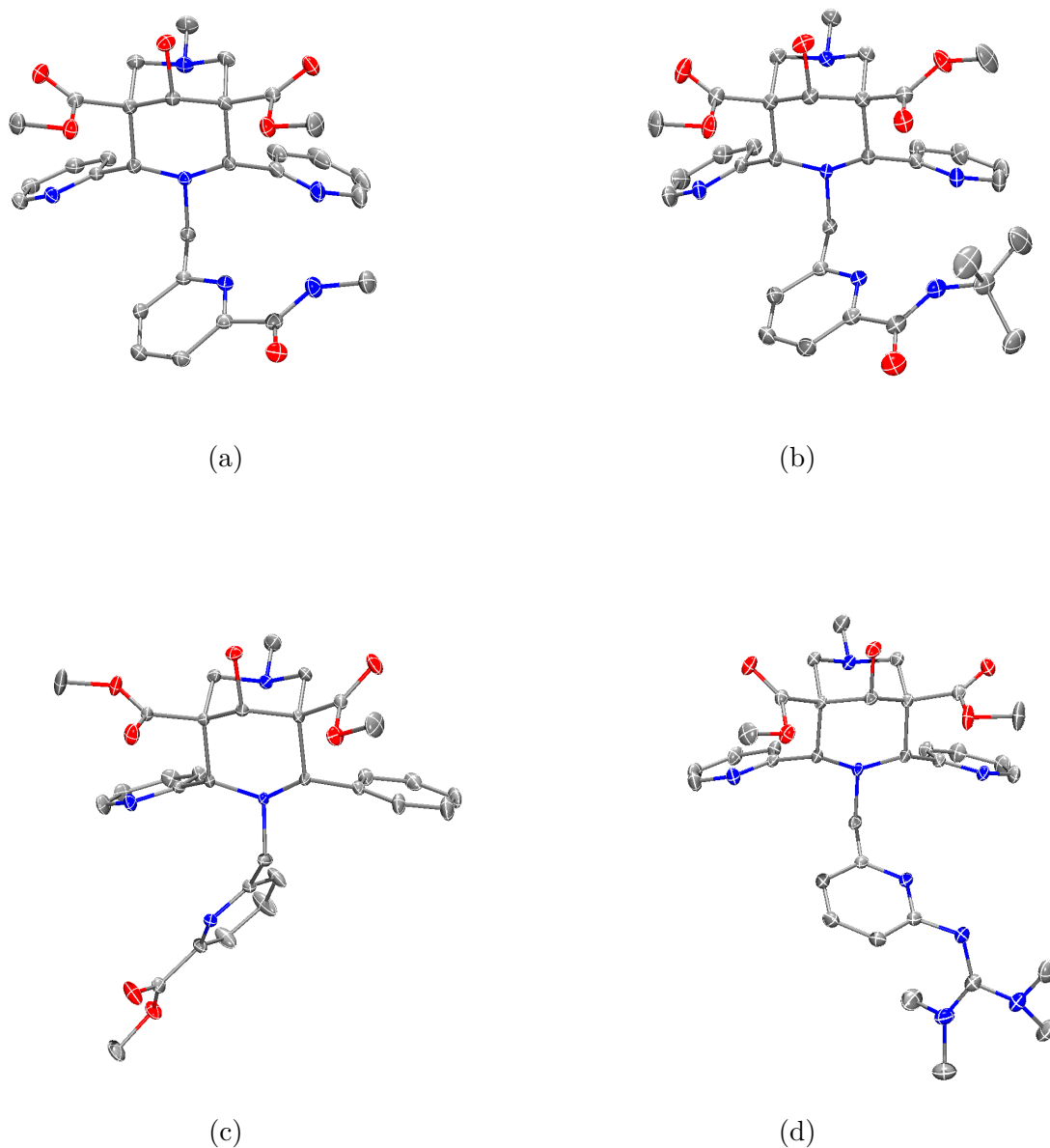
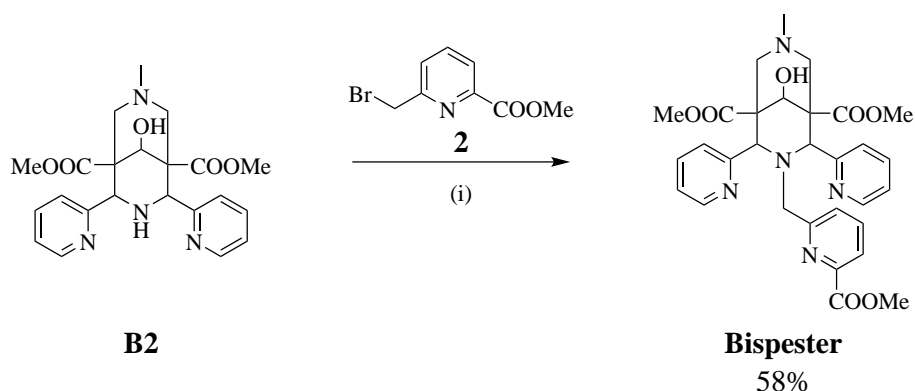


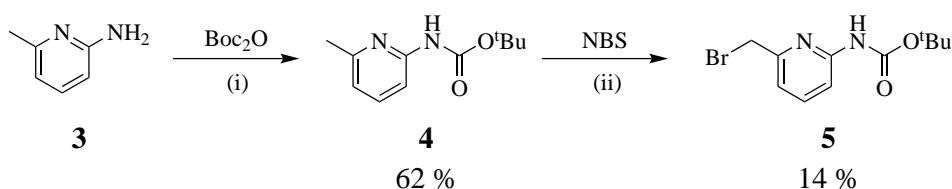
Abbildung 5.2: Festkörperstrukturen der synthetisierten Liganden. (a) Kristallstruktur des **Bispamid**-Liganden. (b) Kristallstruktur des (*^tBu*)**Bispamid**-Liganden. (c) Kristallstruktur des **Bispester**-Liganden. Auf Grund einer Fehlordnung im Kristall ist eines der Stickstoffatome im Pyridin-Ring nicht eingezeichnet. Hier liegt ein Verhältnis von 0.7 zu 0.3 der einzelnen Positionen des Stickstoffatoms vor. (d) Kristallstruktur des **N₂py₃gua**-Liganden. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittelmoleküle sowie Wasserstoffatome entfernt; C: grau, N: blau, O: rot; Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).



Schema 5.3: Synthese des **Bispester**-Liganden. (i) Na_2CO_3 , MeCN, Rückfluss, 16 h.^[131]

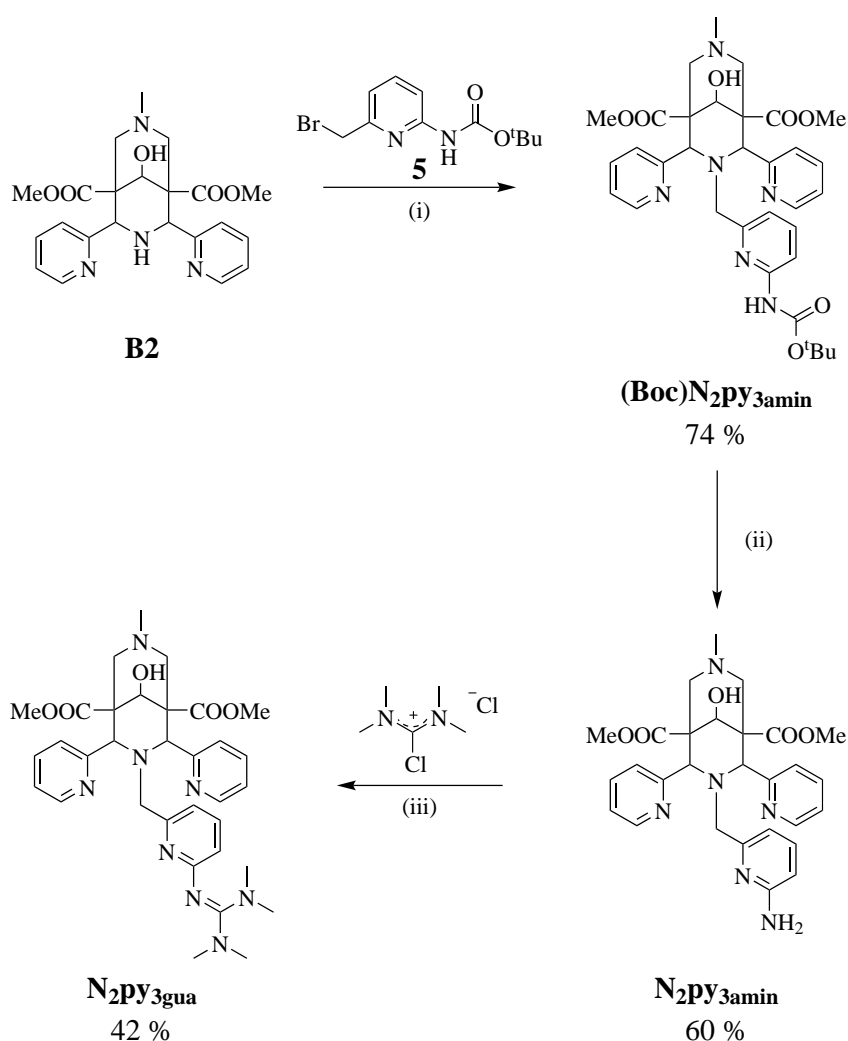
5.2. Synthese der N_2py_{3amin} - und N_2py_{3gua} -Liganden

Im Folgenden wird die Synthese des Guanidin-substituierten Bispidins, welche auf Grund von sterischen Effekten stabilisierend auf die Oxido-Gruppe wirken soll, beschrieben. Ebenfalls beschrieben wird die Synthese des Amin-substituierten Bispidins, welches eine Vorstufe des N_2PY_{3gua} -Liganden ist. Ausgehend von Amino-Methylpyridin **3** (siehe Schema 5.4) wurde als erstes die Amin-Gruppe mittels Boc-Schutzgruppe geschützt. Anschließend wurde **5** mittels einer Wohl-Ziegler-Bromierung der Seitenkette erhalten. Die geringe Ausbeute von 14 % konnte sowohl durch Variation des Lösungsmittels, als auch der Reaktionsdauer und -temperatur nicht gesteigert werden, da die Konkurrenzreaktion, eine aromatische Substitution, bevorzugt wurde.



Schema 5.4: Synthese des Amino-Methylpyridin-Derivats. (i) DCM, 30 min, 0 °C, 16 h, rt; (ii) AIBN, Chlorbenzol, Rückfluss, 6 h.

Die Synthese des N_2PY_{3gua} -Liganden erfolgte ausgehend von Bispidin **B2**, welches nach Literaturvorschrift hergestellt wurde (siehe Schema 5.1).^[128] Wie auch für den **Bispamid**-Liganden wurde dazu **5** mittels Substitutionsreaktion eingeführt. Anschließend wurde die Boc-Schutzgruppe mit TFA entfernt (vgl. Schema 5.5), um N_2PY_{3amin} zu erhalten, welches ebenfalls als Ligand für Eisenkomplexe eingesetzt wurde. Ausgehend von N_2PY_{3amin} wurde N_2PY_{3gua} in einem Syntheseschritt durch Umsetzung mit aktiviertem Harnstoff erhalten, welcher nach literaturbekannter Vorschrift hergestellt und ohne weitere Analyse umgesetzt wurde (siehe Schema 5.5).^[132] Für die Strukturaufklärung konnte N_2PY_{3gua} aus EE kristallisiert werden (Abbildung 5.2).



Schema 5.5: Synthese des **N₂py₃amin⁻** und **N₂py₃gua**-Liganden. (i) Na₂CO₃, MeCN, Rückfluss, 16 h; (ii) TFA, DCM, 50 °C, 48 h; (iii) Triethylamin, MeCN, 0 °C, 16 h.

Guanidin-reiche Verbindungen finden häufig Verwendung als redoxaktive Liganden.^[133] Die Redoxaktivität wird meist durch die Kopplung mehrerer Guanidin-Gruppen über ein aromatisches System erhalten, welches dann bei Oxidation die entstandene positive Ladung delokalisieren kann.^[134] Da mit Hilfe des Guanidin-substituierten Liganden die Redox Eigenschaften der Eisen(IV)-Oxido-Spezies untersucht werden sollte, wurde zunächst **N₂py₃gua** auf mögliche redoxaktive Eigenschaften überprüft.

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurde der Ligand in einer 0.1 M NBu₄PF₆-Leitsalzlösung in DCM gelöst. Bei den durchgeführten Messungen konnten wie erwartet keine Redoxprozesse beobachtet werden. Dies war zu erwarten, da für redoxaktive Liganden normalerweise mehrere Guanidin-Gruppen an ein aromatisches System eingeführt werden.^[133] Jedoch bleibt zu evaluieren, ob in Kombination mit einem Metallzentrum nicht doch noch eine Beeinflussung des Potentials durch den Liganden stattfindet, falls die Guanidin-Gruppe an das Metallzentrum binden sollte.

5.3. Eisen(II)-Komplexe der pentadentaten Bispidin-Liganden

Für die Komplexsynthesen wurde der jeweilige Ligand in trockenem MeCN suspendiert und mit 1 eq Eisen(II)-Triflat-Salz versetzt, worauf eine sofortige Verfärbung der Reaktionslösung zu beobachten war. Nach Rühren über Nacht konnten die Komplexe aus der Lösung durch Aufkonzentration für die Analytik gefällt werden. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge konnten, mit Ausnahme des $[\text{Fe}(\text{Bispester})]^{2+}$ -Komplexes, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Des Weiteren wurden die entstandenen Komplexe mittels HR-ESI-MS, Elementaranalyse, UV/Vis-NIR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert.

5.3.1. Röntgenstrukturanalyse

In den erhaltenen Festkörperstrukturen ist zu erkennen, dass beide **Bispamid**-Liganden im Kristall nicht in der geplanten pentadentaten Koordination sondern in einer hexadentaten Koordination vorliegen. Zusätzlich zu den fünf Stickstoffdonoren des Bispidingerüsts koordiniert die Carbonyleinheit der Amid-Gruppe (vgl. Abbildung 5.3). In den folgenden Kapiteln wird näher betrachtet, ob die Umsetzung zur Eisen(IV)-Oxido-Spezies, bei der eine Koordinationsstelle leicht zugänglich vorliegen muss, um die Koordination der Oxido-Gruppe zu gewährleisten, trotzdem möglich ist. Des Weiteren sollte mittels UV/Vis-Spektroskopie überprüft werden, ob auch der **Bispester**-Ligand sechsfach koordiniert am Metallzentrum vorliegt, da von diesem keine Kristallstruktur erhalten wurde. Die sechsfache Koordination ist auf Grund der sehr ähnlichen Ligandenstruktur jedoch wahrscheinlich. Bei den Aminopyridin-Derivaten liegt wie erwartet eine fünffache Koordination des Eisenzentrums vor. Die Koordination eines Chlorido-Liganden kann durch die Verwendung von käuflich erworbenen MeCN erklärt werden, welches durch zugesetztes Molsieb Cl-Ionen als Verunreinigung beinhaltet. Fluorid-Ionen wurden wahrscheinlich durch Verunreinigungen im verwendeten Eisensalz bei der Reaktion eingeführt. Die Festkörperstrukturen geben zwar erste Hinweise auf das Vorliegen der Komplexe in Lösung, jedoch sollten auf Grund der freien Drehbarkeit der Amin- und Guanidin-Gruppen in Lösung keine zu voreiligen Schlüsse gezogen werden. Die Guanidin-Gruppe orientiert sich in der Festkörperstruktur von der äquatorialen Position weg, diese kann aber in Lösung durchaus näher an der Position platziert sein und dadurch die gewünschten sterischen Effekte zeigen. Auch die Amin-Gruppe kann sich frei bewegen. In der Festkörperstruktur ist zu erkennen, dass der Winkel zwischen der Pyridin 3 Gruppe, des Amins und des Protons vielversprechend hinsichtlich der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Oxido-Gruppe ist. Der Abstand zwischen dem Proton und dem Chlorid-Gegenion beträgt 2.388 Å.

Werden die Bindungslängen der Donoratome zum Metallzentrum der Komplexe (Tabelle 5.1) verglichen, fällt als Erstes auf, dass die Bindungslängen der $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$ -, $[\text{Fe}(\text{Bispamid})]^{2+}$ - und $[\text{Fe}(\text{tBuBispamid})]^{2+}$ -Komplexe im Schnitt in etwa gleich sind. Es wird hier kein

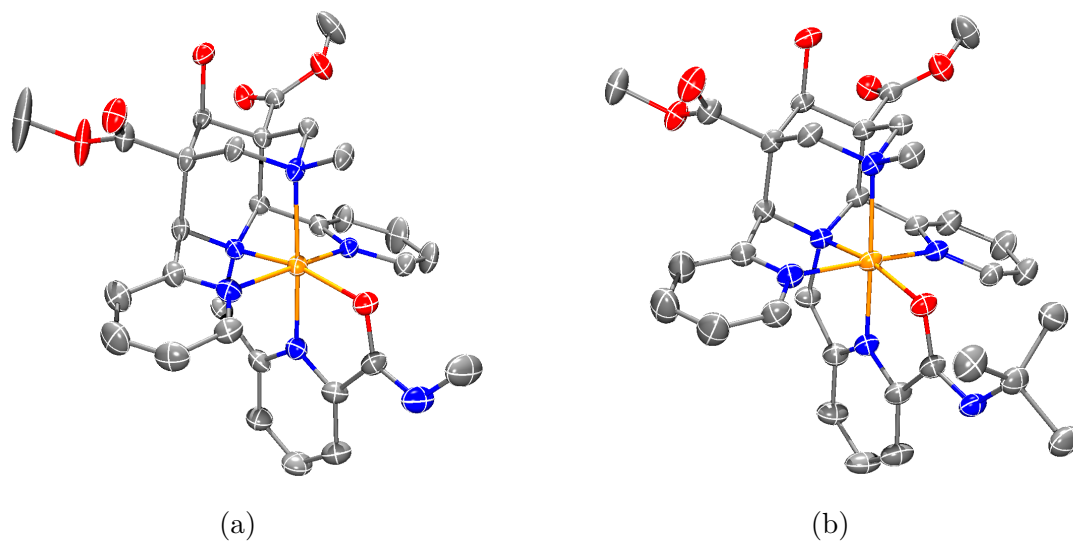


Abbildung 5.3: (a) Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{Bispamid})](\text{OTf})_2$ -Komplexes. (b) Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{}^t\text{BuBispamid})](\text{OTf})_2$ -Komplexes. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittelmoleküle, nicht-koordinierende Gegenionen sowie Wasserstoffatome entfernt; C: grau, N: blau, O: rot, Fe: orange; Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).

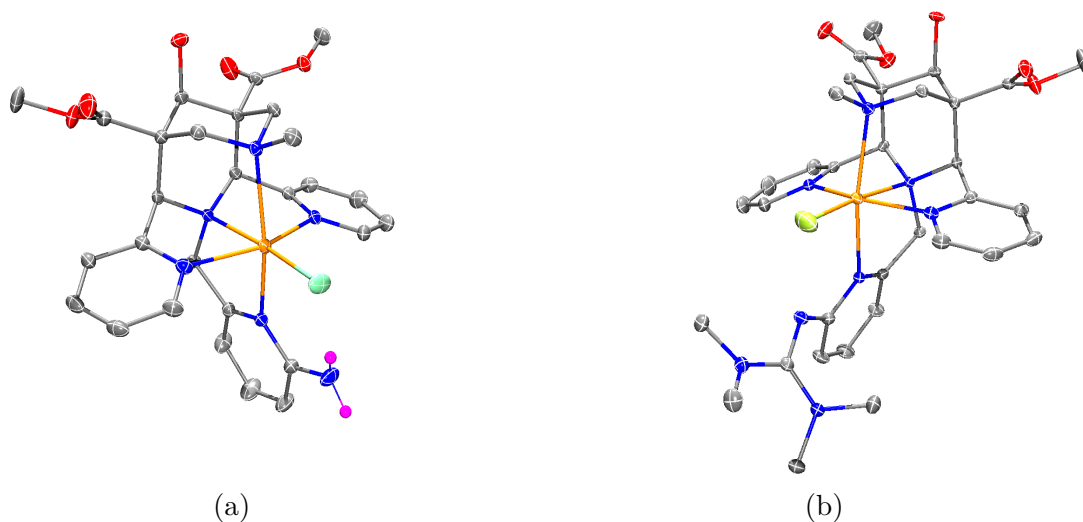


Abbildung 5.4: (a) Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{amin}})(\text{Cl})](\text{OTf})$ -Komplexes. (b) Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{gua}})(\text{F})](\text{OTf})$ -Komplexes. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen sowie Wasserstoffatome (Ausnahme Protonen an Amin-Gruppe) entfernt; C: grau, N: blau, O: rot, Fe: orange, F: gelbgrün, Cl: grün, H: Magenta; Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Kristallstrukturdaten von den $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_{3\text{u}}^{\text{ol}})(\text{MeCN})]^{2+}$ -, $[\text{Fe}(\text{Bispamid})]^{2+}$ -, $[\text{Fe}(\text{tBuBispamid})]^{2+}$ -, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_{3\text{amin}})(\text{Cl})]^+$ - und $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_{3\text{gua}})(\text{F})]^+$ -Komplexen (X = F, Cl, O, N).

Bindungslängen [Å]	$\text{N}_2\text{PY}_{3\text{u}}^{\text{ol}}$	Bispamid	(tBu)Bispamid	$\text{N}_2\text{PY}_{3\text{amin}}$	$\text{N}_2\text{PY}_{3\text{gua}}$
Fe-N ⁷	2.115(4)	2.061(4)	2.059(2)	2.3481(16)	2.257(2)
Fe-N ³	1.965(3)	1.966(5)	1.954(2)	2.2101(17)	2.200(2)
Fe-Npy1	1.979(3)	1.976(5)	1.967(3)	2.1830(19)	2.203(2)
Fe-Npy2	1.962(3)	1.965(4)	1.983(2)	2.1812(17)	2.167(2)
Fe-Npy3	1.976(3)	1.862(5)	1.859(2)	2.2736(18)	2.217(2)
Fe-O		2.029(4)	2.007(2)		
Fe-Cl				2.3214(6)	
Fe-F					1.993(2)
Fe-NCMe	1.912(4)				
N ³ ***N ⁷	2.839	2.846	2.847	2.935	2.911
Npy1***Npy2	3.910	3.914	3.914	4.246	4.247
Winkel [°]					
N ³ -Fe-X	177.44(14)	167.54(17)	168.06(9)	172.57(5)	174.28(7)
N ⁷ -Fe-N ³	88.10(14)	89.91(17)	90.31(9)	80.10(6)	81.55(7)

Einfluss der Substituenten beobachtet. Werden nun die Bindungslängen der Donoratome zum Eisenzentrum von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_{3\text{amin}})(\text{Cl})]^+$ und $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_{3\text{gua}})(\text{F})]^+$ betrachtet, zeigt sich, dass hier die Bindungslängen um ca. 0.2 Å–0.3 Å länger sind. Neben der Substitution am Pyridin-Ring unterscheidet sich die Koordinationssphäre bei diesen beiden Komplexen vor allem durch das koordinierende Halogenid-Gegenion.

Die unterschiedlichen Bindungslängen könnten aus der sechsfach-Koordination der Bispamid-Liganden resultieren. Da das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch die Bindung zum Pyridinring einem sterischen Zwang unterliegt, wird durch die Koordination am Metallzentrum von der bevorzugten Koordinationsgeometrie leicht abgewichen. Das Eisenzentrum wird dadurch weiter in die Bispidin-Cavität gedrückt, wodurch sich die Bindungslängen zu N³ und N⁷ leicht verkürzen. Alternativ könnten die unterschiedlichen Bindungslängen auch aus unterschiedlichen Spinzuständen der Komplexe resultieren. Bei den Eisen(II)-Komplexen sind dabei drei Zustände möglich, *high spin*, *intermediate spin* und *low spin*. Bispidin-Eisen(II)-Komplexe mit koordinierendem Halogenid-Gegenion liegen in der Regel im *high spin* Zustand vor. Im Gegensatz dazu liegen Komplexe mit koordiniertem MeCN oft im *low-spin* Zustand vor.^[61] Die Bindungslängen von *low spin* Komplexen sind dabei vergleichbar mit denen der untersuchten Bispamid-Derivate. Es wird daher davon ausgegangen, dass auch die Bispamid-Komplexe im *low spin* Zustand vorliegen. Um die Spinzustände jedoch eindeutig zu bestätigen, müssten zum Beispiel Evans-Messungen bzw. NMR-Messungen für die *low spin* Zustände durchgeführt werden.

5.3.2. UV/Vis-NIR-Spektroskopie

Um Rückschlüsse auf die Koordinationssphäre der Komplexe in Lösung ziehen zu können wurden UV/Vis-NIR-Messungen durchgeführt. Hierbei sollte festgestellt werden ob in Lösung ebenfalls eine sechsfache Koordination durch die **Bispamid**-Liganden vorliegt. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob der **Bispester**-Komplex eine vergleichbare sechsfache Koordination wie die **Bispamid**-Komplexe aufweist. Für die Komplexe von $\text{N}_2\text{py}_{3\text{amin}}$ und $\text{N}_2\text{py}_{3\text{gua}}$ kann keine Aussage hinsichtlich des Koliganden getroffen werden. So kann sowohl MeCN als auch das jeweilige in der Kristallstruktur beobachtete Halogenid koordinieren.

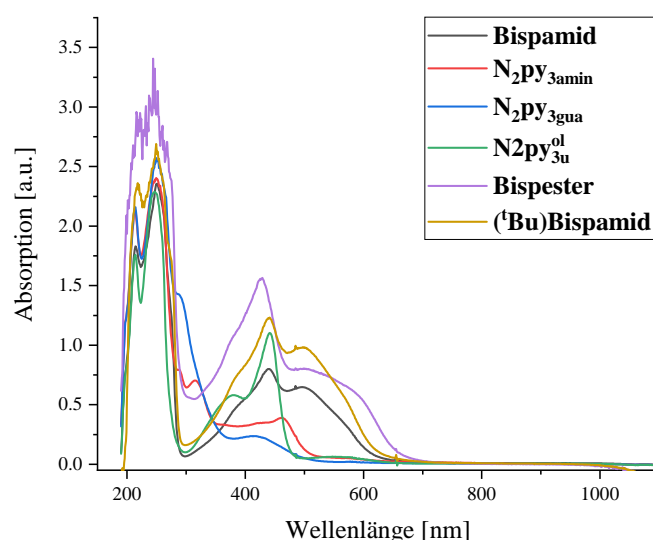


Abbildung 5.5: UV/Vis-Spektren der Eisen(II)-Komplexe mit $\text{N}_2\text{py}_{3\text{amin}}^-$, $\text{N}_2\text{py}_{3\text{gua}}^-$, $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}^{\text{ol}}$, **Bispamid**-, $(^t\text{Bu})\text{Bispamid}$ - und **Bispester**-Komplex (0.125 mM, **Bispester**- und $(^t\text{Bu})\text{Bispamid}$ -Komplex 0.25 mM, in MeCN, rt).

Die nun diskutierten Spektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Eine tabellarische Auflistung der Werte ist in Tabelle 5.2 gegeben. Vergleicht man die Übergänge des unsubstituierten $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}^{\text{ol}}$ -Eisen(II)-Komplexes mit denen der **Bispamid**-Derivate, ist zu erkennen, dass die Übergänge der **Bispamid**-Derivate stark überlappen und im Allgemeinen zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Dies impliziert, dass die eingeführten Substituenten die π^* -Orbitale der Liganden absenken. Werden die Übergänge des Eisen(II)-**Bispester**-Komplexes betrachtet, ist die Ähnlichkeit zu denen der Bispamid-Derivate zu erkennen. Es wird daher vermutet, dass der **Bispester**-Komplex sechsfach-koordiniert vorliegt. Es ist jedoch auf Grund der nicht beobachtbaren dd-Übergänge nicht möglich, eine eindeutige Aussage über die vorliegende Koordination am Eisenzentrum zu treffen. Die beobachtbaren Veränderungen im Spektrum aller drei Komplexe könnten auch ausschließlich aus der elektronischen Veränderungen des Liganden resultieren, falls in Lösung die Carboxylat-Gruppe dissoziiert.

Die Banden der Amino- bzw. Guanidin-substituierten Komplexe sind hypsochrom verschoben, für die Anregung der Übergänge wird hier mehr Energie benötigt. Da die Substituenten aus geometrischen Gründen nicht koordinieren können, wird der beobachtete Effekt alleine auf den +M-Effekt der substituierten Amino- bzw. Guanidin-Gruppen zurück geführt.

Tabelle 5.2: Absorptionsbanden (0.125 mM, **Bispester**- und (**t**Bu)**Bispamid**-Komplex = 0.25 mM, $[\text{Fe}(\text{bispa})]^+ = 0.5 \text{ mM}$, trockenes MeCN, rt, S = Schulter) und Eisen(II/III)-Potentiale (1 mM, 0.1 M NBu_4PF_6 , Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃- oder Ag/AgCl-Referenzelektrode (SI0.01mM Ag⁺), Glassy-Carbon-Arbeitslektrode, 100 mV/s Vorschubgeschwindigkeit) der Eisen(II)-Komplexe gemessen.

	UV/Vis-Übergänge $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (ϵ [L/mol/cm])	Fe ^{III/II} -Potentiale $E_{1/2}$ vs fc/fc ⁺ [mV]
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{ol}})(\text{MeCN})]^{2+}$	549 (511), 441 (8827), 379 (4643)	669
$[\text{Fe}(\text{Bispamid})]^{2+}$	571 (2575, S), 496 (5182), 439 (6314), 390 (4030, S)	459.5
$[\text{Fe}(\text{tBuBispamid})]^{2+}$	565 (2329, S), 497 (3917), 440 (4896), 388 (3047, S)	453
$[\text{Fe}(\text{Bispester})]^{2+}$	587 (2389, S), 500 (3203), 426 (6177), 376 (4163, S)	661.5 (143.5)
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{amin}})(\text{MeCN})]^{2+}$	461 (3122), 421 (2765, S), 315 (5618), 288 (6343)	371.5
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{gua}})(\text{MeCN})]^{2+}$	287 (11441), 414 (1877)	578.5, 114.5
$[\text{Fe}(\text{bispa})]^{+ [135]}$	522, 447	149

5.3.3. Cyclovoltammetrie

Die gemessenen Fe^{III/II}-Potentiale sind ebenfalls in Tabelle 5.2 aufgelistet und die entsprechenden Spektren in Abbildung 5.7 abgebildet. Mit einem Fe^{III/II}-Potential von 666.5 mV hat der $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{ol}})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ -Komplex ein für Bispidine mit nicht koordinierenden Gegenionen erwartet hohes Redoxpotential.^[61,113] Ein ähnlich hohes Potential besitzt der $[\text{Fe}(\text{Bispester})](\text{OTf})_2$ -Komplex. Auffällig ist, dass die beiden **Bispamid**-Derivate ein um ca. 200 mV geringeres Potential aufweisen. Durch die UV/Vis-NIR-Spektren wird davon ausgegangen, dass bei den **Bispamid**- und dem **Bispester**-Komplex die gleiche Koordination vorliegt. Jedoch unterscheiden sich die Redoxpotentiale stark. Der Unterschied kann aber durch die mesomeren Formen der Amid-Gruppe erklärt werden (vgl. Abbildung 5.6). Durch diese kann am Sauerstoffatom eine größere Elektronendichte lokalisiert werden, wodurch das Redoxpotential des Eisenkomplexes sinkt. Es wird davon ausgegangen, dass es jedoch nicht zu einer Deprotonierung des Amids kommt. Zum einen liegt in der Kristallstruktur des Komplexes der Ligand protoniert vor. Zum anderen ist das Potential mit 460 mV noch deutlich

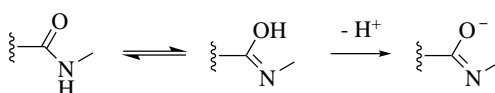


Abbildung 5.6: Mesomere Formen der Amid-Gruppe, die zur Deprotonierung führen kann.

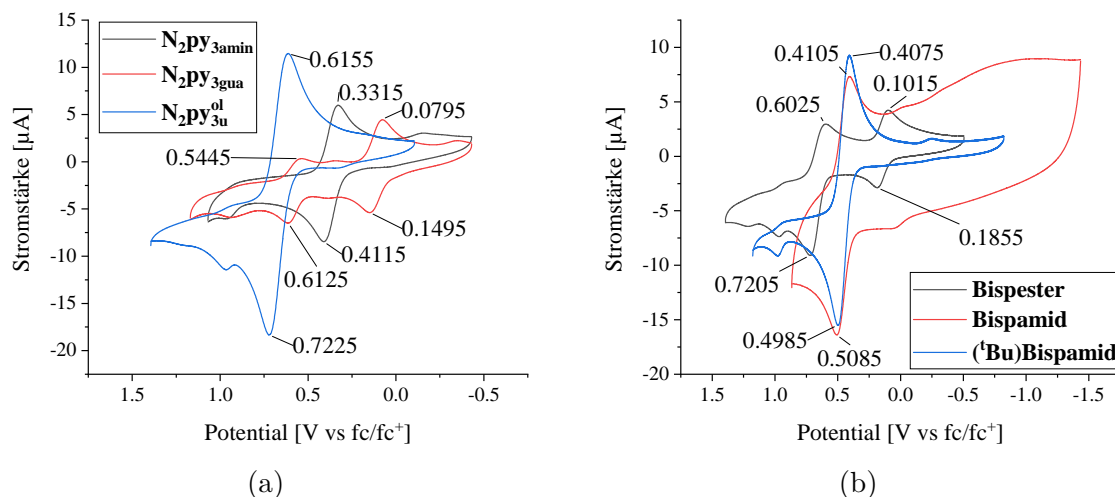


Abbildung 5.7: Cyclovoltammogramme der Eisen(II)-Komplexe mit (a) $\text{N}_2\text{py}_3\text{amin}$ -, $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$ - und $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Komplex und (b) **Bispamid**-, (^tBu)**Bispamid**- und **Bispester**-Komplex (Ag/AgCl- oder Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, MeCN, rt, 0.1 M NBu₄PF₆, 0.1 V/s).

positiver als das des deprotonierten **bispa**-Komplexes mit 149 mV. Obwohl sich die erhaltenen Potentiale des **Bispester**-Komplexes und des **Bispamid**-Komplexes unterscheiden, kann mit der hier gegebenen Erklärung und den Absorptionsspektren davon ausgegangen werden, dass auch in Lösung eine sechsfach-Koordination der Liganden vorliegt. Auch die Potentiale der Aminopyridin- bzw Guanidin-substituierten Komplexe unterscheiden sich um ca. 200 mV. Dabei hat der $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ -Komplex das niedrigste Potential von allen hier untersuchten Komplexen.

Beim Vergleich aller vorliegenden Messwerte lässt sich eine Korrelation zwischen dem Redoxpotential und der Fähigkeit der substituierten Gruppe am Pyridin-Ring, die Elektronendichte am Metallzentrum zu erhöhen, beobachten (siehe Abbildung 5.8). Durch eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum, kann dieses leichter oxidiert werden. Es wird somit ein niedrigeres Redoxpotential gemessen.

Die Erhöhung der Elektronendichte kann wie beim zuvor besprochenen **bispa**-Liganden, durch direkte Koordination einer negativ geladenen Carboxylat-Gruppe an das Eisenzentrum geschehen (vgl. Anhang E). Hierbei erhöht der Ligand durch σ - und π -Bindungen die Elektronendichte am Metallzentrum. Dadurch wird für den **bispa**-Ligand ein Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpotential von 149 mV gemessen.^[135] Die Erhöhung der Elektronendichte ist ohne direkte

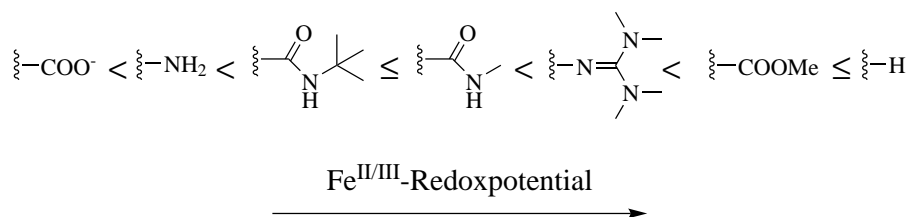


Abbildung 5.8: Reihe der $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Redoxpotentiale in MeCN dargestellt in Korrelation mit der am Pyridin-Ring substituierten Gruppe.

Koordination durch einen starken +M-Effekt, wie beispielsweise beim **N₂py₃amin**-Komplex, realisierbar. Die Kombination dieser beiden Effekte führt zu der in Abbildung 5.8 dargestellten Reihenfolge der Potentiale. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass auch etwaige Koliganden einen starken Einfluss auf die Potentiale haben.

Sowohl im Voltammogramm des Komplexes mit dem **Bispester**-Ligand, als auch im Voltammogramm des **N₂py₃gua**-Komplexes konnten zwei Signale im Cyclovoltammogramm beobachtet werden. Im Fall des **Bispester**-Komplexes lässt sich das zweite Signal durch den Vergleich mit dem Signal des **bispa**-Komplexes erklären. Da diese sehr ähnlich sind, wird davon ausgegangen, dass in der Probe des **Bispester**-Komplexes der entsprechende **bispa**-Komplex vorliegt. Auch im entsprechenden Massenspektrum des Komplexes ist ein Signal für den **bispa**-Komplex zu erkennen. Da jedoch vor der Komplexsynthese alle Nebenprodukte entfernt und der analytisch reine Ligand eingesetzt wurde, wird davon ausgegangen, dass durch die Messmethode der Verlust der Methylgruppe induziert wurde. Im Fall der cyclovoltametrischen Messung wird davon ausgegangen, dass der Verlust durch Verseifung des Liganden auftritt. Dies kann das Resultat von Anlegen einer Spannung und Spuren von Wasser sein.

Beim entsprechenden **N₂py₃gua**-Komplex resultiert das zweite Signal wahrscheinlich aus einem Ligandenaustausch von MeCN zu Fluorid. Die Kristallstruktur des Komplexes hat gezeigt, dass Fluorid-Ionen in der Probe enthalten sind. Der Abstand der beiden beobachteten Signale deutet ebenfalls auf einen Ligandenaustausch hin.^[136,137] Ein möglichen ligandeninduzierten Elektronenübergang wird ausgeschlossen. Zum einen koordiniert der Substituent nicht am Metallzentrum, zum anderen sind solche ligandenzentrierte Übergänge meist deutlich in den kathodischen Bereich des Voltammogramms verschoben.^[138]

5.4. Eisen(IV)-Oxido-Komplexe der neuen Bispidin-Liganden

Nachdem die Eisen(II)-Komplexe der neu synthetisierten Liganden spektroskopisch untersucht wurden, wird im Folgenden die Oxidation zur Eisen(IV)-Oxido-Spezies betrachtet. Die Eisen(II)-Komplexe wurden dazu *in situ* mit 3 eq ^sPhIO umgesetzt und die Entstehung der Oxido-Bande mittels UV/Vis-NIR-Spektroskopie beobachtet. Des Weiteren wurden sowohl die oxidierten Komplexe, als auch ihre Zerfallsprodukte mittels Massenspektrometrie untersucht.

5.4.1. UV/Vis-NIR-spektroskopische Untersuchung

In Tabelle 5.3 sind die Maxima der Eisen(IV)-Oxido-Banden der einzelnen Komplexe aufgelistet. Beim Vergleich des **N₂py_{3u}**-Komplexes mit dem des **N₂py_{3u}^{ol}**-Komplexes fällt auf, dass die Reduktion der Keto-Gruppe keinen Einfluss auf die Lage des Maximums hat (siehe Abbildung 5.9). Die Banden der Oxido-Spezies der **Bispanid**-Derivate, sowie die des **Bispester**- und **N₂py_{3amin}**-Komplexes liegen zwischen 760 nm–770 nm. Diese sind im Vergleich zu den Banden der unsubstituierten Spezies bathochrom verschoben und implizieren eine kleineres Ligandenfeld in der x/y-Ebene. Der Bande sind die Übergänge $d_{(xz/yz)} \rightarrow d_{(x^2-y^2)}$ und $d_{(xy)} \rightarrow d_{(x^2-y^2)}$ zuzuordnen.^[50,51] Die π -Orbitale der Amide und Ester können durch die freie Drehbarkeit der Substituenten mit dem π -System des Pyridins überlappen. Dies führt zu einer erhöhten Elektronendichte des Pyridins und somit des äquatorialen Donors. Dadurch wird die energetische Lage des $d_{(xy)}$ -Orbitals angehoben, was zu einem kleineren energetischen Abstand der zuvor erwähnten Übergänge führt. Folglich liegen die Banden bathochrom verschoben vor.

Bei Betrachtung der UV/Vis-NIR-Spektren sticht das Maximum des **N₂py_{3gua}**-Komplexes heraus, welches zu deutlich niedrigen Wellenlängen verschoben ist. Mit einem Maximum bei 519 nm liegt die Bande nicht mehr im typischen Bereich für Oxido-Banden. Ebenso ist der Extinktionskoeffizient mit $\epsilon = 1700 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ zu hoch für einen dd-Übergang. Die Bande muss daher entweder einem *charge transfer* Übergang oder einem ligandenbasierten Übergang zugeordnet werden. Jedoch könnte eine mögliche dd-Bande durch diese intensive Bande überlagert sein. Da aus den Absorptionsspektren keine Aussage über eine mögliche Oxido-Spezies getroffen werden konnte, wurde für den Komplex ebenfalls massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt, wobei die Oxido-Spezies beobachtet wurde. (vgl. Kapitel 5.4.2). Dies spricht dafür, dass durch die intensive *charge transfer* Bande, die möglicherweise aus dem großen π -System des Komplexes resultiert, die Oxido-Bande verdeckt wird. Als weiterer Beleg für die Oxido-Spezies, könnten mit diesem Komplex Sauerstoffatomtransferreaktionen ähnlich zu den Sulfoxidierungsreaktionen in Kapitel 4 durchgeführt werden.

Neben der Entstehung der Oxido-Bande und deren Lage wurde ebenfalls die Halbwertszeit $t_{1/2}^*$ der Oxido-Spezies bestimmt. Hier ist zu erwähnen, dass die Geschwindigkeitskonstanten

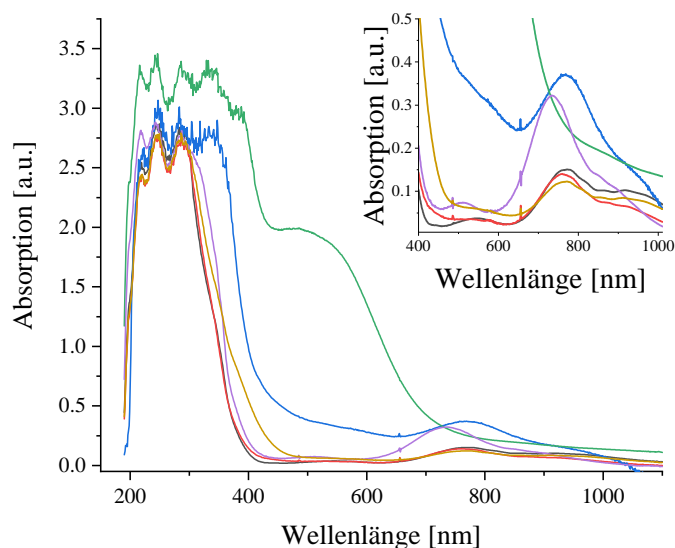


Abbildung 5.9: UV/Vis-NIR-Spektren der oxidierten Eisen(II)-Komplexe mit 3 eq $^s\text{PhIO}$ nach 10 min in MeCN bei rt. Schwarz: **Bispamid**-Komplex (0.5 mM); rot: **Bispester**-Komplex (0.5 mM); blau: **N₂py_{3amin}**-Komplex (1 mM); grün: **N₂py_{3gua}**-Komplex (1 mM); lila: **N₂py_{3u}**-Komplex (1 mM); gelb: (**^tBu**)**Bispamid**-Komplex (0.5 mM).

des Zerfalls nicht bestimmt werden konnten, da es sich um mehrere unabhängige Prozesse handelt die zur Bildung unterschiedlicher Zerfallsprodukte führen (vgl. Kapitel 5.4.2). Ebenfalls konnten bei Messungen, die länger als drei Tage dauerten, auf Grund der Messbeschränkung des Geräts keine genauen Angaben zu den Halbwertszeiten getroffen werden, sondern nur grobe Abschätzungen.

Der unsubstituierte **N₂py_{3u}**-Komplex, sowie die reduzierte Form, weisen mit über einer Woche die längste Halbwertszeit auf. Durch das Einbringen der Substituenten wird die Halbwertszeit der Oxido-Spezies deutlich reduziert. Dies wird vor allem anhand des Oxido-Komplexes des **N₂py_{3amin}**-Liganden deutlich, der mit etwas über drei Stunden die kürzeste Halbwertszeit von allen betrachteten Oxido-Komplexen aufweist. Mit etwa zwei Tagen folgen die Oxido-Spezies der beiden Derivate mit **Bispamid**-Liganden. Dabei hat die Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppe keine Auswirkung. Es ist jedoch auffällig, dass das Einbringen einer Gruppe mit verfügbarem Proton an der Amin- (**N₂py_{3amin}**-) bzw. Amid-Gruppe (**Bispamide**) die Halbwertszeit stark beeinflusst.

Durch das Proton der Amin- bzw. Amid-Gruppe sollte während der CV-Messung die Oxido-Gruppe der Eisen(III)-Spezies durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert werden (vgl. Kapitel 2.4). Auf Grund der verkürzten Halbwertszeiten wird jedoch davon ausgegangen, dass dieses Proton nicht nur eine mögliche Eisen(III)-Oxido-Spezies stabilisieren kann, sondern auch von der Eisen(IV)-Oxido-Spezies abstrahiert werden kann. Im Fall der

Tabelle 5.3: Lage der charakteristischen Eisen(IV)-Oxido-Bande(n) und Halbwertszeiten $t_{1/2}^*$ der Eisen(IV)-Oxido-Komplexe gemessen in trockenem MeCN bei rt mit 3 eq $^8\text{PhIO}$.

	Eisen(IV)-Oxido-Bande $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ ($\epsilon[\text{L/mol cm}]$)	Halbwertszeit $t_{1/2}^*$
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})]^{2+}$ ^[15]	730 (400), 510 (22)	> 7 d
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u}^{\text{ol}})(\text{MeCN})]^{2+}$	734 (319), 513 (26)	> 7 d
$[\text{Fe}(\text{Bispamid})]^{2+}$	768 (253), 541 (35)	50.7 h
$[\text{Fe}(\text{tBuBispamid})]^{2+}$	768 (158), 542 (31)	50.8 h
$[\text{Fe}(\text{Bispester})]^{2+}$	760 (234)	\geq 6 d
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})(\text{MeCN})]^+$	770 (193)	3.2 h
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{gua})(\text{MeCN})]^+$	519 (1700)	\geq 3 d

Amid-Gruppe sollte die Abstraktion des H-Atoms über die in Kapitel 5.3.3 besprochene mesomere Struktur möglich sein.

Die Halbwertszeit der Oxido-Spezies mit **Bispester**-Ligand ist mit über sechs Tagen fast so lang wie die Halbwertszeit der Oxido-Spezies mit unsubstituiertem Ligand. Durch den großen Unterschied in den Halbwertszeiten zwischen den Amid-substituierten Komplex und im Besonderen den **Bispamid**-Komplexen im Vergleich zum **Bispester**-Komplex, zeigt sich, dass die verkürzte Halbwertszeit auf das verfügbare Proton zurückzuführen ist. Im Fall des **N₂py₃gua**-Komplexes liegt die Halbwertszeit bei drei Tagen. Analog zu dem **Bispester**-Komplex kann hier eine mögliche Wasserstoffbrücke nur über eine CH₃-Gruppe zur Oxido-Gruppe ausgebildet werden. Auf Grund der hohen Basizität der Guanidin-Gruppe kann diese jedoch protoniert vorliegen, was auch zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke und der Übertragung des Protons führen kann.

5.4.2. Massenspektrometrische Untersuchung der Zerfallsprodukte der oxidierten Komplexe

In Kapitel 4 wurden die Derivate des **N₂py₂**-Komplexes auf ihre Zerfallsprodukte nach erfolgter Oxidation untersucht (für Massenspektren siehe Anhang A). Die in diesem Kapitel neu synthetisierten Bispidin-Komplexe sollen im Folgenden ebenfalls auf diese Zerfallsprozesse untersucht werden. Zum weiteren Vergleich wurden auch die isomeren Komplexe der **N₂py₃u**- und **N₂py₃o**-Liganden betrachtet. Auf Grund der verschiedenen Halbwertszeiten der Komplexe wurden die Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen. Zuerst wurden Messungen eine Stunde nach erfolgter Bildung der Eisen(IV)-Oxido-Spezies und anschließend noch einmal nach vollständigem Zerfall der Oxido-Spezies aufgenommen. Durch die Verfolgung der Reaktion im UV/Vis-NIR-Spektrum waren die Lösungen höher konzentriert und wurden erst für die

ESI-MS-Messungen auf 10^{-5} M verdünnt. Eine Übersicht der wichtigsten Spezies ist in Tabelle 5.4 gegeben, wobei hier verschiedene Gegenionen oder Lösungsmittelmoleküle, die zusätzlich beobachtet wurden, nicht berücksichtigt wurden. Ebenso konnten einige Signale von niedriger Intensität nicht zugeordnet werden.

Tabelle 5.4: Beobachtete Spezies in den Massenspektren nach erfolgter Oxidation mit 3 - 3.5 eq an $^s\text{PhIO}$ ($1 \cdot 10^{-5}$ M, rt, MeCN). Es sind sowohl die Ergebnisse nach einer Stunde als auch nach dem Zerfall der Oxido-Spezies angegeben. Die $L_{\text{-H}}$ -Spezies steht für die Spezies, bei der die H-Abstraktion stattgefunden hat. DM-Spezies ist die demethylierte Spezies, bei der Formaldehydabspaltung beobachtet wurde.

	[Fe ^{II}]	[Fe ^{IV} (O)]	$L_{\text{-H}}$ -Spezies	DM-Spezies	bispa
[Fe(N₂py_{3u})(MeCN)] ²⁺	✓	✓			
[Fe(N₂py_{3o})(MeCN)] ²⁺	✓	✓	✓	✓	
[Fe(Bispamid)] ²⁺	✓		✓		✓
[Fe((^tBu)Bispamid)] ²⁺	✓		✓		✓
[Fe(Bispester)] ²⁺	✓				✓
[Fe(N₂py_{3amin})(MeCN)] ⁺	✓		✓		
[Fe(N₂py_{3gua})(MeCN)] ⁺	✓	✓	✓	✓	

Der Eisen(II)-Vorläufer wurde für alle Komplexe nachgewiesen. Dabei kann es sich sowohl um die nicht oxidierte Vorstufe handeln, als auch um ein Abbauprodukt der Eisen(IV)-Oxido-Spezies. In keinem der aufgenommenen Spektren konnte eine μ -Oxido-verbrückte Spezies beobachtet werden. Beim **N₂py_{3u}**-Komplex wurde als einzigen untersuchten Komplex neben der Eisen(II)-Spezies nur die Eisen(IV)-Oxido-Spezies beobachtet. Dagegen wurde beim isomeren **N₂py_{3o}**-Komplex sowohl die $L_{\text{-H}}$ -Spezies, bei der ein H-Atom abstrahiert wurde, als auch die demethylierte (DM) Spezies, bei der scheinbar auch hier ein Formaldehyd-Molekül abgespalten wird, beobachtet. Interessanterweise unterscheiden sich die beiden Isomere ebenfalls beträchtlich in ihrer Halbwertszeit (Stunden vs Tage). Die Position der Oxido-Gruppe, die einmal *trans*-N³ (**N₂py_{3u}**) und einmal *trans*-N⁷ (**N₂py_{3o}**) positioniert ist, beeinflusst die Reaktivität der Komplexe. In den Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexe konnte beobachtet werden, dass sich die Bindungslängen des Eisenzentrums zu N³ und N⁷ stark unterscheiden. Dies gilt laut DFT-Rechnungen auch für die Eisen(IV)-Oxido-Verbindungen (vgl. Kapitel 2.2).^[62] So führt die elongierte Fe-N⁷ Bindung zu einer geschwächten, dazu *trans* stehenden Metall-Oxido-Bindung, was die Reaktivität steigert. Im Gegensatz dazu liegt beim **N₂py_{3u}**-Komplex eine kurze Metall-Oxido-Bindung *trans* zu N³ vor. Hier scheint die Oxido-Gruppe zu unreaktiv oder die Distanz zwischen Oxido-Gruppe und Methyl-Gruppe zu groß zu sein, um die H-Abstraktion durchzuführen, weswegen in diesem Fall der Zerfallsprozess nicht beobachtet wird.

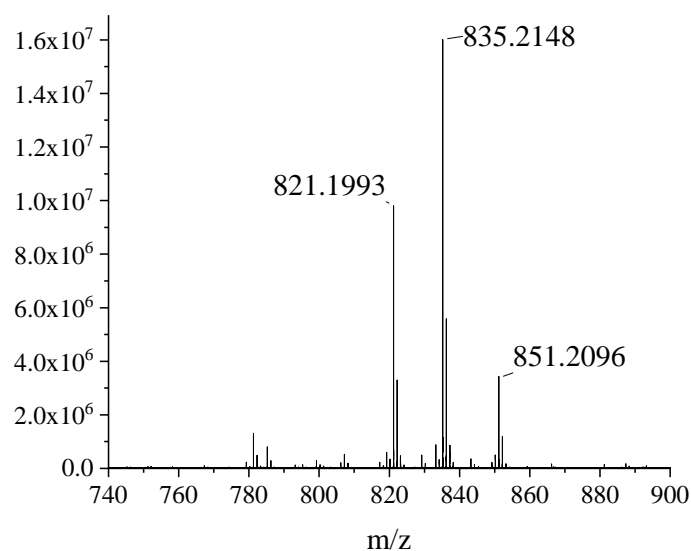


Abbildung 5.10: Massenspektrum des mit 3 eq $^8\text{PhIO}$ oxidierten $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$ -Komplexes in MeCN.

Bei den beiden **Bispamid**-Derivaten tritt vor allem die L_{-H} -Spezies auf. Ob die Abstraktion dabei an der Methyl-Gruppe an N^7 stattfindet oder an der Amid-Gruppe, ist nicht klar. Die beobachteten Unterschiede in der Halbwertszeiten der Oxido-Komplexe weisen darauf hin, dass die Abstraktion eher an der Amid-Gruppe stattfindet. Des Weiteren wird bei beiden Derivaten der **bispa**-Komplex als Abbauprodukt beobachtet. Im Gegensatz zu den anderen Komplexen lässt sich beim **Bispester**-Komplex weder die L_{-H} -Spezies noch die DM-Spezies beobachten. Das einzige beobachtbare Abbauprodukt ist hier der **bispa**-Komplex. Auf Grund der mehreren Tage langen Halbwertszeit der Oxido-Spezies des **Bispester**-Komplexes wurde erwartet, dass diese Spezies auch in der HR-ESI-Messung zu beobachten ist. Deshalb wird davon ausgegangen, dass in diesem Fall die Oxido-Gruppe intramolekular und nukleophil die Carboxylgruppe des Esters angreift. Dies geschieht über einen fünfgliedrigen Übergangszustand, in dem abschließend Methanolat als Abgangsgruppe abgespalten wird und als Produkt der **bispa**-Komplex vorliegt. Gleiches ist dann auch für die beiden Bispamid-Derivate zu vermuten, bei welchen ebenfalls der **bispa**-Komplex beobachtet wurde und ebenfalls keine Oxido-Spezies, obwohl dieser über zwei Tage stabil ist. Da die Oxido-Bande bei rt für Tage stabil ist und im UV/Vis-NIR-Spektrum nicht die Bildung des **bispa**-Komplexes beobachtet wird, wird davon ausgegangen, dass diese Spezies durch die ESI-MS-Methode entsteht.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen des oxidierten $\text{N}_2\text{py}_3\text{amin}$ -Komplexes zeigen neben einem H-abstrahierten Abbauprodukt auch eine zweifach deprotonierte Spezies, die bei den Komplexen zuvor nicht beobachtet wurde (vgl. Abbildung 5.12). Der $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$ -Komplex

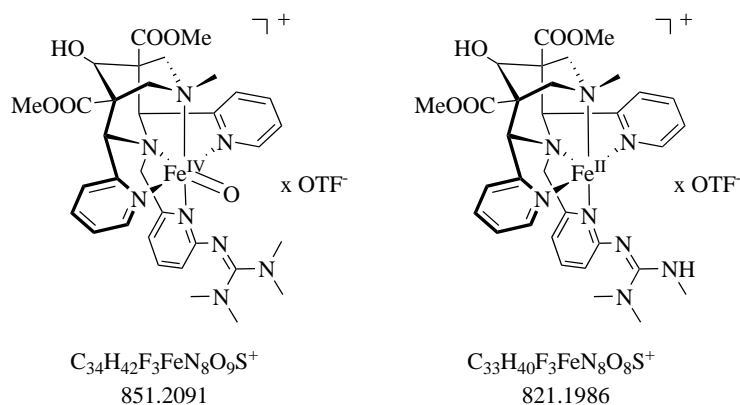


Abbildung 5.11: Strukturformeln zu den im Massenspektrum beobachteten Signale. Die Demethylierung wurde an der Guanidin-Gruppe eingezeichnet, jedoch kann diese auch an N^7 stattfinden.

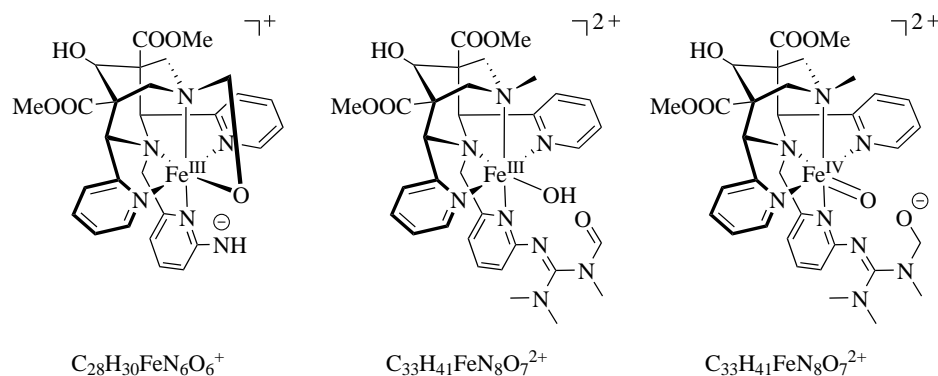


Abbildung 5.12: Mögliche Strukturen des zweifach deprotonierten $\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin}$ -Komplexes sowie die des $\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}$ -Komplexes mit zusätzlichem Sauerstoffatom.

ist das einzige Beispiel der substituierten Komplexe, bei dem die Eisen(IV)-Oxido-Spezies beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11). Obwohl der Oxido-Komplex im UV/Vis-NIR-Spektrum nicht anhand seiner charakteristischen dd -Bande beobachtbar war, konnte er mittels ESI-MS-Messung bei einem m/z Verhältnis von 851.2096 nachgewiesen werden. Neben dem Eisen(II)-Komplex bei 835.2148 m/z wurden als Zerfallsprodukte die L_{H} -Spezies und eine demethylierte Spezies ($m/z = 821.1993$, siehe Abbildung 5.11 und Abbildung 5.10) beobachtet. Des Weiteren tritt eine Spezies mit zusätzlichem Sauerstoffatom auf, welche wahrscheinlich durch erneute Umsetzung mit Oxidationsmittel entsteht (siehe Abbildung 5.12). Für diesen Komplex wird davon ausgegangen, dass eine Methylgruppe der Guanidin-Gruppe von der Oxido-Gruppe angegriffen wird, da die Methylgruppen sterisch gesehen leicht zugänglich sind. Dort wird auch der Punkt der H-Abstraktion für den Oxido-Komplex des TMG_3tren -Liganden vermutet.^[81]

Abschließend kann festgehalten werden, dass für alle synthetisierten Bispidin-Komplexe die Eisen(IV)-Oxido-Spezies erzeugt wurde. Diese konnten entweder durch Beobachtung der typischen Absorptionsbande im UV/Vis-NIR-Spektrum oder durch HR-ESI-MS-Experimente nachgewiesen werden. Es wurde zudem gezeigt, dass auch der Großteil der fünfzähligen Bispidinkomplexe einem Zerfallsmechanismus ähnlich dem aus Kapitel 2.1.3 unterliegt. Dabei kommt es neben der bekannten Bildung der H-abstrahierten Spezies auch zu einem intramolekularen nukleophilen Angriff der Oxido-Gruppe. Dies führt zur Bildung von **bispa**-Komplexen. Jedoch läuft dieser Zerfallsprozess nur unter ESI-Bedingungen ab. Ob die bei der H-Abstraktion gebildeten Spezies auch immer Formaldehyd abspalten oder andere Gruppen durch die H-Abstraktion angegriffen werden, muss noch untersucht werden.

5.5. Zusammenfassung

Wie in diesem Kapitel gezeigt, wurde im Rahmen dieser Arbeit die erfolgreiche Synthese neuer substituierter Bispidin-Liganden durchgeführt. Die daraus erhaltenen Eisen(II)-Komplexe wurden sowohl hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften als auch ihrer Redoxeigenschaften untersucht.

Durch Oxidation der Eisen(II)-Komplexe, unter Verwendung von ^sPhIO, wurden die jeweiligen Eisen(IV)-Oxido Komplexe erhalten, welche anhand ihrer charakteristischen dd-Banden nachgewiesen werden konnten. Die einzige Ausnahme bildete dabei der **N₂py₃gua**-Komplex, bei welchem die Bande nicht zugeordnet werden konnte. Der **N₂py₃gua**-Oxido-Komplex konnte jedoch mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Die Maxima der Banden der oxidierten Komplexe sind im Vergleich zu den unsubstituierten Komplexen um 30 nm–40 nm bathochrom verschoben. Dies lässt sich auf den elektronischen Einfluss der eingeführten Substituenten zurückführen. Es wurde des Weiteren der Einfluss der Substituenten auf die Halbwertszeiten untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass diese durch die Amin- bzw. Amid-Substituenten deutlich herabgesetzt wurden. Die verfügbaren H-Atome in der räumlichen Nähe zur Oxido-Gruppe erleichtern die H-Abstraktion und führen damit zu einem schnelleren Zerfall. Dieser Zerfallsweg wurde durch den **Bispester**-Komplex nochmals verdeutlicht, dessen Halbwertszeit in etwa gleich groß ist wie die des unsubstituierten Komplexes. Neben der H-Abstraktion konnte zudem massenspektrometrisch gezeigt werden, dass die hier vorgestellten Komplexe ähnlichen Zerfallsmechanismen wie den in Kapitel 4 vorgestellten tetradentanten Systemen unterliegen. Jedoch wird auch bei den **Bispamid**-Komplexen ein Abbau über eine intramolekulare nukleophile Reaktion beobachtet, die zur Bildung des **bispa**-Komplexes führt. Dies sollte auf die verwendete ESI-MS-Messmethode zurückzuführen sein. Beim **N₂py₃u**-Komplex konnte keine Zerfallsspezies mittels ESI-MS-Messung nachgewiesen werden, dieser ist jedoch auch der stabilste Eisen(IV)-Oxido-Komplex.^[139] Um genaue Aussagen über die Zerfallsmechanismen der pentadentaten Komplexe treffen zu können, z.B. ob

auch in diesen Fällen nach der H-Atom-Abstraktion immer der Verlust von Formaldehyd zu beobachten ist, müssen weitere Messungen durchgeführt werden. Abschließend wird der Einfluss des Ligandendesigns auf die Redoxeeigenschaften der Eisen(III)- und Eisen(IV)-Oxido-Spezies im nächsten Kapitel genauer beschrieben.

6. Cyclovoltammetrische Untersuchung von Eisen(IV)-Oxido-Komplexen

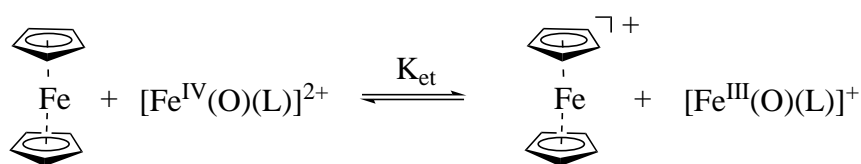
Die Reaktivität von Oxido-Komplexen kann durch die Geschwindigkeit der H-Abstraktion an einem Substrat beschrieben werden. Ob solch eine Reaktion erfolgreich abläuft, hängt von mehreren thermodynamischen Größen ab, unter anderem von der CH-Bindungsdissoziationsenergie des angegriffenen Substrats, dem Redoxpotentials des eingesetzten Eisen(IV)-Oxido-Komplexes und dem pKa Wert der Eisen(III)-Oxido-Spezies.^[72,74,90] Durch den Vergleich der Redoxpotentiale mit Komplexen ähnlicher Struktur können Vorhersagen bezüglich der Reaktivität einzelner Komplexe gegenüber unterschiedlicher Substrate getroffen werden. Die direkte Bestimmung des Redoxpotentials einer Eisen(IV)-Oxido-Spezies gestaltet sich jedoch als problematisch. So konnte noch kein $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt werden, obwohl dies die meistverwendete und schnellste Methode zur Bestimmung von Redoxpotentialen ist. Alle bisherigen Versuche zur Bestimmung mittels CV resultierten entweder in irreversiblen kathodischen Signalen oder es wurde das protonengekoppelte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential bestimmt.^[97,98,107,140] Mittels spektroelektrochemischer Messungen konnten ebenfalls nur die $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Redoxpotentiale bestimmt werden. Dabei ergab sich für den hier in der Arbeit ebenfalls untersuchten $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Komplex mit Triflat-Gegenion ein Wert von 980 mV vs fc/fc⁺.^[56] Des Weiteren wurden auch rechnerische Modelle entwickelt, um genauere Aussagen über die Redoxpotentiale treffen zu können. Srnec *et al.* entwickelten hierbei eine DFT-Methode, mit der gemessene Potentiale relativ genau berechnet werden konnten.^[141] Dieses wurde von D. Faltermeier unter Anpassung des Solvationsmodells verwendet, um auch für die Bispidin-Komplexe das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential zu bestimmen. Er errechnete dabei einen Wert für den $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Komplex von 40 mV vs fc/fc⁺ (420 mV vs SCE).^[142]

Im folgenden Kapitel werden nun neue Ansatzpunkte präsentiert, um das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential mittels Cyclovoltammetrie zu messen. Zunächst soll in aprotischen Lösungsmitteln gearbeitet werden, um das Ausbilden einer $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Spezies zu verhindern. Jedoch muss das gewählte Lösungsmittel polar genug sein, um die Eisenkomplexe und das Leitsalz zu lösen. Des Weiteren sollen schwach- und nicht-koordinierende Anionen verwendet werden, um mögliche zusätzliche Signale durch Ligandenaustauschreaktionen zu vermeiden. Durch Messen der Voltammogramme bei tiefer Temperatur sollen die Reaktivitäten der verschiedenen Oxido-Spezies herabgesetzt werden. Neben den Anpassungen der Messbedingungen soll außerdem untersucht werden, ob die in Kapitel 5 synthetisierten Liganden die direkte Bestimmung der Redoxpotentiale ermöglichen. Bevor jedoch im Detail auf die cyclovoltammetrischen Messungen eingegangen wird, werden zunächst die erhaltenen Resultate der durchgeführten Redox-titrationen besprochen.

6.1. Redox titrationen

Die Redoxpotentiale der Eisen(IV)-Oxido-Spezies können mit einer Redox titration mit Ferrocen-Derivaten bestimmt werden.^[143,144] Mit dieser Methode wurden sowohl die Komplexe mit **TMC**- und **N₂py₃u**-Liganden (vgl. Abbildung 6.2), als auch die aus Kapitel 5 synthetisierten Komplexe untersucht. Die Redox titrationen wurden nach einer literaturbekannten Methode durchgeführt und am Ende des Kapitels mit den aus den CV-Messungen erhaltenen Werte verglichen.^[63,107,144]

Bei den hier durchgeführten Messungen sollte der Elektronentransfer von Ferrocen auf die Eisen(IV)-Oxido-Spezies, welche zur Eisen(III)-Oxido-Spezies reduziert wird, spektroskopisch verfolgt werden (vgl. Schema 6.1). Dazu wurde zu den Eisen(IV)-Oxido-Komplexlösung, welche nach der in Kapitel 8.1.2 beschriebenen Methode aus den jeweiligen Eisen(II)-Komplexen *in situ* hergestellt wurde, verschiedene Mengen an Ferrocen zugegeben und die Menge an gebildeten Ferrocenium-Ionen bestimmt. Diese wird dann graphisch als Funktion der Ausgangskonzentration an Ferrocen ($[fc]_0$) dargestellt (siehe Abbildung 6.1 (a)). Die Gleichgewichtskonstante der Reaktionen kann dann durch Umformen des Massenwirkungsgesetzes und anschließende graphische Darstellung der Daten aus der Geradensteigung erhalten werden (für die genaue mathematische Analyse siehe Kapitel 8.1.2). Mit der Kenntnis des Redoxpotentials des eingesetzten Ferrocen-Derivats wurde dann das $Fe^{IV}=O / Fe^{III}-O$ -Potential bestimmt. Die Methode basiert darauf, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Produkten und den Edukten einstellt. Dies ist ein Vorteil der Methode, denn die Gleichgewichtseinstellung ist bei der CV nicht immer gegeben, jedoch kann dies auch problematisch sein. Die hier gebildete Eisen(III)-Oxido-Spezies ist sehr reaktiv und reagiert sofort weiter, wodurch sie dem Gleichgewicht entzogen wird. Ob die hier getroffenen Annahmen daher auch für dieses System geeignet sind, wird am Ende des Kapitels evaluiert.



Schema 6.1: Reaktionsschema des Elektronentransfers von Ferrocen auf einen Eisen(IV)-Oxido-Komplex.^[143,144]

Durch Vorversuche wurde ermittelt, welche Ferrocenderivate vom eingesetzten Eisen(IV)-Oxido-Komplex oxidiert werden. Für die Titration wurde das Derivat gewählt, welches oxidiert wurde und das höchste Redoxpotential besitzt. Die Eigenschaften der verwendeten Ferrocenderivate und ihrer oxidierten Form sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{et} sowie die daraus resultierenden Redoxpotentiale sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst (verwendete Plots und Messdaten siehe Anhang D). Durch die Titrationen

Tabelle 6.1: Redoxpotentiale Fc/Fc^+ verschiedener Ferrocenderivate und maximale Absorptionen und Extinktionen ihrer Ferrocenium-Ionen in MeCN bei 25 °C (Decamethylferrocen 27 °C).^[107,145–148]

Elektronendonator	$E_{1/2}$ vs SCE [mV]	λ_{max} [nm]	ϵ ([L/mol cm])
Dimethylferrocen	260	640	290
Ferrocen	380	615	500
Bromferrocen	540	674	320
Acetylferrocen	620	637	540
Decamethylferrocen	-80	635	-

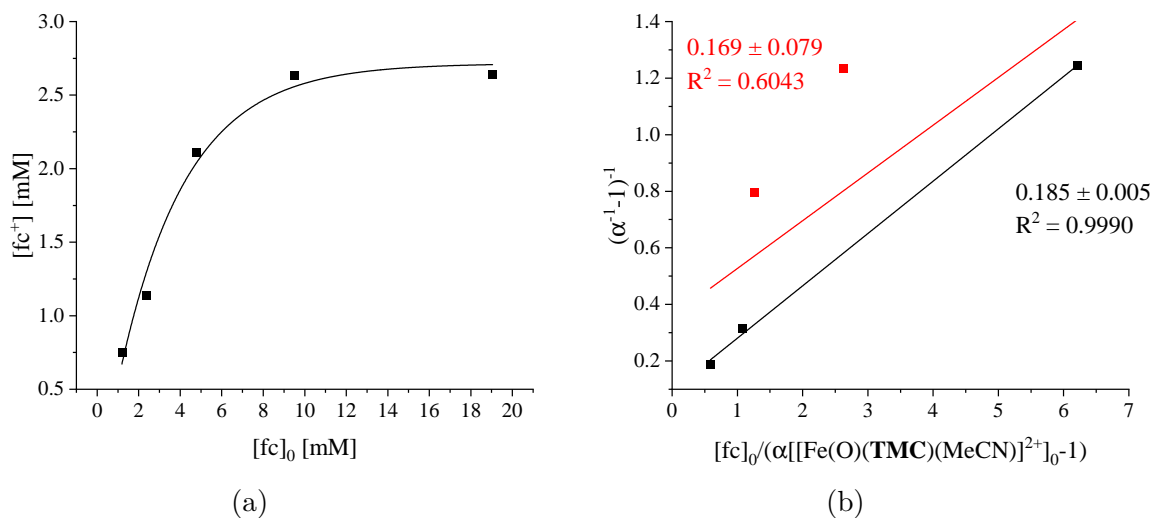


Abbildung 6.1: (a) fc^+ -Konzentration im Gleichgewicht für die Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$ (0.5 mM) als Funktion der Ausgangskonzentration von fc nach Gl. (1) (trockenes MeCN, 22.7 °C). (b) Plot aus Gl. (3). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{et} .

Tabelle 6.2: Ermittelte Redoxpotentiale verschiedener Komplexe durch Redox Titration mit verschiedenen Ferrocenderivaten. Die Werte gegen fc/fc^+ wurden durch Abziehen des Korrekturfaktors (SCE vs fc/fc^+ 380 mV) von den ermittelten Redoxpotentialen erhalten.^[149]

Komplex	$E_{1/2}$ vs SCE [mV]	$E_{1/2}$ vs fc/fc^+ [mV]	K_{et}	Ferrocenderivat Elektronendonator
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$	335 ± 12	-45 ± 12	0.169 ± 0.079	Ferrocen
	325 ± 1	-55 ± 1	13.039 ± 0.329	Dimethylferrocen
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})](\text{pftb})_2$	345 ± 7	-35 ± 7	0.249 ± 0.064	Ferrocen
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bispamid})](\text{OTf})_2$	340 ± 10	-40 ± 10	1.917 ± 0.722	Ferrocen
$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3\text{amin}})](\text{OTf})_2$	435 ± 7	55 ± 7	8.801 ± 2.308	Ferrocen
	616 ± 1	236 ± 1	0.187 ± 0.038	Acetylferrocen

gegen Ferrocen wurde für den **TMC**-Komplex ein Wert von 335 mV vs SCE und für den **N₂py_{3u}**-Komplex ein Wert von 345 mV vs SCE ermittelt. Die hier gemessenen Werte liegen für beide Komplexe um etwa 50 mV unter den bereits veröffentlichten Werten von 390 mV vs SCE für den **TMC**-Komplex^[107] und 400 mV vs SCE für den **N₂py_{3u}**-Komplex^[113]. Hierbei ist anzumerken, dass die bei der Bestimmungen der Literaturwerte eingesetzten Komplexe mit Triflat-Gegenion und nicht wie in der vorliegenden Arbeit (pftb)-Gegenionen besitzen. Daher könnte der Unterschied aus den unterschiedlichen Gegenionen resultieren, jedoch wurde in Kapitel 6.2 gezeigt, dass der Einfluss der Gegenionen zumindest auf das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential klein ist. Eine weitere mögliche Erklärung für die Abweichung vom Literaturwert könnte die geringe Datenmenge der durchgeführten Messreihen sein. Es wurden jeweils fünf Messpunkte aufgenommen, die von der idealen Linie teilweise stark abweichen. Somit besitzt die Gerade, aus der K_{et} für den **TMC**-Komplex bestimmt wurde, ein Bestimmtheitsmaß von 0.60 (vgl. Abbildung 6.1 (b), roter Plot). Selbst unter Vernachlässigung der stark abweichenden Messpunkte (vgl. Abbildung 6.1, schwarzer Plot) konnten die Literaturwerte nicht reproduziert werden ($337 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$). Auf Grund dieser Feststellung wurden in allen Auswertungen alle Messpunkte, trotz teilweiser starker Abweichung, berücksichtigt. Das Aufnehmen weiterer Messpunkte bzw. das mehrfache Wiederholen der Messungen mit anschließender Mittelwertbildung und eine entsprechende Anpassung der Auswertung würden hier möglicherweise zu einer Annäherung an die Literaturwerte der Redoxpotentiale führen. Für den **TMC**-Komplex wurde eine weitere Messreihe gegen Dimethylferrocen durchgeführt mit einem daraus folgenden Redoxpotential von 325 mV. Der Wert entspricht dabei dem zuvor mit Ferrocen bestimmten Wert. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Abweichung durch einen systematischer Fehler bei den Messungen verursacht wurde.

Des Weiteren wurden die Redoxpotentiale für die Eisen(IV)-Oxido-Spezies mit **Bispamid**- und **N₂py_{3amin}**-Liganden bestimmt. Das Redoxpotential der Eisen(IV)-Oxido-Spezies mit **Bispamid**-Liganden konnte mit Ferrocen auf einen Wert von 340 mV vs SCE bestimmt werden. Damit besitzt diese Spezies ein ähnlich hohes Redoxpotential wie der **N₂py_{3u}**-Komplex. Es

wurden weitere Messungen mit Acetyl- und Bromferrocen durchgeführt, jedoch entstand hier nicht die erwartete Bande der oxidierten Ferrocenderivate bei 637 nm bzw. 674 nm, sondern in beiden Fällen wurde eine Bande bei 580 nm beobachtet, weswegen die Daten nicht ausgewertet wurden. Dieses Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, daher kann an dieser Stelle keine Erklärung für diese Beobachtung gegeben werden. Für den $\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin}^-$ -Komplex wurde das höchste Redoxpotential der hier gemessenen Bispidin-Komplexe ermittelt. So konnte aus der Titration gegen Ferrocen ein Wert von 435 mV vs SCE erhalten werden. Des Weiteren wurde auch hier zusätzlich das Redoxpotential gegen Acetylferrocen ermittelt. Bei dieser Messreihe wurde ein Redoxpotential von 616 mV bestimmt. Eine weitere Messung mit Bromferrocen, die die Diskrepanz der beiden Werte auflösen sollte, konnte auf Grund von zu stark streuenden Messdaten nicht ausgewertet werden.

Es wurde ebenfalls der Versuch unternommen, das Potential für den $\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}$ -Komplex zu bestimmen, jedoch konnte mit den oben erwähnten Ferrocen-Derivaten keine Oxidation beobachtet werden. Erst bei der Verwendung von Decamethylferrocen konnten Veränderungen im Spektrum beobachtet werden, jedoch waren diese sehr langsam. Die resultierenden Spektren konnten nicht analysiert werden, da die breite, intensive Bande des Komplexes bei 519 nm eine mögliche entstehende Ferrocenium-Bande verdeckt hat.

6.2. Aprotische Lösungsmittel zur Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentials

In der dieser Arbeit vorausgegangenen Masterarbeit wurde bereits der Versuch unternommen, das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential zu bestimmen.^[150] Dabei wurde als Eisen(II)-Komplex der $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ -Komplex eingesetzt, welcher als Gegenionen die im Arbeitskreis Krossing entwickelten nicht koordinierenden Ionen $(\text{pftb})^-$ ($[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$) besitzen (siehe Abbildung 6.2).^[151] Es konnte jedoch selbst durch Messungen bei tiefen Temperaturen in THF kein reversibles Signal beobachtet werden. Auch die Verwendung des protonenfreien Lösungsmittels CS_2 führte, auf Grund der schlechten Löslichkeit des Komplexes sowie des Leitsalzes, nicht zum Ziel.^[150]

Dem folgend sollten nun die Messbedingungen weiter variiert werden. Für die Messungen wurde erneut der zuvor erwähnte **TMC**-Komplex eingesetzt. Als weiterer Komplex wurde der Bispidin-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$, ebenfalls mit $(\text{pftb})^-$ -Gegenionen, untersucht, da dieser eine relativ lange Lebensdauer aufweist. Auf Grund des gewählten Gegenions wurde als Leitsalz $\text{NBu}_4(\text{pftb})$ verwendet. Die in dieser Arbeit diskutierten Voltammogramme wurden immer mit einer *quiet time* von 2 s am höchsten Potential gestartet. Da die Messungen zur qualitativen Bestimmung der Redoxpotentiale durchgeführt wurden, sind die Konzentrationen in jeweiligen Messungen uneinheitlich und betragen zwischen 0.5 mM und 2 mM.

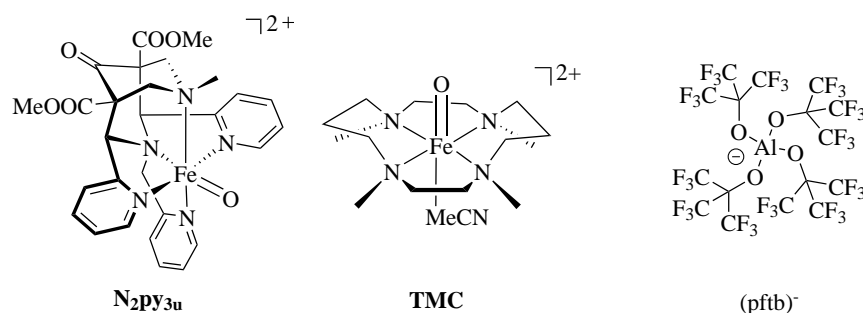


Abbildung 6.2: Links: Struktur des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ -Komplexes. Mitte: Struktur des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexes. Rechts: Struktur des (pftb)-Anions.

Als erstes wurden die beiden Komplexe in MeCN bei tiefen Temperaturen untersucht. Zum Vergleich wurden zusätzlich zu den Komplexen mit (pftb)-Anionen Cyclovoltammogramme der Komplexe mit Triflat-Anionen aufgenommen. In Abbildung 6.3 sind die Cyclovoltammogramme der genannten Komplexe mit Triflat-Gegenionen und in Abbildung 6.4 die der genannten Komplexe mit (pftb)-Gegenion abgebildet. Mit Triflat als Gegenion wurde für das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential Werte von 551 mV vs fc/fc^+ für den **TMC**-Komplex und 698 mV vs fc/fc^+ für den **N₂py_{3u}**-Komplex bestimmt. Diese Potentiale liegen im Vergleich zu den Literaturwerten zu niedrigeren Werten verschoben ($[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})(\text{MeCN})]^{2+}$ 790 mV vs fc/fc^+).^[106,149] Dies kann durch das Messen bei tieferen Temperaturen erklärt werden. Dadurch verschieben sich die Signale in kathodischer Richtung im Vergleich zu Messungen, die bei rt durchgeführt wurden, wenn alle anderen Parameter gleich gehalten werden.^[95] Beim Vergleich der $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Potentiale des **TMC**-Komplexes mit (OTf)- bzw. (pftb)-Ionen ist zu erkennen, dass die Gegenionen fast keinen Einfluss auf die Lage des Potentials haben (551.5 mV für (OTf)- bzw. 554 mV (pftb)-Gegenion). Da beide Gegenionen zu den schwach- bzw. nicht-koordinierenden Anionen gehören, entspricht das den Erwartungen.

Nach erfolgter Oxidation ist in den Voltammogrammen der Komplexe mit Triflat-Gegenion ein intensives kathodisches Signal zu erkennen (-530 bzw. -555 mV vs fc/f^+), jedoch ist kein korrespondierendes anodisches Signal zu beobachten. Solch ein irreversibler Verlauf entspricht den in der Literatur beschriebenen Voltammogrammen für Eisen(IV)-Oxido-Spezies.^[106,140] Das Signal wurde daher der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeordnet.^[56] Für die Irreversibilität des Signals gibt es mehrere Erklärungen. Einerseits kann dies durch einen sehr langsamen Elektronentransfer verursacht werden.^[15,56,97] Andererseits kann ein irreversibles Signal ebenfalls durch eine schnelle, dem Elektronentransfer folgende chemische Reaktion, entstehen.^[95] Eine Folgereaktion könnte auf Grund der hohen Reaktivität der entstehenden Eisen(III)-Oxido-Spezies ablaufen. Dabei könnte ein H-Atom abstrahiert werden, ein nukleophilen Angriff oder ein dem Elektronentransfer folgender Protonentransfer stattfinden (PCET). Durch eine folgende H-Atom-Abstraktion würde in der Lösung eine Eisen(II)-Hydroxido-Spezies vorliegen. Bei einem PCET müsste hingegen in Lösung eine Eisen(III)-

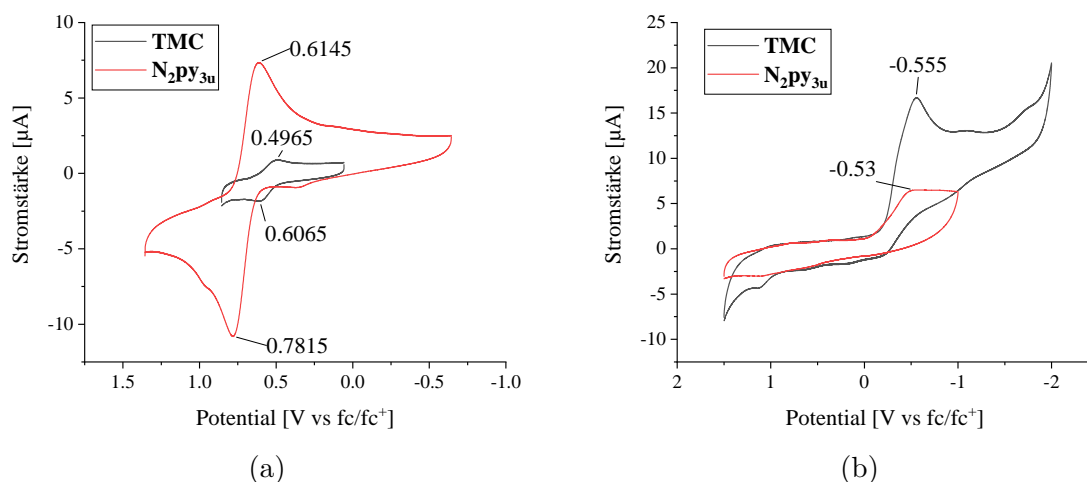


Abbildung 6.3: Cyclovoltammogramme von (a) Eisen(II)-Komplexen mit Triflat-Gegenionen und (b) oxidierten Eisen-Komplexen (Überschuss $^5\text{PhIO}$) mit Triflat-Gegenionen (MeCN, -30°C , $0.1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ -Leitsalzlösung, *glassy carbon*-Arbeits Elektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), 0.1 V/s).

Hydroxido-Spezies vorliegen. Diese würde dann ebenfalls auf Grund des angelegten Potentials reduziert werden. Dies würde in diesem Fall zu einem zwei-Elektronen-Transfer führen. Beide Fälle führen jedoch dazu, dass im folgenden anodischen Potentialdurchlauf eine Oxidation einer Eisen(II)-Spezies zu beobachten sein sollte. Da dies nicht beobachtet wird, wird davon ausgegangen, dass die beobachtete Irreversibilität in diesem Spektrum durch einen langsamen Elektronentransfer verursacht wird.

Im Gegensatz zu den Voltammogrammen mit Triflat-Gegenionen sind mit (pftb)-Anionen ebenfalls anodische Signale zu erkennen. Bei den hochverschobenen Signalen bei etwa 1 V handelt es sich um ein Artefakt aus dem Leitsalz. Bei den tieferliegenden Signalen bei 621 mV und 516 mV wird davon ausgegangen, dass es sich auf Grund der ähnlichen Lage im Vergleich mit den $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Potentials, um die zuvor angesprochene Oxidation einer Eisen(II)-Spezies zu einer Eisen(III)-Spezies handelt.

Durch die Wahl eines Lösungsmittels ohne Protonen sollte im Folgenden die Bestimmung des absoluten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentials realisiert werden. Eine dem Elektronentransfer folgende Protonierung oder H-Abstraktion sollte somit vermieden und daher ein reiner Elektronentransfer ermöglicht werden. Auf Grund der bereits erwähnten geringen Löslichkeit von Leitsalz und Komplex in CS_2 konnte dies nicht verwendet werden. Deshalb wurde das strukturverwandte SO_2 eingesetzt, in dem bereits die Synthese des Leitsalzes durchgeführt wurde und somit eine ausreichende Löslichkeit besteht. Als Vorversuch wurden UV/Vis-NIR-Spektren in flüssigem SO_2 bei -55°C aufgenommen (zur Durchführung der Experimente siehe Kapitel 8.1.2). Die Eisen(II)-Spektren sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Bei Zugabe von $^5\text{PhIO}$, für

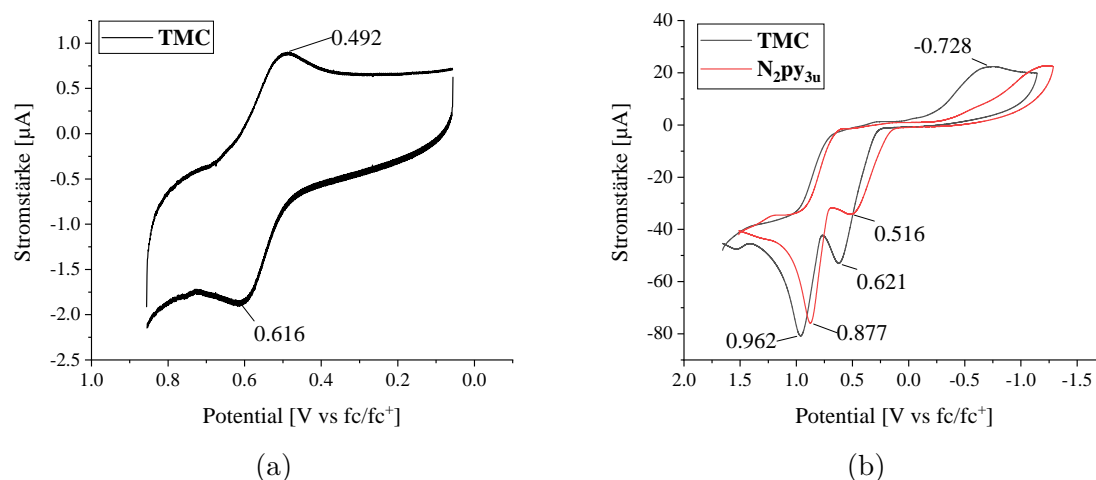


Abbildung 6.4: Cyclovoltammogramme von (a) Eisen(II)-Komplexen mit (pftb)-Gegenionen und (b) oxidierten Eisen-Komplexen (Überschuss $^8\text{PhIO}$) mit (pftb)-Gegenionen (MeCN, -30°C , $0.1\text{ M NBU}_4(\text{pftb})$ -Leitsalzlösung, *glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M Ag^+)).

die *in situ* Oxidation zur Eisen(IV)-Oxido-Spezies, reagierte dieses jedoch unter Oxidation von SO₂ zu SO₃ schlagartig ab. Auch bei der Verwendung von mCPBA wurde lediglich die Oxidation des SO₂ und nicht die der Eisenkomplexe beobachtet. Aus diesem Grund wurde SO₂ als mögliches Lösungsmittel für die Messungen ausgeschlossen. Als alternatives Lösungsmittel wurde das bereits oxidierte SO₂F(C₄F₉) getestet. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Löslichkeit der Komplexe und des Leitsalz erneut nicht ausreichte.

Da es wenige weitere polare protonenfreie Lösungsmittel gibt, wurden im folgenden Propylen-carbonat (PC), ortho-Difluorbenzol (DFB), 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol (TFB) und Trifluortoluol (TFT) getestet. Des Weiteren wurde das protische Lösungsmittel Trifluorethanol (TFE) verwendet. Diese Lösungsmittel zeichnen sich durch ihre Inertheit gegenüber reaktiven Spezies aus und wurden bereits für die Analyse und Kristallisation von besonders reaktiven Spezies eingesetzt oder dienen als Lösungsmittel in Batterien.^[152–156]

Zudem wurde, um die Eisen(IV)-Oxido-Spezies weiter zu stabilisieren, die Messungen erneut bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die ausreichende Stabilität der oxidierten Komplexe in den gewählten Lösungsmitteln wurde mittels UV/Vis-NIR-Messungen im Vorfeld der cyclovoltammetrischen Messungen überprüft.

Zunächst wurden auch in diesen Lösungsmitteln die Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpotentiale ohne Oxidationsmittel bestimmt. Die gemessenen Voltammogramme sind in Anhang C abgebildet und die erhaltenen Werte in Tabelle 6.3 aufgelistet. Bei Betrachtung der Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpotentiale zeigt sich eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Hierbei liegen die Potentiale für den **TMC**-Komplex zwischen 861 mV (TFT) und 520 mV (PC) vs fc/fc⁺. Der gemessene Wert in TFB von -300 mV bildet hierbei eine Ausnahme. Für den **N₂py_{3u}**-Komplex wurden Werte zwischen

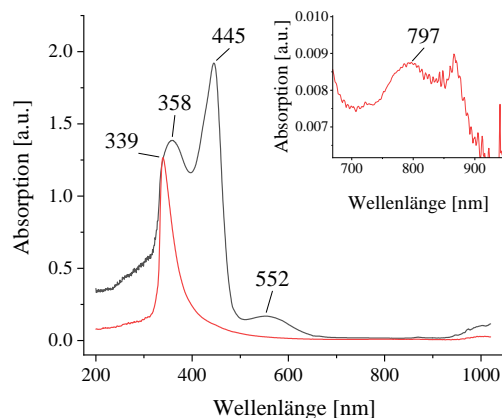


Abbildung 6.5: UV/Vis-Spektren der Eisen(II)-Komplexe in SO_2 . Aufgrund der Messmethode können keine genaue Konzentrationen angegeben werden. Schwarze Kurve: $[Fe(N_2py_3u)(MeCN)](pftb)_2$ -Komplex, 11 mg Komplex in ca. 10 mL Lösungsmittel, $-55^\circ C$; Rote Kurve: $[Fe(TMC)(MeCN)_2](pftb)_2$ -Komplex, 16.7 mg in ca. 10 mL Lösungsmittel, $-65^\circ C$.

575 mV (TFE) und 336 mV (PC) vs fc/fc^+ gemessen. Auch hier bildet der in TFB gemessene Wert mit -271 mV eine Ausnahme. Der Einfluss des Lösungsmittels ist für den **TMC**-Komplex dabei etwas größer, da dieser zwei Koordinationsstellen besitzt, die vom Lösungsmittel besetzt werden können. Der **N₂py₃u**-Komplex hat dagegen nur eine freie Koordinationsstelle.

Die Cyclovoltammogramme der oxidierten Komplexe sind in der Analyse komplizierter. Auch hier sind die erhaltenen Werte für die $E_{p,c}$ -Signale in Tabelle 6.3 aufgelistet. Die aufgenommenen Voltammogramme der oxidierten Komplexe sind in Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 dargestellt. Wie in den Voltammogrammen in MeCN ist auch hier ein kathodisches Spitzenpotential zu erkennen, das der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeschrieben wird. In den Voltammogrammen des **TMC**-Komplexes fällt auf, dass im Gegensatz zu den Messungen in MeCN auch oxidative Signale gemessen werden. Um diese genauer betrachten zu können, sind in Abbildung 6.8 alle gemessenen Zyklen der Messungen in PC für beide Komplexe dargestellt.

Anhand des **TMC**-Komplexes zeigt sich, dass die Intensität des kathodischen Spitzenpotentials mit zunehmendem Messvorgang abnimmt. Wie zuvor erwähnt, wird dieses Signal der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeordnet. Die Abnahme des Signals gilt als weiterer Hinweis, dass die Eisen(IV)-Oxido-Spezies zu einer Eisen(III)-Oxido-Spezies reduziert wird. Diese reagiert, wie bereits zuvor erwähnt, auf Grund ihrer hohen Reaktivität weiter, so dass eine Reoxidation nicht mehr möglich ist.^[56] Im folgenden Zyklus wird daher ein schwächeres Signal gemessen, da auf Grund der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit nun eine geringere Menge an reduzierbarem Eisen(IV)-Oxido-Komplex in der Doppelschicht vorhanden ist. Bei der Folgereaktion handelt es sich, wie bereits zuvor beschrieben, vermutlich um

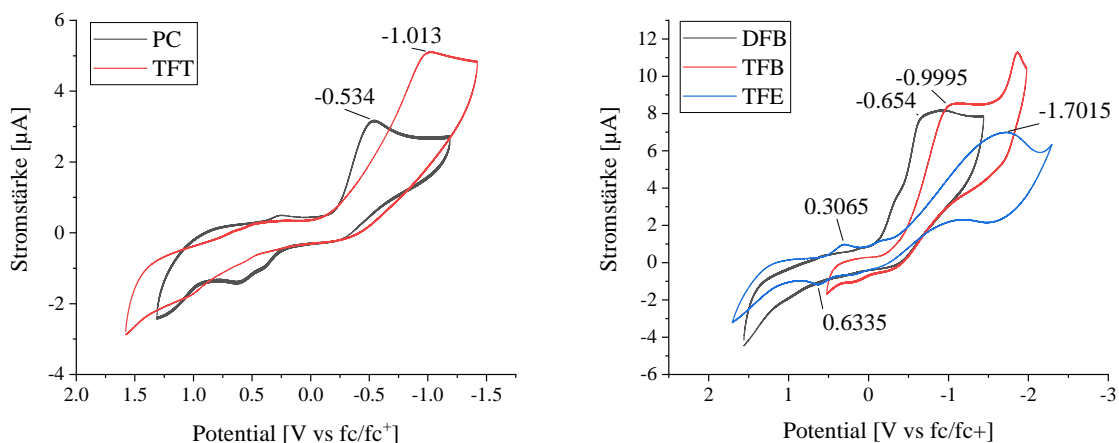


Abbildung 6.6: Cyclovoltammogramme der oxidierten $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})_2](\text{pftb})_2$ -Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), $100 \text{ mM NBU}_4(\text{pftb})$ -Lösung, 0.1 V/s , $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

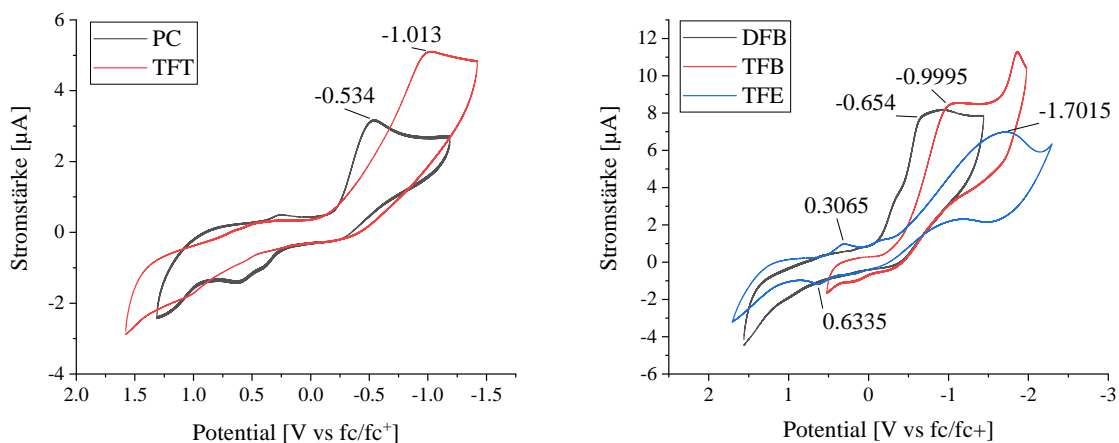


Abbildung 6.7: Cyclovoltammogramme des oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), $100 \text{ mM NBU}_4(\text{pftb})$ -Lösung, 0.1 V/s , $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

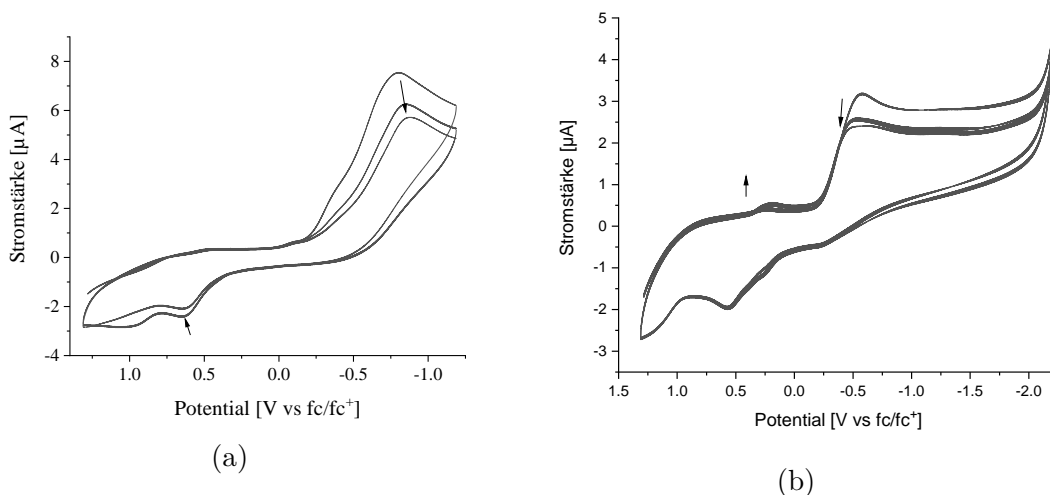


Abbildung 6.8: Cyclovoltammogramm des (a) oxidierten $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})_2](\text{pftb})_2$ -Komplexes und (b) des oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in PC. Gezeigt sind mehrere Zyklen der Messung. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), $100 \text{ mM NBU}_4(\text{pftb})$ -Lösung, 0.1 V/s , -30°C .

eine H-Abstraktion bzw. im Fall des protischen Lösungsmittel TFE um einen PCET. Wie bereits zuvor beschrieben führen beide Folgereaktionen zu einer Eisen(II)-Spezies. Im darauf folgenden oxidativen Potentialdurchlauf kann so, durch die Oxidation der Eisen(II)- zu einer Eisen(III)-Spezies, ein anodisches Spitzenpotential beobachtet werden. Die Abweichung des anodischen Signals von den bereits bestimmten $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentialen wird dabei durch einen anderen Koliganden erklärt.

Weitere Bestätigung findet diese Hypothese im ebenfalls dargestellten Voltammogramm des $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Komplexes (vgl. Abbildung 6.8 (b)). Hier wird nach dem ersten Potentialdurchlauf die Intensivierung eines reduktives Signal beobachtet, welches korrespondierend zum beobachteten oxidativen Signal ist. Dies kann erneut durch die Reduktion der zuvor diskutierten Eisen(III)-Spezies zu einer Eisen(II)-Spezies erklärt werden. Auch für den $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Komplex ist im protischen Lösungsmittel TFE deutlich ein $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Potential zu erkennen, welches analog zum **TMC**-Komplex wahrscheinlich der Hydroxido-Spezies zuzuordnen ist. Die Voltammogramme des $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Komplexes in den anderen Lösungsmitteln zeigen hingegen kaum oxidativen Signale. Jedoch wird das beschriebene Verhalten des abnehmenden kathodischen Signals beobachtet. Die Spektren sind zum Vergleich in Anhang C abgebildet.

Um die H-Abstraktion durch die Eisen(III)-Oxido-Spezies zu verhindern, wurde versucht die einfach zu abstrahierenden H-Atome im Messsystem zu entfernen. Aus diesem Grund wurden Messungen mit PhIO anstatt $^s\text{PhIO}$ durchgeführt, bei welchem nur aromatische H-Atome zur Verfügung stehen. Jedoch wurden trotz dieser Veränderung keine reversiblen Signale gemessen. Auch die Verwendung von Na_2O_2 als alternatives Oxidationsmittel war nicht erfolgreich, da

in aprotischen Lösungsmitteln keine Oxidation der Eisen(II)-Spezies beobachtet wurde. In einem letzten Versuch sollte die Signalauflösung durch die Verwendung eines Silber-Drahts als pseudo-Referenzelektrode verbessert werden, jedoch führte auch dies nicht zum erhofften Ergebnis.

Zusätzlich muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass durch das verwendete Leitsalz und Oxidationsmittel in der Messlösung stets Substanzen vorhanden sind, die Wasserstoffatome zur H-Atom-Abstraktion zur Verfügung stellen. Um diese gänzlich zu eliminieren, müssten die verwendeten Oxido-Komplexe kristallisiert werden, sodass auf eine *in situ* Oxidation der Eisen(II)-Vorläufer verzichtet werden kann. Jedoch ist dies nicht trivial und konnte für die Bispidin-Komplexe noch nicht durchgeführt werden. Auch die Kristallisation des **TMC**-Oxido-Komplexes gelang trotz Literaturvorschrift während dieser Arbeit nicht, jedoch wurde hier auch ein anderes Anion verwendet.^[43] Zudem müssten Leitsalze ohne Protonen eingesetzt werden. So könnte das Ammoniumkation durch ein Leitsalz mit Alkali-Kationen ersetzt werden. Dies würde aber dazu führen, dass dann das Leitsalz als Ionenpaare vorliegt. Schlussendlich können nicht alle H-Quellen aus dem System entfernt werden, da auch die eingesetzten Liganden durch einen intramolekularen Angriff als Quelle dienen können. Möglicherweise könnten jedoch Experimente mit variablen Vorschubgeschwindigkeiten darüber Aufschluss geben, wie schnell die Eisen(III)-Oxido-Spezies weiterreagiert.

Da die H-Atom-Abstraktion nicht unterdrückt werden konnte, wird im Folgenden nochmals genauer auf die zuvor gemessenen Werte eingegangen. In Tabelle 6.3 sind neben den Werten der kathodischen Spitzenpotentiale $E_{p,c}$ und den bestimmten $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentialen die zusätzlich mittels *squarewave voltammetry* (SWV) gemessenen Signale angegeben (vgl. Voltammogramme in Anhang C). Durch den Vergleich der $E_{p,c}$ -Spitzenpotentiale mit den mittels SWV erhaltenen Signalen zeigt sich, dass die kathodischen Spitzenpotentiale der Eisen(IV)-Oxido-Spezies in den SWV-Messungen zu etwas höheren Potentialen verschoben sind. Dies gilt sowohl für den **TMC**-, als auch für den **N₂py_{3u}**-Komplex. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da es sich bei der SWV um eine gepulste Methode handelt, sodass anstelle der einzelnen Halbpotentiale direkt das Redoxpotential bestimmt wird. Des Weiteren werden in den SWV-Messungen zusätzliche Signale beobachtet, die mittels CV nicht zu beobachten waren. Dies liegt daran, dass hier ein besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis vorliegt und somit eine bessere Signalauflösung erreicht wird. Aus diesem Grund werden auch unvermeidbare kleinste Verunreinigungen sichtbar.^[157] Werte, die in der Tabelle eingeklammert sind, folgen aus solchen Verunreinigungen oder konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Deshalb werden diese im Weiteren nicht diskutiert.

Für den oxidierten **TMC**-Komplex sind in PC und TFE neben dem intensiven reduktiven Signal weitere, anodisch verschobene Signale zu erkennen, welche $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Potentialen zugeordnet wurden. Dabei entspricht in TFE der mittels SWV erhaltene Wert den Erwartungen. Mit 638 mV liegt der Wert für das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Potential etwas höher als im CV beobachtet, aber

Tabelle 6.3: Gemessene Fe^{III}/Fe^{II} -Redoxpotentiale der $[Fe(\mathbf{TMC})(MeCN)_2](pftb)_2$ - und $[Fe(\mathbf{N}_2\mathbf{py}_3\mathbf{u})(MeCN)](pftb)_2$ -Komplexe, sowie kathodische Spitzenpotentiale $E_{p,c}$ der oxidierten Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln. Quasi-reversible Signale (QR) sind in diesem Fall kenntlich gemacht. Messbedingungen: *glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, $Ag/AgNO_3$ -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), 100 mM $NBu_4(pftb)$ -Lösung, 0.1 V/s, $-30^\circ C$. SWV: Amplitude/Pulshöhe 0.025 V, Frequenz 15 Hz. Die angegebenen Potentiale sind gegen fc/fc^+ referenziert (nb = nicht bestimmt).

	TMC			$\mathbf{N}_2\mathbf{py}_3\mathbf{u}$			
	$Fe^{III/II}$ $E_{1/2}$ [mV]	$Fe^{IV=O}/Fe^{III-O}$ $E_{p,c}$ [mV]	SWV [mV]	$Fe^{III/II}$ $E_{1/2}$ [mV]	$Fe^{IV=O}/Fe^{III-O}$ $E_{p,c}$ [mV]	SWV [mV]	
PC	520	440	572	336	-534	268	
		-843	-832			-424	
DFB	729	643	nb	566	-654	-268	
		218 (QR)				-556	
		-853				(-895)	
TFB	-300	-1041	-999	-271	-996	-279	
		-1718	-1627			-759	
						(-1775)	
TFT	861	-971 (QR)	-898	548	-1013	0530	
		-1727	-1454			-694	
						(-2702)	
TFE	828	615	(1895)	575	307(QR)	(918)	
		206 (QR)	6375			-1702	338
			215				-1263
			(-1051)				

noch deutlich unter dem bestimmten Redoxpotential mit MeCN-Coligand. In PC hingegen liegt der Wert der SWV sogar höher als das zuvor bestimmte Fe^{III}/Fe^{II} -Potential. In den Lösungsmitteln TFT und TFB wurden hingegen weder in den cyclovoltammetrischen Messungen, noch in den SWV-Messungen Signale für ein Fe^{III}/Fe^{II} -Redoxpotential beobachtet.

Für den $\mathbf{N}_2\mathbf{py}_3\mathbf{u}$ -Komplex fällt auf, dass im Gegensatz zu den CV-Messungen in allen SWV-Messungen ein Signal für das Fe^{III}/Fe^{II} -Potential erhalten wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die nach erfolgter Oxidation stattfindende H-Abstraktion in einem sehr geringen Maße stattfindet. Alternativ könnte auch eine geringe Mengen an Wasser in der Messung vorgelegen haben, so dass ein PCET stattgefunden hat und dadurch ebenfalls eine Eisen(II)-Spezies gebildet wurde. Die Eisen(II)-Spezies liegt jedoch in einem so geringen Maß vor, dass sie nur mittels SWV detektiert werden konnte.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für beide Komplexe unabhängig vom Lösungsmittel negativere reduktive Spitzenpotentiale der Eisen(IV)-Oxido Spezies als für das

Redoxpotential der $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies bestimmt wurden. Obwohl dies zunächst unintuitiv erscheinen mag, gibt es hierfür eine schlüssige Erklärung. Neben den bereits diskutierten Einflüssen auf das kathodische Spitzenpotential, wie dem langsamen Elektronentransfer und der Temperaturabhängigkeit, haben die Liganden einen zentralen Einfluss auf die Lage des Redoxpotentials. Wie bereits in Kapitel 5.3.3 anhand der Messungen des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Potentials des $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$ -Komplexes gezeigt, wurde durch eine Fluorid-Verunreinigung ein signifikant negativeres Redoxpotential ermittelt. Auch bei der im Kenntnisstand besprochenen TauD-Ketoglutarase wurde durch Binden eines negativ geladenen Liganden das Redoxpotential des aktiven Zentrums gesenkt. Hierbei gilt, je höher die Ladung eines Liganden, desto negativer wird das Redoxpotential des Komplexes. Da es sich beim Oxido-Liganden formal um einen zweifach negativ geladenen Liganden handelt, sollte das Redoxpotential sehr stark kathodisch verschoben sein. Die hier diskutierten Werte lassen sich in den zu erwarteten Trend einreihen. Trotz der vermeintlich weniger starken oxidativen Kraft des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials im Vergleich zum $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential, könnten die Werte daher eine gute Beschreibung des kathodischen Spitzenpotentials liefern. Um das zu bestätigen sollten spektroelektrochemische Untersuchungen folgen, um die Oxido-Bande des Absorptionsspektrum mit diesem Potential zu verknüpfen.

6.3. Cyclovoltammetrische Untersuchung von Bispidin-Komplexen

Durch Anpassung der Systemparameter konnte wie im vorherigen Kapitel ausgiebig diskutiert, das absolute $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential nicht bestimmt werden. Daher soll im Folgenden der Einfluss der eingeführten Substituenten an den $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Liganden aus Kapitel 5 untersucht werden. Durch die eingeführten Reste sollte die $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Spezies durch Wasserstoffbrückenbindungen bzw. durch sterische Abschirmung vor Substraten stabilisiert werden. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentiale (trockenes MeCN, rt) wurden bereits in Kapitel 5.3.3 besprochen. Die Werte sind zum besseren Vergleich nochmal in Tabelle 6.4 dargestellt. Im Folgenden wird auf die Potentiale der oxidierten Komplexe eingegangen. Die Voltammogramme wurden dabei ebenfalls in trockenem MeCN bei -30°C aufgenommen (vgl. Abbildung 6.9). Die erhaltenen Werte für die Signale sind ebenfalls in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Zunächst werden die Voltammogramme der oxidierten **Bispamid**-, (**^tBu)**Bispamid**- und **Bispester**- Komplexe genauer betrachtet. Dabei ist für alle Komplexe, ähnlich zum Voltammogramm des Komplexes mit unsubstituierten Liganden, das irreversible kathodische Signal im Bereich von -300 bis -400 mV zu erkennen. Diese werden der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeschrieben. Wie im Kapitel zuvor gezeigt, nehmen die Intensitäten der beobachteten Signale im Laufe der Messung ab (Spektren vgl. Anhang C). Dies impliziert auch hier einen Verbrauch der entstehenden Eisen(III)-Oxido-Spezies. Dadurch, dass MeCN als**

Tabelle 6.4: Eisen(III/II)-Potentiale und $E_{p,c}$ -Signale der oxidierten Komplexe (1 mM, 0.1 M NBu₄PF₆, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃- oder Ag/AgCl-Referenzelektrode (0.01 mM Ag⁺, Triflat-Gegenionen), Glassy-Carbon-Arbeitslektrode, 0.1 V/s Vorschubgeschwindigkeit).

	Fe ^{III/II} -Potentiale $E_{1/2}$ vs fc/fc ⁺ [mV]	$E_{p,c}$ Fe ^{IV} =O/ Fe ^{III} -O vs fc/fc ⁺ [mV]
[Fe ^{IV} (O)(Bispamid)] ²⁺	459.5	-362
[Fe ^{IV} (O)(^t Bu) Bispamid] ²⁺	453	306, -413,
[Fe ^{IV} (O)(Bispester)] ²⁺	661.5 (143.5)	47, -472
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3amin})] ²⁺	371.5	285, -40, -270, -746
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3gua})] ²⁺	578.5 (114.5)	-36, -455, -834
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3u})] ²⁺	698	-555

Lösungsmittel verwendet wird, könnten auch hier durch Spuren von enthaltenem Wasser ein PCET stattfinden, oder es folgt eine H-Abstraktion. Im Gegensatz zu den bisher beobachteten Voltammogrammen zeigt jedoch sowohl der (^t**Bu**)**Bispamid**-Komplex (380 mV) als auch der **Bispester**-Komplex (93 mV) ein reversibles Signal. Diese könnten aus zwei möglichen Gründen beobachtet werden. Einerseits wurde bereits im Fe^{III}/ Fe^{II}-Voltammogramm des **Bispester**-Komplexes ein Signale für den **bispa**-Komplex beobachtet. Deshalb kann das hier bei dieser Messung beobachtete Signal bei 93 mV aus der Verseifung des **Bispester**-Komplexes stammen (Fe^{III}/ Fe^{II}-Redoxpotential **bispa**-Komplex: 149 mV, rt). Die Verschiebung um 56 mV kann durch den Temperaturunterschied resultieren. Eine andere Erklärung muss für den **Bispamid**-Komplex gegeben werden. Hier könnte durch eine unvollständige Oxidation der Eisen(II)-Spezies diese immer noch in der Messlösung vorliegen. Der beobachtete Unterschied von 73 mV kann wieder auf den Temperaturunterschied zurückgeführt werden. Eine andere Möglichkeit für beide Spezies wäre das Beobachten des Fe^{III}/Fe^{II}-Potentials mit Hydroxido-Koligand. Da die Signale jedoch schon beim ersten Messzyklus sehr ausgeprägt sind und diese sich im Lauf der Messung kaum verändern, wird die erste Erklärung hier für wahrscheinlicher gehalten.

Im Gegensatz zu den Voltammogrammen der **Bispamid**-Komplexe und des **Bispester**-Komplexes zeigt sowohl das Voltammogramm des oxidierten **N**₂**py**_{3gua}, als auch das des oxidierten **N**₂**py**_{3amin}-Komplexes zahlreiche Reduktions- und Oxidationssignale. Beim **N**₂**py**_{3amin}-Komplex ist auch hier ein intensives kathodisches Signal bei -270 mV zu erkennen. Dieses nimmt im Lauf der Messung ab, während sich ein dazu korrespondierendes oxidatives Signal ausbildet (vgl. Abbildung 6.10). Auf Grund der Abnahme des Signals wird dieses der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeordnet.

Auf Grund des Beobachtens eines schwach ausgeprägten korrespondierenden oxidativen Signals, scheint das Ligandendesign des **N**₂**py**_{3amin}-Liganden einen stabilisierenden Einfluss auf die

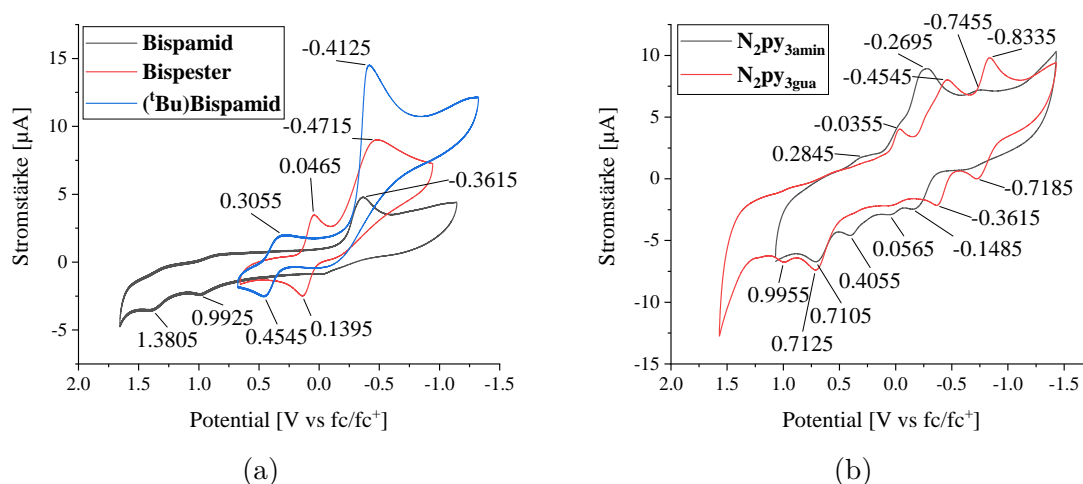


Abbildung 6.9: Cyclovoltammogramme der Triflatkomplexe des (a) oxidierte **Bispamid**-; (**tBu**)**Bispamid**- und **Bispester**-Komplexe und (b) oxidierte **N₂py₃amin**- und **N₂py₃gua**-Komplexe. (Überschuss ^sPhIO, MeCN, (a) –30 °C; (b) rt, 0.1 M NBu₄PF₆-Leitsalzlösung, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, 0.1 V/s). Abgebildete Spektren sind gegen fc/fc⁺ referenziert.

Eisen(III)-Oxido-Gruppe zu haben. Jedoch findet auch hier wieder dem Elektronentransfer folgend eine Reaktion statt. Dies führt erneut entweder zu einer Eisen(III)-Hydroxido-Spezies, die anschließend weiter reduziert wird, oder durch H-Atom-Abstraktion direkt zu einer Eisen(II)-Spezies. Das entsprechende Fe^{III}/Fe^{II}-Potential, welches dem Reduktionssignal bei 285 mV zuzuordnen ist, nimmt im Verlauf der Messung zu, da mit jedem Zyklus eine größere Menge an Eisen(II)-Hydroxido-Komplex vorliegt.

Das Ligandendesign des **N₂py₃gua**-Komplexes scheint die Eisen(III)-Oxido-Spezies noch besser zu stabilisieren. Im Cyclovoltammogramm (vgl. Abbildung 6.10 (b)) sind zwei Quasi-reversible Signale bei –776 mV und –408 mV zu erkennen. Durch die beobachtete Abnahme des Redoxpotentials wird das Signal bei –408 mV dem Fe^{IV}=O/Fe^{III}-O-Potential zugeschrieben. Das Potential bei –776 mV könnte dann die darauf folgende Reduktion zur Eisen(II)-Spezies darstellen. Die Abnahme des reduktiven Signals bei –455 mV wird hierbei wiederum durch eine Folgereaktion unter Bildung einer Fe(III)-Hydroxido-, bzw. Eisen(II)-Hydroxido-Spezies erklärt. Dies kann erneut durch die Zunahme des Signals bei –40 mV, welches der Reduktion der Eisen(III)-Hydroxido-Spezies zur Eisen(II)-Hydroxido-Spezies zugeordnet wird, bestätigt werden. Jedoch sind in diesem Fall die beobachteten Zu- und Abnahmen eher schwach ausgeprägt. Auf Grund der in massenspektrometrischen Untersuchungen beobachteten H-Atom-Abstraktion an der Methylgruppe des Guanidino-Substituenten durch die Oxido-Gruppe (vgl. Kapitel 5.4.2), muss eine räumliche Nähe zwischen beiden Gruppen bestehen. Es ist somit möglich, dass die Stabilisierung des Eisen(III)-Oxido-Komplex sowohl durch eine Was-

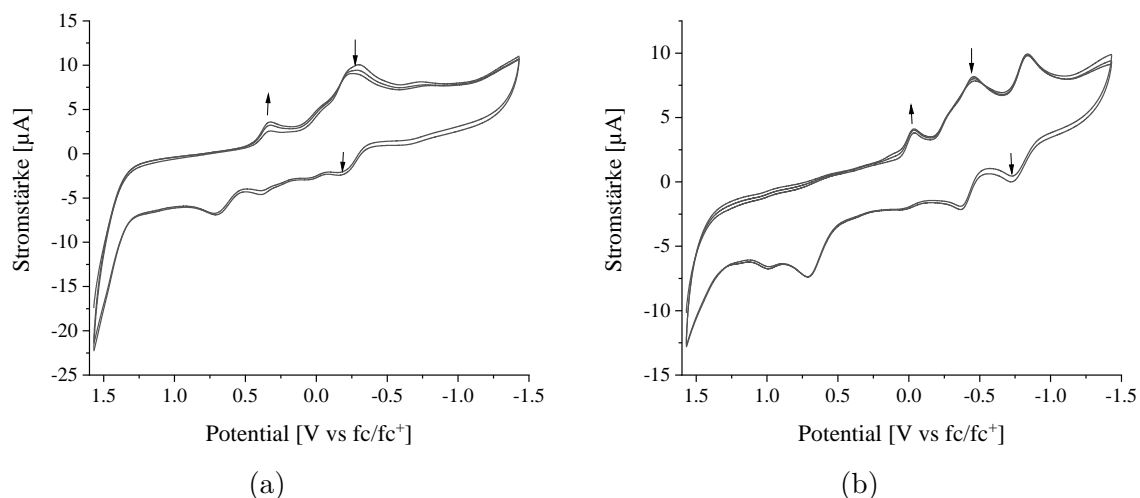


Abbildung 6.10: Cyclovoltammogramm des (a) oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexes und (b) des oxidierten $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexes in MeCN. Gezeigt sind mehrere Zyklen der Messung. *Glassy carbon*-Arbeits Elektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), 100 mM $\text{NBu}_4(\text{PF}_6)$ -Lösung, 0.1 V/s, -30°C .

serstoffbrückenbindung zwischen Guanidino-Gruppe und Oxido-Gruppe stattfindet, als auch durch die sterische Abschirmung. Durch die Kombination beider Effekte ist es hier ebenfalls möglich, ein oxidatives Signal zu erhalten.

Im Anschluss wurden die Potentiale der in diesem Kapitel beschriebenen Komplexe in DFB gemessen. Auf Grund einer geringen Löslichkeit wurden bereits in den Messungen der Eisen(II)-Komplexe eine geringe Signalstärke beobachtet (vgl. Anhang C). Trotzdem konnten in den Messungen der Eisen(IV)-Oxido-Komplexe die zuvor beschriebenen irreversiblen kathodischen Signale beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Messungen in MeCN konnten jedoch für keinen der Komplexe oxidative Signale erhalten werden.

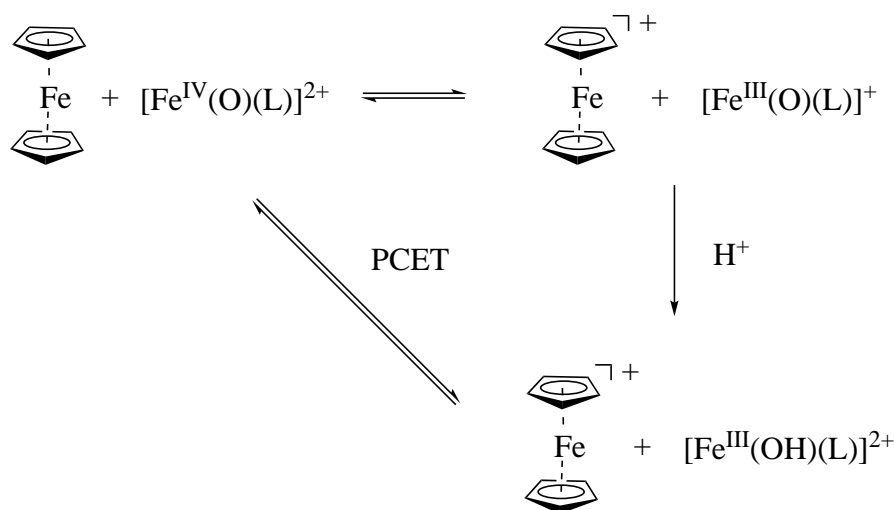
Abschließend bleibt festzuhalten, dass in allen Messungen das kathodische Spitzenpotential beobachtet wurde, welches über die Dauer der Messung an Intensität verliert. Dabei untergeht der gebildete Eisen(III)-Oxido-Komplex eine Folgereaktion, die entweder einer H-Atom-Abstraktion zugeordnet werden kann oder einem mit dem Elektronentransfer gekoppelten Protonentransfer. Dies zeigt sich im Cyclovoltammogramm durch das Beobachten eines $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentials. Für die beiden Komplexe mit $\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin}^-$ und $\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}^-$ -Liganden konnte für das kathodische Spitzenpotential ein korrespondierendes anodisches Signal beobachtet werden. Diese sind zwar nicht reversibel, können aber auf Grund der beobachteten Abnahme des reduktiven Signals der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Reduktion zugeordnet werden. Daraus resultieren vorläufige Werte von -209 mV für $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin})]^{2+}$ und -408 mV für $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})]^{2+}$ für das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotential. Die Werte müssen jedoch durch eingehende Studien, wie spektroelektrochemischen Messungen und weitere

CV-Messungen mit zum Beispiel variablen Vorschubgeschwindigkeiten überprüft werden.

Die hier bestimmten Redoxpotentiale und kathodischen Spitzenpotentiale im Allgemeinen liegen bei deutlich negativeren Werten als die in Kapitel 6.1 bestimmten Redoxpotentiale mittels Redoxtitration (siehe Tabelle 6.5) und stehen damit mit diesen im starken Kontrast. Eine gewisse Diskrepanz wird auf Grund des Vergleichs von Redoxpotentialen mit kathodischen Spitzenpotentialen erwartet, jedoch wurden für die Titrationsen um mehr als 300 mV anodisch verschobene Werte ermittelt. Die bestimmten Werte lagen hier mit Ausnahme des einen Wertes für $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})](\text{OTf})_2$ zwischen 55 mV und -45 mV vs fc/fc^+ . Dagegen liegen die $E_{p,c}$ -Werte, welche durch CV-Messungen bestimmt wurden, zwischen -728 mV und -270 mV. Im vorherigen Teil des Kapitels wurde bereits darauf eingegangen, weshalb die gemessenen Spitzenpotentiale der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeordnet werden. Jedoch lässt sich feststellen, dass die aus diesen Werten resultierenden $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentiale zu klein sind, um Ferrocen und seine Derivate oxidieren zu können. Es wird deshalb vermutet, dass bei den Redoxtitrationen der Wert eines anderen Potentials ermittelt wurde. Eine mögliche Erklärung wäre, dass hierbei das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential bestimmt wurde. Da die Messungen der Titrationsen in MeCN durchgeführt wurden, ist zu vermuten, dass kleine Anteile an Wasser vorhanden waren, so dass eine Eisen(III)-Hydroxido-Spezies gebildet werden konnte. Das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential wird mit steigender Protonenkonzentration zu positiveren Werten hin verschoben und sollte in der Lage sein Ferrocen zu oxidieren. Für den $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Komplex wurde das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential in nassem MeCN auf 980 mV vs fc/fc^+ bestimmt.^[56] Auf Grund der niedrigeren Protonenkonzentration bei den hier durchgeführten Messungen liegt der ermittelte Wert von -35 mV vs fc/fc^+ deutlich unter dem Wert von 980 mV in nassem MeCN. Er liegt jedoch hoch genug, dass im Gleichgewicht ein Teil des Ferrocens oxidiert vorliegen kann. Des Weiteren liegen die in den Cyclovoltammogrammen beobachteten Signale, welche der Reduktion der Eisen(III)-Hydroxido-Spezies zugeordnet zwischen ca. 0 mV bis 300 mV vs fc/fc^+ . Die Werte liegen zudem in einem ähnlichen Bereich wie das bereits in der Literatur bestimmte $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}/\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}_x$ -Potential von 70 mV vs fc/fc^+ für den $\text{N}_2\text{py}_3\text{u}$ -Komplex.^[106] Es wird daher vermutet, dass die $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Spezies weiter reduziert wird. Einen weiteren Hinweis, dass bei den Redoxtitrationen eine Eisen(II)-Spezies gebildet wird, liefern die bei den Redoxtitrationen erhaltenen Absorptionsspektren (vgl. Anhang D) In Abbildung 6.11 sind die Absorptionsspektren des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$ -Komplexes vor und nach der Zugabe verschiedener Äquivalente an Ferrocen abgebildet. Bei 730 nm ist die Eisen(IV)-Oxido-Bande zu erkennen. Nach der Zugabe von Ferrocen entsteht dann die Ferrocenium-Bande bei 615 nm, sowie die Eisen(II)-Bande des Komplexes bei 445 nm. Es bildet sich also eine Eisen(II)-Spezies durch Übertragung zweier Elektronen auf die ursprüngliche Eisen(IV)-Oxido-Spezies. Die Entstehung der Eisen(II)-Banden konnte bei allen Messungen beobachtet werden, außer beim **TMC**-Komplex, da dieser im entsprechenden Bereich keine Absorptionsbande aufweist (vgl. Anhang D). Letztlich stellen die hier diskutierten Beob-

achtungen, im Besonderen die Bildung einer Eisen(II)-Spezies, die Annahmen die bei der Auswertung der Redox titrationen getroffen wurden, stark in Frage. Aus diesem Grund wird ein erweitertes Reaktionsschema angenommen (vgl. Schema 6.2) bei dem der Elektronentransfer mit der Übertragung eines Protons gekoppelt ist. Dies kann zusätzlich mit der möglichen Reduktion der Eisen(III)-Hydroxido-Spezies erweitert werden, was die Auswertung der Daten zusätzlich erschwert. Um diese Vermutung zu unterstützen sollten in folgenden Untersuchungen durch gezielte Protonenzugabe die protonenabhängigen Potentiale bestimmt werden, um dann mittels Pourbaix-Plot den hier bestimmten Wert einordnen zu können. Durch die Verwendung eines Lösungsmittels ohne Protonen könnten die Messungen eventuell auch so durchgeführt werden, dass tatsächlich nur ein Ein-Elektronen-Transfer zu beobachten ist.

Durch diese Schlussfolgerungen lassen sich nun auch die Beobachtungen der Redox titrationsversuche mit dem $\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}$ -Komplex einordnen. Hierbei konnte mit den meisten Ferrocen-Derivaten keine Oxidation beobachtet werden. Erst mit Decamethylferrocen, welches ein Redoxpotential von $-388 \text{ mV vs fc/fc}^+$ (-80 mV vs SCE)^[107,149] besitzt, konnte eine Veränderung im Absorptionsspektrum beobachtet werden. Das mittels CV bestimmte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential liegt mit $-408 \text{ mV vs fc/fc}^+$ selbst gegen Decamethylferrocen zu niedrig um dieses zu oxidieren. Die Eisen(III)-Hydroxido-Spezies, für welche ein Wert von $E_{p,c} = -40 \text{ mV}$ aus dem Cyclovoltammogramm bestimmt wurde kann hingegen Decamethylferrocen, jedoch nicht Ferrocen, oxidieren.

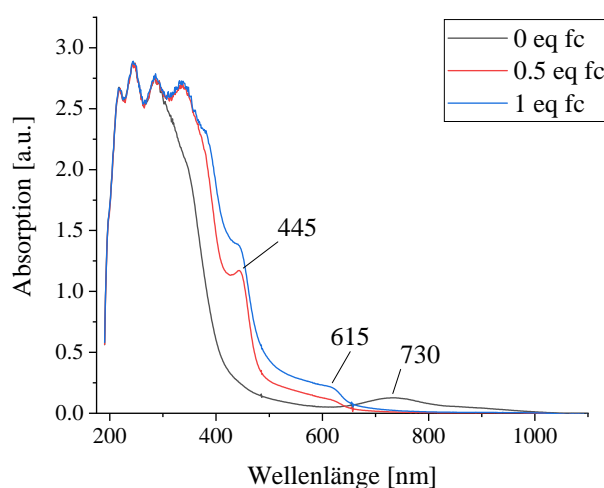


Schema 6.2: Erweitertes Reaktionsschema des Elektronentransfers von Ferrocen auf einen Eisen(IV)-Oxido-Komplex, welcher über einen PCET zur Eisen(III)-Hydroxido-Spezies reduziert wird.

Die hier dargestellten Ergebnisse werfen weitere Fragen auf. So ist die Eisen(IV)-Oxido-Spezies für seine stark oxidierenden Eigenschaften bekannt, was im Widerspruch zu den negativen Potentialen steht. Die meist durchgeführten Reaktionen der Eisen(IV)-Oxido-Spezies sind Sauerstofftransferreaktionen und Reaktionen, die eine H-Atom-Abstraktion

Tabelle 6.5: Übersicht der ermittelten Potentiale verschiedener Komplexe mittels Redox-titration und CV.

Komplex	$E_{1/2}$ Titration [mV vs SCE]	$E_{1/2}$ Titration [mV vs fc/fc ⁺]	$E_{1/2}$ Fe ^{II/III} [mV vs fc/fc ⁺]	$E_{p,c}$ CV [mV vs fc/fc ⁺]
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(MeCN)](pftb) ₂	335 ± 12	-45 ± 12	554	-728
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3u})](pftb) ₂	325 ± 1	-55 ± 1		nb
[Fe ^{IV} (O)(Bispamid)](OTf) ₂	345 ± 7	-35 ± 7	460	-362
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3amin})](OTf) ₂	340 ± 10	-40 ± 10	460	-362
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3amin})](OTf) ₂	435 ± 7	55 ± 7	372	-270
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3gua})](OTf) ₂	616 ± 1	236 ± 1	579	-455
[Fe ^{IV} (O)(N ₂ py _{3gua})](OTf) ₂	nb	nb	579	-455

**Abbildung 6.11:** Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{u})]^{2+}$ (0.5 mM, MeCN, 22.5 °C) ohne, mit 0.5 eq und 1 eq Ferrocen. Bei 445 nm ist die Eisen(II)-Bande sichtbar, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

beinhalten.^[66,116,158,159] Es wurde in der Literatur bereits beschrieben, dass der Zusammenhang zwischen der Fähigkeit zur H-Atom-Abstraktion und dem Redoxpotential von weiteren noch nicht bestimmten Faktoren beeinflusst wird. Dazu zählt beispielsweise der pKa-Wert der Oxido-Gruppe.^[56,72,74] Im Fall der Sauerstoffatomtransfer-Reaktionen wird hingegen davon ausgegangen, dass die Reaktivität vor allem vom Redoxpotential abhängt.^[34] Es ist hierbei jedoch anzumerken, dass es sich dabei um ein zwei Elektronentransfer handelt. Um dies vollständig zu klären, müssen daher noch tiefgehende Untersuchungen stattfinden. Dazu sollten zunächst weitere elektrochemische Untersuchungen durchgeführt werden um die aufgestellte Hypothese zu bestätigen und um ein besseres mechanistisches Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erreichen.

6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Versuche zur Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O} / \text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials durch Veränderung mehrerer Systemparameter diskutiert. Hierbei wurde in den aufgenommenen Cyclovoltammogrammen immer ein kathodisches Spitzenpotential bestimmt, welches jedoch im Vergleich zu den $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentialen stark zu negativeren Werten verschoben vorliegt. Durch die Beobachtung, dass die Intensität dieses Signals im Lauf einer Messung sinkt, wurde dieses der Reduktion der Eisen(IV)-Oxido-Spezies zugeordnet. Dabei wurde die starke kathodische Verschiebung auf einen formal zweifach-negativ geladenen Oxido-Liganden zurückgeführt. Die Irreversibilität des Signals konnte dabei durch die hohe Reaktivität der gebildeten Eisen(III)-Oxido-Spezies erklärt werden. Diese kann durch H-Atom-Abstraktion weiterreagieren, so dass diese im anodischen Potentialdurchlauf nicht reoxidiert werden kann. Ebenso kann ein PCET stattfinden, der ebenfalls ein irreversibles Signal zur Folge hat. Beide Prozesse haben zur Folge, dass ein $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential im Cyclovoltammogramm zu beobachten ist. Durch Verwendung eines Liganden, der die Oxido-Gruppe stabilisiert, konnten für die Komplexe mit $\text{N}_2\text{py}_3\text{amin}$ -Liganden und $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$ -Liganden quasi-reversible Signale für das vorläufige $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O} / \text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential bei -209 mV und -408 mV bestimmt werden. Die Diskrepanz zu den zuvor bestimmten Redoxpotentialen mittels Redoxtitration wurde dadurch erklärt, dass hierbei vermutlich mehrere Prozesse ablaufen, die zur Beobachtung von Eisen(II)-Banden im Absorptionsspektrum führen. Die Auswertung der mittels Redoxtitrationen bestimmten Werte sollte daher neu evaluiert werden.

7. Fazit und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit konnten die Zerfallsmechanismen des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)]^{2+}$ -Komplexes sowohl mit Chlorido- als auch mit MeCN-Koligand mittels HR-ESI-MS und Tandem-MS aufgeklärt werden. Dabei wurde die Bildung einer μ -Oxido-verbrückten Dieisen(III)-Spezies bei niedrigen Oxidationsmittelmengen beobachtet. Bei höheren Konzentrationen wurde hingegen eine $L-H$ Spezies ermittelt, die auf Grund einer intramolekularen H-Abstraktion gebildet wird und anschließend Formaldehyd abspalten kann. Da sowohl beim $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)]^{2+}$ -Komplex mit Chlorido-Koligand, als auch beim Komplex mit MeCN-Koligand der gleiche Zerfallsweg beobachtet wurde, ist dies neben der spektroskopischen Beobachtung ein weiterer Nachweis, dass der Chlorido-Komplex eine Eisen(IV)-Oxido-Spezies als aktives Intermediat besitzt. Dies konnte im Weiteren durch die erfolgreiche Sauerstoffübertragung auf Thioanisol bestätigt werden. Des Weiteren konnte durch Einführen einer Benzylgruppe an N^3 oder N^7 der experimentelle Nachweis erbracht werden, dass die Oxido-Gruppe im N_2py_2 -Komplex *trans* zu N^3 koordiniert. Die μ -Oxido-verbrückte Spezies konnte jedoch nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. Diese sollte daher in zukünftigen Untersuchungen ebenfalls mittels Tandem-MS-Spektrometrie untersucht werden um mögliche Fragmentierungsprodukte zu identifizieren. Ebenso sollte die katalytische Aktivität der dinuklearen Spezies bzw. der Fragmentierungsprodukte durch Sulfoxidierungs- sowie Halogenierungsexperimente untersucht werden. Ergänzend sollten auch synthetische Versuche zur Isolation einer μ -Oxido-verbrückten Spezies weiter verfolgt werden und diese im Zuge weiterer Untersuchungen analog zur μ -Oxido-Spezies ebenfalls hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Substraten analysiert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Synthese neuer Bispidin-Liganden durch Einführen einer Amid-, Amin- bzw. Guanidin-Gruppe an Pyridin 3 durchgeführt. Anschließend wurden die entsprechenden Eisen(II)-Komplexe synthetisiert und deren Eigenschaften spektroskopisch untersucht. Für die Komplexe wurden $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentiale im erwarteten Bereich zwischen 670 mV und 372 mV gemessen. Die zusätzlichen Signale für den **Bispester**-Komplex bzw. den $\text{N}_2\text{py}_3\text{gua}$ -Komplex konnten auf eine durch die Methode verursachte Verseifung bzw. eine Fluorid-Verunreinigung zurückgeführt werden. Durch Untersuchungen mittels UV/Vis-NIR-Spektroskopie wurden die typischen *charge transfer* Banden in den Absorptionsspektren der Eisen(II)-Komplexe beobachtet. Anhand der Absorptionsspektren in Kombination mit den cyclovoltametrischen Daten konnte zudem gezeigt werden, dass die Liganden **Bispamid**, **(^tBu)Bispamid** und **Bispester** hexadentat an das Eisenzentrum koordinieren. Trotz der sechsfach-Koordination konnten auch diese Komplexe zur Eisen(IV)-Spezies oxidiert werden. Offen bleibt, ob bei der Oxidation zur Eisen(IV)-Spezies ein Donor des Liganden dissoziiert oder eine siebenfach-koordinierte Spezies vorliegt. Auf Grund der beobachteten Absorptionsspektren der Eisen(IV)-Spezies wird jedoch vermutet, dass der Sauerstoffdonor der Carbonylgruppe dissoziiert. Durch weiterführende Experimente sollte diese Vermutung bestätigt werden.

Durch *in situ* Reaktionen mit $^5\text{PhIO}$ wurden auch die mit Amin- und Guanidin-Resten substituierten Eisen(II)-Komplexe in die entsprechenden Eisen(IV)-Oxido-Spezies überführt. Die beobachteten Oxido-Banden der Komplexe sind um ca. 40 nm im Vergleich zum unsubstituierten $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Komplex bathochrom verschoben, was ein geringeres Ligandenfeld in der xy-Ebene impliziert. Im Gegensatz dazu wurde im Spektrum des Guanidin-substituierten Komplexes nur eine *charge transfer* oder ligandenbasierte Bande bei 519 nm beobachtet, jedoch keine charakteristische Oxido-Bande. Die Oxido-Spezies konnte jedoch für diesen Komplex durch HR-ESI-MS-Messungen nachgewiesen werden. Es sollten weitere spektroskopische Untersuchungen folgen, um die dd-Bande des Komplexes zu identifizieren. Dies könnte durch MCD-Messungen oder Tieftemperaturmessungen realisiert werden. Des Weiteren wurde die Lebensdauern der Oxido-Komplexe untersucht. Es zeigte sich, dass durch Einführen von deprotonierbaren Amid- oder Amin-Gruppen, diese stark abnimmt. In anschließenden massenspektrometrischen Untersuchungen der Eisen(IV)-Oxido-Komplexe wurden, wie für die Komplexe der tetradentate Liganden, H-Abstraktionen vom Liganden als Zerfallsmechanismus beobachtet. Die einzige Ausnahme bildete dabei der Oxido-Komplex mit $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ -Ligand. Für diesen konnten keine Zerfallsprodukte nachgewiesen werden. In folgenden Untersuchungen sollten die Oxido-Spezies der Komplexe mit pentadentaten Liganden so wie ihre Zerfallsprozesse genauer analysiert werden. So könnte geklärt werden, ob auch hier nach erfolgter H-Abstraktion eine Formaldehyd-Abspaltung erfolgt. Für die **Bispamid**-Derivate sollte allgemein der nukleophile Angriff durch die Oxido-Gruppe eingehend untersucht werden. Auch hier sollte in zukünftigen Projekten die Fähigkeit der neuen Oxido-Komplexe hinsichtlich H-Abstraktionen und Sauerstoffatomtransfer gegenüber Substraten untersucht werden.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Redoxpotentials. Dazu wurden als erstes die Redoxpotentiale mittels Redox titrationen gegen Ferrocenderivate bestimmt, bei dem durch einen Ein-Elektronen-Transfer die Eisen(IV)-Oxido-Spezies zur Eisen(III)-Oxido-Spezies reduziert werden sollte. Die dabei bestimmten Werte unterscheiden sich jedoch stark von den später bestimmten Werten mittels CV. Dies wird durch Spuren von Wasser erklärt, welches nach der erfolgten Reduktion die Eisen(III)-Oxido-Spezies protonieren kann. Dadurch entspricht das gemessene Potential bei den Titrationen nicht dem $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential, sondern wahrscheinlich dem $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential. Da das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Potential auch über dem von Ferrocen liegt, kann so auch erklärt werden warum das Ferrocen überhaupt oxidiert wurde, obwohl die bestimmten $E_{p,c}$ -Werte, bzw. $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potentiale unter diesem liegen. Des Weiteren kann, wie mittels CV gezeigt, auch die entstehende Eisen(III)-Hydroxido-Spezies ebenfalls Ferrocen oxidieren. Ein weitere Hinweis darauf liefert das Beobachten von Eisen(II)-Banden in den Absorptionsspektren der Titrationen. Aus diesem Grund sind die für die Auswertung der Redox titrationen getroffenen Annahmen fragwürdig. Möglicherweise könnte jedoch durch Titrationen in Lösungsmitteln die wasserstoffatomfrei sind, das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ -Potential unter Vermeidung eines PCET bestimmt werden.

Im Weiteren wurde in cyclovoltammetrischen Untersuchungen des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})](\text{pftb})_2$ - und $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})](\text{pftb})_2$ -Komplexes, trotz Verwendung verschiedener aprotischer Lösungsmittel und Variation weiterer Systemparameter, das in der Literatur häufig beschriebene irreversible, kathodisch verschobene Signal beobachtet. Es konnten daher für diese Komplexe keine reversiblen Signale gemessen werden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass in den aprotischen Lösungsmitteln die Protonierung der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ -Spezies vermieden werden konnte, jedoch nach der Bildung der reaktiven Eisen(III)-Oxido-Spezies ein H-Atom Transfer erfolgt. Die Eisen(III)-Oxido-Spezies steht somit nicht mehr zur Reoxidation zur Verfügung. Durch die Verwendung von H-Atom-freien Leitsalzen in Kombination mit polaren H-Atom-freien Lösungsmitteln könnte in zukünftigen Messungen möglicherweise ein reversibles Signal erhalten werden. Dazu könnte statt dem Ammoniumsalz des (pftb)-Anions evtl. das Lithium-Salz verwendet werden. Es könnte zudem ebenfalls Lösungsmittel wie zum Beispiel Iodpentafluorobenzol getestet werden.

Anschließend wurde der Einfluss der neu entwickelten Liganden auf die Reversibilität der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ -Signale untersucht. Dabei konnten unter Verwendung der **Bisamid**-Derivate, sowie des **Bispester**-Komplexes nur das Messen eines kathodischen Spitzenpotentials reproduziert werden. Im Gegensatz dazu konnte sowohl in den Voltammogrammen des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})]^{2+}$ -Komplexes als auch in dem des $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{gua})]^{2+}$ -Komplexes zum kathodischen Spitzenpotential korrespondierende oxidative Signale beobachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Liganden durch ihre Substituenten Wasserstoffbrückenbindungen zur Oxido-Gruppe ausbilden, so dass diese stabilisiert wird. Aus den quasi-reversiblen Signalen ergeben sich die vorläufigen Werte für das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ -Potential von -209 mV für den Amin-substituierten Liganden und -408 mV für den Guanidin-substituierten Liganden. Dabei wird die kathodische Verschiebung der Signale im Vergleich zu den $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentialen durch den formal zweifach negativen Sauerstoffliganden begründet. Die Zuordnung dieser Werte zum $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ -Potential muss jedoch durch weitreichende Untersuchungen bestätigt werden. So sollten Voltammogramme mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen werden, um die Geschwindigkeit, mit welcher die Eisen(III)-Oxido-Spezies abreagiert, abschätzen zu können. Ebenso müssen spektroelektrochemische Messungen vorgenommen werden, um die Potentiale mit den charakteristischen Absorptionsbanden in Verbindung zu bringen. Des Weiteren muss nicht nur das elektrochemische Verhalten eingehend untersucht werden, sondern es muss ein breiteres Verständnis über die ablaufenden Prozesse der durch Oxido-Komplexe initiierten Reaktionen geschaffen werden.

8. Experimenteller Teil

8.1. Materialien und Methoden

8.1.1. Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von ABCR (Karlsruhe, Deutschland), ACROS (Geel, Belgien), Sigma-Aldrich (München, Deutschland), TCI (Eschborn, Deutschland) und Fisher Scientific (Hampton, USA) erworben und, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden käuflich erworben und ohne weiteres Trocknen verwendet. Trockenes Acetonitril wurde von einem Lösungsmittel-Reinigungssystem MB SPS 5 von Braun verwendet. Deuterierte Lösungsmittel für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden von der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) bezogen. Ag(pftb) sowie Li(pftb) wurden vom Arbeitskreis Ingo Krossing, Freiburg, erworben. Difluorbenzol zur Durchführung von CV-Messungen wurde über CaH₂ getrocknet und anschließend destilliert. PhIO und ^sPhIO wurden nach literaturbekannten Synthesen hergestellt.^[160–163] mCPBA wurde vor Verwendung nach literaturbekannter Methode aufgereinigt.^[164]

Die Komplexsynthesen sowie sämtliche Messungen erfolgten mittels Schlenk- bzw. Spritzen-Septum Technik unter Verwendung der Schutzgase Argon und Stickstoff oder in einer Labmaster 130 (1250/780) Glovebox von MBraun.

8.1.2. Methoden der Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit Avance I 200 MHz, Avance II 400 MHz und Avance III 600 MHz Spektrometern (Universität Heidelberg) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard dienten bei den ¹H-NMR-Spektren die Restprotonensignale des jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittels, als externer Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Chemische Verschiebungen δ werden in *parts per million* [ppm] und Kopplungskonstanten J werden in Hertz [Hz] angegeben. Bei ¹⁹F-Messungen wurde auf den externen Standard CCl₃F in CDCl₃ referenziert. Ebenso wurde bei ²⁷Al-Messungen auf den externen Standard [Al(H₂O)₆]³⁺ in D₂O referenziert. Mögliche Kopplungen zwischen ¹⁹F- und ¹³C-Kernen sind auf Grund zu niedriger Substratkonzentration teilweise nicht vollständig aufgelöst. Die Beschreibung der Multiplizität der Signale wird mit den Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, sext = Sextett und m = Multipllett angegeben.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Dr. Jürgen Gross durchgeführt. EI-Messungen wurden an einem JEOL AccuTOF GCx mit einem *flight-of-time* Detektor durchgeführt. Sowohl HR-ESI-Messungen als auch Tandem-MS-Messungen wurden an einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR aufgenommen. Simulierte Isotopenmuster wurden mit der Compass-Software von Bruker erstellt.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem vario MIKRO cube Gerät von Elementar im mikroanalytischen Labor der chemischen Institute der Universität Heidelberg gemessen.

UV/Vis-NIR-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren sowie die Bestimmung der Halbwertszeiten $t_{1/2}^*$ wurden unter Inertgas-Atmosphäre an einem Agilent 8453 Spektrometer mit der USP-203-A Kühleinheit von Unisoku in Quarzküvetten mit einem Strahlendurchgang von einem Zentimeter aufgenommen. Die Darstellung und Auswertung der Spektren erfolgte mit OriginPro2019b.

Messungen in SO₂ wurden am einen TIDAS II Instrument von J&M mit einer Ganz-Quarz-Tauchsonde 661.202-UVS, 10 mm von Hellma Analytics durchgeführt. Dazu wurde SO₂ mittels Stickstoff-Isopropanol-Kältebad in ein Schlenkrohr einkondensiert. Nach Aufnahmen des Dark- und Referenzspektrum wurde der entsprechende Eisenkomplex dazugegeben, anschließend das Oxidationsmittel. Mit dieser Methode können keine Aussagen über die genauen Konzentrationen gegeben werden, da das einkondensierte Volumen des Lösungsmittels nicht eindeutig bestimmt werden kann.

GC- und GC-MS-Messungen

Gaschromatographische Trennungen wurden mit einem Varian GC3900 mit angeschlossenem CP-8410 Autosampler von Agilent, über eine BP10 Säule (30 m, 0.25 mm Durchmesser, 0.25 µm Schichtdicke) der Firma SGE mit Helium als Trägergas durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels eines Flammenionisations-Detektors (FID), die Quantifizierung erfolgte durch Kalibration der jeweiligen Produkte.

Gaschromatographisch-gekoppelte Massenspektren (GC-MS) wurden mit einer Ultra Trace GC mit ISQ Single Quadropole MS von Thermo Fisher Scientific gemessen. Die Trennung erfolgte über eine TG-1701MS Säule (30 m Länge, 0.25 mm Durchmesser, 0.25 µm Schichtdicke) von Thermo Scientific mit Helium als Trägergas und gekoppeltem FID.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden an einem puriFlash® XS 420 V 1.00 mit UV-Detektor von Interchim durchgeführt. Als stationäre Phase wurde Silica gel (Porengröße 60 Å, Partikelgröße 40 µm–63 µm, 230 - 400 mesh, Honeywell). Lösungsmittelgemische aus DCM/MeOH oder PE/EE wurden als flüssige Phase verwendet.

Cyclovoltammetrie-Messungen

Elektrochemische Messungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre auf einer CH Instruments 660D Electrochemical Workstation mit einem 3-Elektroden-Aufbau, bestehend aus einer Arbeitselektrode (PFCE 3 Glassy Carbon Working Elektrode), einer Platin-Hilfselektrode und entweder einer Silber/Silbernitrat Referenzelektrode (0.01 M AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆ in MeCN) oder einer Silber-Pseudo-Referenzelektrode für nicht-wässrige Systeme verwendet. Für wässrige Systeme wurde eine 0.1 M Silber/Silberchlorid Referenzelektrode (0.01 M AgCl, 3 M NaCl in H₂O) verwendet. Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde die Messzelle durch Kryostat-Kühlung gekühlt (Lauda Proline RP 845). Als Leitsalz wurde NBu₄PF₆ für Eisen-(OTf)-Komplexe verwendet. Für die Eisen-(pftb)-Verbindungen wurde NBu₄(pftb) verwendet. Dieses wurde ausgehend von Li(pftb), welches vom Arbeitskreis Ingo Krossing erworben wurde, nach Literaturvorschrift hergestellt.^[165] Die erhaltenen Datensätze wurden mit dem Programm OriginPro2019b ausgewertet.

Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalysen wurden im strukturanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit einem Agilent Technologies Supernova-E CCD-Diffraktometer (Cu-K α - und Mo-K α -Strahlung) durchgeführt. Die so erhaltenen Daten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Die Messungen, sowie das Lösen und Verfeinern der jeweiligen Strukturen, wurden durch Prof. Dr. Hubert Wadepohl und Heidrun Haungs durchgeführt. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen Ortep-III und POV-Ray (Version 3.7).

Datensätze beginnend mit mo_ wurden auf einem Bruker Venture D8 Diffraktometer (Mo(K α)-Strahlung, T = 100 K) aufgenommen. Die Messungen, sowie das Lösen und Verfeinern der jeweiligen Strukturen, wurden durch Angela Schwarz und Dr. Michael Gast durchgeführt.

Durchführung der Sulfoxidierungsexperimente mit Thioanisol

Die Methode für die gaschromatographischen Messungen wurde mit folgenden Werten erstellt: Injektor-Temperatur 250 °C, Detektor-Temperatur (FID) 280 °C, Gasflussrate Helium 25 mL/min, Gasflussrate Wasserstoff 30 mL/min, Gasflussrate synthetische Luft 300 mL/min.

8. Experimenteller Teil

Der Trägergasfluss auf der Säule betrug 0.9 mL/min. Das verwendete Heizprogramm für den Säulenofen ist in Tabelle 8.1 gezeigt.

Tabelle 8.1: Verwendetes Heizprogramm für den Säulenofen.

Heizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Verweildauer bei angegebener Temperatur [min]
Initial	40	1
60	150	5
30	260	6

Für die oben gewählten Bedingungen ergeben sich folgende Retentionszeiten (Tabelle 8.2) für die untersuchten Substanzen:

Tabelle 8.2: Retentionszeiten der zu analysierenden Substanzen sowie des internen Standards unter Verwendung der oben genannten Methode.

Substanz	Retentionszeit [min]
Thioanisol	5.26
Naphtalin (interner Standard)	6.42
Methylphenylsulfoxid	9.76

Kalibrierung auf Thioanisol und Methylphenylsulfoxid (MPSO)

Die Kalibrierung wurde für das Gerät Varian GC3900 nach Geräte-Vorschrift durchgeführt. Als interner Standard für die Kalibrierung wurde Naphtalin gewählt, welches mit den zu untersuchenden Substanzen nicht reagiert und nicht mit den Retentionszeiten kollidiert (siehe Tabelle 8.2). Dies ist notwendig, da die Kalibrierung über die Peak-Flächen der Substanzen und die des Standards durchgeführt wird. Durch Variation der Verhältnisse, bei der die Konzentration des Standards gleich bleibt, und die Stoffmenge der Substanzen kontinuierlich erhöht wird, kann somit eine Kalibriergerade gebildet werden. Die verwendeten Verhältnisse und Stoffmengen sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

Tabelle 8.3: Stoffmengen n der zu quantifizierenden Stoffe und des internen Standards sowie deren Verhältnisse Q zueinander.

Verhältnis Q	0.5	1	10	20	40	50
$n(\text{Produkt})$ [μmol]	0.5	1	10	20	40	50
$n(\text{Standard})$ [μmol]	1	1	1	1	1	1

Die Kalibrierung für Thioanisol und MPSO wurde anhand von sechs verschiedenen Stoffmengenverhältnissen durchgeführt. Dabei wurde jede Messung drei Mal wiederholt, um eventuelle Fehler beim Ansetzen der Kalibrierungslösungen auszugleichen. Die entsprechenden Kalibrierungsgeraden wurden durch den Durchschnitt der jeweiligen drei Messungen gelegt.

Die Proben für die Messpunkte wurden mit Hilfe von zwei Produktlösungen (Produktlösung 1: 5 mM für jeweils Thioanisol und MPSO, Produktlösung 2: 50 mM für jeweils Thioanisol und MPSO) und einer Standardlösung (10 mM Naphtalin) erstellt. Diese wurden auf ein Gesamtvolumen von 1 mL gebracht, wovon 1 μ L eingespritzt wurde. Die verwendeten Verhältnisse von Produkt- und Standardlösung sind in Tabelle 8.4 aufgelistet. Die so resultierenden Eichgeraden haben ein Bestimmtheitsmaß für Thioanisol von $R = 0.9993$ und für Methylphenylsulfoxid von $R = 0.9994$.

Tabelle 8.4: Zusammensetzung der einzelnen Kalibrierungsproben mit bestimmten Stoffmengenverhältnissen Q . Die Proben mit den Verhältnissen $Q = 0.5$ und $Q = 1$ wurden mit Produktlösung 1 erstellt, während die anderen Proben mit Produktlösung 2 angesetzt wurden.

Verhältnis Q	0.5	1	10	20	40	50
Standardlösung [μ L]	100	100	100	100	100	100
Produktlösung [μ L]	100	200	150	300	600	750
Lösungsmittel [μ L]	800	700	750	600	300	150

Oxidationsreaktion von Thioanisol

Die Messlösungen für die Bestimmung von MPSO hatten folgende Zusammensetzung: Es wurden pro Messung 0.5 mL einer 4 mM Eisen(II)-Lösung, 1.3 mL absolutes MeCN und 0.23 mL Thioanisol verwendet. Des Weiteren wurden für die Experimente bei konstanter Ionenstärke 77.5 mg NBu_4PF_6 als Feststoff hinzugegeben. Die sich daraus ergebende Probe hat ein Gesamtvolumen von 2.03 mL mit folgenden Konzentrationen: 1 mM für die Eisen(II)-Spezies, 100 mM für den Elektrolyten und 1 M für das Substrat. sPhIO wurde als Letztes als Feststoff zu der Reaktionslösung gegeben. Dabei entsprechen 0.7 mg 1 eq und 68 mg 100 eq, was einer Konzentration von 1 mM an Eisenkomplex bzw. 100 mM an Oxidationsmittel entspricht. Die Reaktionslösung wurde 1 h bzw. 24 h unter Schutzgas und bei rt gerührt. Anschließend wurde zur Probe 100 μ L der Standardlösung hinzugegeben. Die Lösung wurde über eine Pipettensäule filtriert, um den Eisenkomplex abzutrennen und es wurde mit 1 mL MeCN nachgespült. Von dieser Lösung wurde 1 mL für die GC-Analyse verwendet.

Jedes Experiment wurde mindestens drei Mal durchgeführt. Ergaben sich dabei Ausreißer für die Ausbeuten von MPSO, wurden entsprechend weitere Experimente durchgeführt. Angegeben

sind immer die Mittelwerte dieser Experimente. Die Standardabweichung wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Standardabweichung} = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n}}$$

wobei \bar{x} der Mittelwert und n die Anzahl der durchgeführten Experimente ist.

Tandem-Massenspektrometrie und Untersuchung von Reaktionslösungen via HR-ESI-MS

Für von der Oxidationsmittelkonzentration abhängige HR-ESI- sowie Tandem-MS-Messungen wurden die Proben in der Glovebox präpariert. Die Messlösungen hatten eine Eisenkomplex-Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ M in abs. MeCN. Um große Wägefehler zu vermeiden wurde mit Verdünnungsreihen gearbeitet. Im Allgemeinen wurde eine 1.26 mM Fe(II)-Stammlösung des zu untersuchenden Komplexes angesetzt. Von dieser Stammlösung wurde 1 mL entnommen und auf 10 mL aufgefüllt. Mit der gleichen Herangehensweise wurden auch die Lösungen mit dem Oxidationsmittel sPhIO angesetzt. Hier wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von 2.9 mM hergestellt. Auch hier wurde 1 mL entnommen und auf 10 mL verdünnt, um eine Lösung der richtigen Konzentration zu erhalten.

Die Reaktionen wurden mit den oben beschriebenen Lösungen mit einem Gesamtvolumen von 2 mL angesetzt. Die entsprechend verwendeten Mengen sind in Tabelle 8.5 aufgelistet. Falls nicht anders vermerkt, wurden Oxidationen 1 h bei rt gerührt bevor die entsprechenden Messungen durchgeführt wurden. Es wurde darauf hin 1 mL der Reaktionslösung entnommen, über einen Spritzenfilter filtriert und in ein Vial mit Septum gefüllt. Anschließend wurden die Messungen durchgeführt.

Tabelle 8.5: Probenzusammensetzung bei verschiedener Oxidationsmittelkonzentrationen.

Menge an zugegebenem Oxidationsmittel	0.55 eq	1.5 eq	3.5 eq	10 eq
Fe(II)-Lösung	158 μ L	158 μ L	158 μ L	158 μ L
sPhIO-Lösung	37.9 μ L	103.5 μ L	241 μ L	689.7 μ L
MeCN	1.8 mL	1.74 mL	1.6 mL	1.15 mL

Redox titrationen

Die Redox titrationen wurden an einem Agilent 8453 unter Schutzgasatmosphäre bei rt nach literaturbekannter Methode durchgeführt.^[107,145] Dazu wurden zur Eisen(IV)-Oxido-Lösung (0.5 mM in MeCN) unter Schutzgas verschiedene Äquivalente (0.25, 0.5, 1, 2, 4) von Ferrocen-derivaten gegeben. Die Eisen(IV)-Oxido-Spezies wurde dabei im Voraus mit einem Überschuss an PhIO erzeugt, indem 5 eq–10 eq des Oxidationsmittels unter Schutzgas zu einer 0.5 mM Eisen(II)Komplex-Lösung in einem Zentrifugenglas gegeben wurde. Nach 4 min im Ultraschallbad, um die Reaktanten zur Reaktion zu bringen und anschließend abzentrifugieren des überschüssigen PhIO (5 min, 2000 rpm) wurde die Lösung in eine Schutzgasküvette transferiert und Ferrocen hinzugegeben. Anhand der Entstehung der charakteristischen Ferrocenium-Bande wurde die Reaktion verfolgt.

Die Auswertung erfolgte mit dem Programm OriginPro2019b. Als erstes wurden dafür die aufgenommenen Spektren Nulllinien-korrigiert. Anschließend wurde über die Extinktionskoeffizienten der Ferrocenium-Bande die Konzentration an Ferrocenium bestimmt. Mit diesen konnte dann mit folgenden Gleichungen die Gleichgewichtskonstante K_{et} bestimmt werden^[107,113,147]:

$$K_{et} = \frac{[\text{Fc}^+][[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+]}{[\text{Fc}][[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]} \quad (1)$$

nun können folgende Annahmen getroffen werden:

1. $[[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+] = [\text{Fc}^+]$
2. $[\text{Fc}]_0 = [\text{Fc}] + [\text{Fc}^+]$
3. $[[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0 = [[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}] + [[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+]$

Damit lässt sich (1) folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{et}} &= \frac{([\text{Fc}] - [\text{Fc}^+])([[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0 - [\text{Fc}^+])}{[\text{Fc}]^2} \\ &= \left(\frac{[\text{Fc}]_0}{[\text{Fc}^+]} - 1 \right) \left(\frac{[[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0}{[\text{Fc}^+]} - 1 \right) \end{aligned} \quad (2)$$

wird nun die Variable

$$\alpha = \frac{[\text{Fc}^+]}{[[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0}$$

definiert, vereinfacht sich (2) folgendermaßen:

$$(\alpha^{-1} - 1)^{-1} = K_{et} \frac{[\text{Fc}]_0}{\alpha [[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0 - 1} \quad (3)$$

Durch graphische Auftragung von $(\alpha^{-1} - 1)^{-1}$ gegen $[\text{Fc}]_0 / (\alpha [[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0 - 1)$ kann aus der Geradensteigung nun K_{et} abgelesen werden.

Mit dem jeweils bekannten Redoxpotential des verwendeten Ferrocenderivats kann nun mit K_{et} das Ein-Elektronen-Redoxpotential der Untersuchten Eisen(IV)-Oxido-Spezies ermittelt werden:

$$E_{1/2, [\text{Fe}]} = E_{1/2, [\text{Fc}]} + \frac{RT}{F} \ln(K_{et}) \quad (4)$$

mit R = ideale Gaskonstante und F = Faraday-Konstante. Der σ -Bereich wird mittels Fehlerfortpflanzung aus der Geradensteigung ermittelt:

$$\Delta E_{1/2} = \left| \frac{RT}{FK_{et}} \right| \Delta K_{et} \quad (5)$$

8.2. Synthesen

Die Synthesen der Bispidin-Liganden **N₂py₂**, **DiN₂py₂**, **N₂py₂BnN³**, **N₂py₂Bn⁷**, **N₂py₃u** sowie **N₂py₃o**^[61,127,166–170] und die Synthese des **Hbisp**a-Liganden^[128,131,171] erfolgte nach literaturbekannter Vorschrift. Der TMC-Ligand wurde käuflich erworben (TCI).

Die Synthesen der **N₂py₂-**, **N₂py₃u-** sowie die **N₂py₃o-**Eisenkomplexe mit jeweiligen Chlorido- oder Triflat-Gegenionen wurden nach literaturbekannten Vorschriften durchgeführt und die Reinheit der Komplexe wurde vor Verwendung mittels HR-ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse überprüft.^[61]

Der $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2](\text{pftb})_2$ -Vorläufer, sowie der Eisen-TMC-Komplex mit (pftb) als Gegenion wurden ebenfalls nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und mittels Massenspektrometrie, sowie ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie charakterisiert.^[150] Die Umsetzung von $\text{Li}(\text{pftb})$ zu $\text{NBu}_4(\text{pftb})$ erfolgte ebenfalls nach Literaturvorschrift.^[165]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1) zur Kopplung des Bispidin-Gerüsts mit Picolinsäure- oder Aminopyridin-Derivaten

Das entsprechende Bispidol wurde in MeCN gelöst. Zur Lösung wurden 1 eq des entsprechenden bromosubstituierten Picolinsäure- oder Aminopyridin-Derivats und 6 eq Na_2CO_3 gegeben. Die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Na_2CO_3 abfiltriert. MeCN wurde am Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in gleichen Teilen H_2O und EE aufgenommen. Nach Trennung der Phasen und dreimaligem Waschen der wässrigen Phase mit EE wurden die kombinierten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Die jeweils nachfolgende weitere Aufarbeitung wird gesondert bei den entsprechenden Synthesen beschrieben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2) zur Kopplung von Aminen an Säuregruppen mittels COMU-Reagenz

Das TFA-Salz des **Hbisp**a-Liganden wurde in EE mittels Ultraschallbad für 5 min suspendiert. Anschließend wurde DIPEA (3 eq) bei rt hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 0°C gekühlt, COMU (1 eq) zugegeben und die Mischung für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf rt wurde das Reaktionsgemisch für weitere 30 min gerührt bevor das entsprechende Amin (1 eq) zugegeben wurde. Auf die darauf folgende Reaktionsdauer wird bei den entsprechenden Versuchsvorschriften eingegangen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung drei Mal mit H_2O gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt um den entsprechenden Liganden zu erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3) zur Herstellung von Triflat-Eisen(II)-Komplexen mit fünfzähligen Liganden

Es wurden jeweils 1 eq Bispidin-Ligand und 1 eq des Eisen(II)-Triflat-Salzes unter Schutzgas in absolutem MeCN gelöst. Nachdem 16 h gerührt wurde, wurde das Lösungsmittelvolumen auf ca. die Hälfte eingengt. Nach wenigen Tagen wurde das Produkt als kristalliner Feststoff durch abfiltrieren des Überstands erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4) zur Herstellung von Chlorido-Eisen(II)-Komplexen

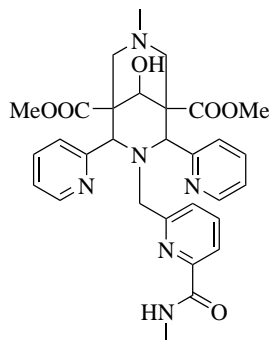
Es wurden 1 eq Bispidin-Ligand und 1 eq des Eisen(II)-Chlorid-Salzes unter Schutzgas in absoluten MeCN gelöst. Nachdem für 2 h gerührt wurde, wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und das Produkt als orangener Feststoff erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV5) zur Herstellung von (pftb)-Eisen(II)-Komplexen

In der Glovebox wurden 1 eq des jeweiligen Liganden und 1 eq des Eisen(II)(pftb)-Salzes eingewogen und in absolutem MeCN gelöst. Nach Rühren für 16 h wurde die Reaktionslösung stark eingeeengt, bis Feststoffbildung beobachtet wurde. Um eine möglichst quantitative Fällung des Produkts zu erhalten, wurde die Lösung für 18 h bei rt stehen gelassen und anschließend der Feststoff abfiltriert.

8.3. Synthese der Liganden

Dimethyl 9-hydroxy-7-methyl-3-((6-(methylcarbamoyl)pyridin-2-yl)methyl)-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat

**Bispamid**

574.25 g/mol

 $C_{30}H_{34}N_6O_6$

Hbispa (500 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV2 in 50 mL EE mit DIPEA ((340 mg, 2.66 mmol, 3.0 eq), COMU (380 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq) und 40%-ige Methylamin-Methanol-Lösung (80 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer betrug 63 h. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus MeOH umkristallisiert, um **Bispamid** (250 mg, 0.43 mmol, 49 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, MeOD, 295.0 K): δ [ppm] = 8.46 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, \underline{H}_{arom}), 8.17 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, \underline{H}_{arom}), 7.96 – 7.87 (m, 3H, \underline{H}_{arom}), 7.79 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, \underline{H}_{arom}), 7.33 (ddd, $J = 7.4, 4.9, 1.2$ Hz, 2H, \underline{H}_{arom}), 6.90 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, \underline{H}_{arom}), 4.88 (s, 2H, N^3CH), 4.40 (s, 1H, CHOH), 3.58 (s, 6H, COOCH_3), 3.51 (s, 2H, N^3CH_2), 3.13 (s, 3H, CONHCH_3), 2.36 (dd, $J = 98.0, 12.0$ Hz, 4H, $\text{N}^7\text{CH}_2_{ax/eq}$), 2.22 (s, 3H, N^7CH_3).

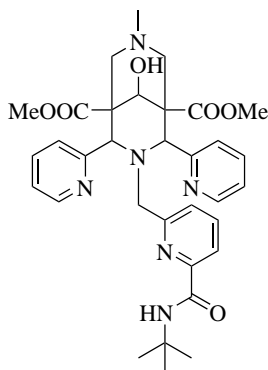
$^{13}\text{C-NMR}$ (159.90 MHz, MeOD, 295.0 K): δ [ppm] = 173.9, 167.5, 161.3, 156.2, 150.17, 149.5, 139.0, 138.1, 128.3, 125.7, 124.4, 121.2, 72.1, 71.2, 56.1, 54.2, 52.5, 52.2, 46.3, 26.7.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42351): [M] ber.: C 62.71, H 5.61, N 14.63 %; exp.: C 61.38 H 6.00, N 14.23 %.

HR-ESI MS (pos, DCM/MeOH): $[M + H]^+$ ber.: 575.2613; exp.: 575.2615 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd13 (KD178).

Methyl 5-acetoxy-3-((6-(*tert*-butylcarbamoyl)pyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



(^tBu)Bispamid

616.30 g/mol

C₃₃H₄₀N₆O₆

HBispa-TFA-Salz (490 mg, 0.73 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV2 in 50 mL EE mit DIPEA (282 mg, 2.20 mmol, 3.0 eq), COMU (312 mg, 0.73 mmol, 1.0 eq) und *tert*-Butylamin (53 mg, 0.73 mmol, 1 eq) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer betrug 7 d. Das Produkt wird als orangener Feststoff (430 mg, 0.70 mmol, 95 %) erhalten. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus heißem MeOH erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, MeOD, 294.2 K): δ [ppm] = 8.45 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H_{arom}), 8.16 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_{arom}), 8.04 – 7.82 (m, 3H, H_{arom}), 7.76 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 7.31 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.2 Hz, 2H, H_{arom}), 6.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_{arom}), 4.83 (s, 2H, N³CH), 4.41 (s, 1H, CHOH), 3.58 (s, 6H, COOCH₃), 3.53 (s, 2H, N³CH₂), 2.37 (dd, J = 68.7, 12.1 Hz, 4H, N⁷CH₂_{ax/eq}), 2.23 (s, 3H, N⁷CH₃), 1.61 (s, 9H, C(CH₃)₃).

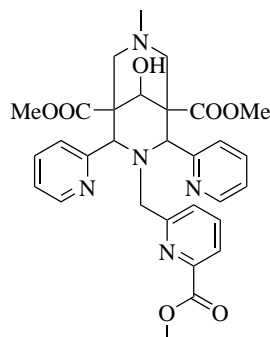
¹³C-NMR (100.55 MHz, MeOD, 294.9 K): δ [ppm] = 173.8, 165.6, 161.2, 156.1, 151.0, 149.4, 138.8, 137.8, 128.4, 125.7, 124.2, 120.9, 72.1, 71.4, 57.1, 54.2, 52.5, 52.3, 52.2, 46.3, 29.6.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42764): [M + H₂O] ber.: C 62.45, H 6.67, N 13.24 %; exp.: C 62.03 H 6.57, N 13.95 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): [M + H]⁺ ber.: 617.3082; exp.: 617.3081 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd14 (KD182).

Methyl 5-acetoxy-9-hydroxy-3-((6-(methoxycarbonyl)pyridin-2-yl)methyl)-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



Bisester

575.24 g/mol

C₃₀H₃₃N₅O₇

Nach AAV1 wurde das Bispidol **B2** (500 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) in 50 mL MeCN gegeben und mit Methylesterpicolinsäurebromid **2** (269 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) und Na₂CO₃ (746 mg, 7.00 mmol, 6.0 eq) für 63 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt als beiger Feststoff (400 mg, 0.70 mmol, 58 %) erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Umkristallisieren aus EE erhalten werden.

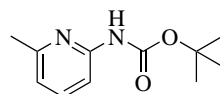
¹H-NMR (600.13 MHz, MeCN, 295.2 K): δ [ppm] = 8.35 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, H_{arom}), 8.01 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{arom}), 7.75 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 7.69 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H_{arom}), 7.57 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 7.15 (ddd, *J* = 7.3, 4.7, 1.2 Hz, 2H, H_{arom}), 6.91 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 4.87 (s, 2H, N³CH), 4.73 (s, 1H, CHOH), 3.60 (s, 2H, N³CH₂), 3.58 (s, 6H, COOCH₃), 2.23 (d, *J* = 43.5 Hz, 4H, N⁷CH₂_{ax/eq}), 2.14 (s, 3H, N⁷CH₃), 1.97 (s, 3H, Pic-COOCH₃).

¹³C-NMR (150.92 MHz, MeCN, 295.2 K): δ [ppm] = 172.8, 166.2, 159.0, 148.6, 137.3, 136.3, 127.8, 124.8, 123.3, 122.9, 72.3, 71.4, 60.5, 53.5, 52.6, 51.9, 51.6, 45.7, 20.2, 14.1.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43233): [M] ber.: C 62.60, H 5.78, N 12.17 %; exp.: C 61.78 H 6.03, N 11.63 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M + H]⁺ ber.: 576.2453; exp.: 576.2461 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd27 (KD259).

tert-Butyl(6-methylpyridin-2-yl)carbammat**4**

208.12 g/mol

C₁₁H₁₆N₂O₂

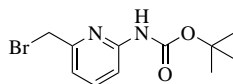
2-Pyridylamin **3** (6.82 g, 63 mmol, 1 eq) wurde in 150 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Boc₂O (13.76 g, 63 mmol, 1 eq) wurde in 70 mL DCM gelöst und zur Reaktionslösung hinzugegossen. Die Mischung wurde über Nacht bei rt gerührt. Anschließend wurde drei Mal mit H₂O und ein Mal mit Brine gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (PE:EE 10:1), wurde das Produkt als farbloses Öl (8.18 g, 39 mmol, 62 %) erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.2 K): δ [ppm] = 9.62 (d, *J*=8.3 Hz, 1H, H_{arom}), 9.48 (t, *J*=7.9 Hz, 1H, H_{arom}), 8.75 (d, *J*=7.4 Hz, 1H, H_{arom}), 4.33 (s, 3H, CH₃), 3.43 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₂Cl₂, 295.2 K): δ [ppm] = 157.5, 152.9, 151.9, 138.8, 118.2, 109.1, 81.1, 28.5, 24.3.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42886): [M] ber.: C 63.44, H 7.74, N 13.45 %; exp.: C 63.16, H 7.80, N 14.27 %.

EI (pos.): [M]⁺ ber.: 208.1212, exp.: 208.1210.

tert-Butyl(6-(bromomethyl)pyridin-2-yl)carbammat**5**

286.03 g/mol

C₁₁H₁₅BrN₂O₂

Das Boc-geschützte Methylaminopyridin **4** (2.240 g, 10.76 mmol, 1.2 eq) wurde in 50 mL trockenem Chlorbenzol gelöst. Nach Zugabe von NBS (1.59 g, 8.96 mmol, 1.0 eq) und AIBN (0.15 g, 0.90 mmol, 0.1 eq) wurde die Reaktionsmischung für 6 h zum Rückfluss erhitzt und

nach Abkühlen auf rt über Nacht gerührt. Anschließend wurde der gebildete Feststoff abfiltriert und das Filtrat wurde eingengt. Das Produkt (350 mg, 1.22 mmol, 14 %) wurde nach Säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, PE:EE 99:1 →80:1) als gelbes Öl erhalten.

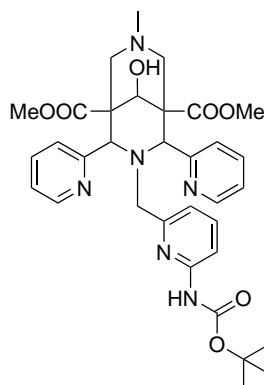
$^1\text{H-NMR}$ (399.89MHz, CDCl_3 , 295.1K): δ [ppm] = 7.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.71-7.59 (m, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.33 (s, 1H, $\underline{\text{NH}}$), 7.06 (dd, $J=7.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 4.40 (s, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 1.51 (s, 3H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, CDCl_3 , 295.5 K): δ [ppm] = 154.9, 152.3, 151.8, 139.4, 118.0, 111.8, 81.3, 33.6, 28.4.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42959): [M] ber.: C 46.01, H 5.27, N 9.76 %; exp.: C 46.71, H 5.32, N 9.81 %.

EI (pos.): [M]⁺ ber.: 268.03114, exp.: 268.03114.

Methyl 5-acetoxy-3-((6-((tert-butoxycarbonyl)amino)pyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



(Boc)N₂py₃amin
632.30 g/mol
C₃₃H₄₀N₆O₇

Nach AAV1 wurde das Bispidol **B2** (671 mg, 1.57 mmol, 1.0 eq) in 50 mL MeCN gelöst und mit **5** (450 mg, 1.67 mmol, 1.0 eq) sowie NaCO_3 (1.000 g, 9.40 mmol, 6.0 eq) zur Reaktion gebracht. Bei der Aufarbeitung wurde anstelle von EE DCM verwendet. Das Produkt (730 mg, 1.16 mmol, 74 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch heißes umkristallisieren aus EE erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89MHz, MeOD, 295.1K): δ [ppm] = 8.47 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 8.22 (d, $J=7.3$ Hz, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.92 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.76 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.51

8. Experimenteller Teil

(t, $J=7.9$ Hz, 1H, \underline{H}_{arom}), 7.35 (t, $J=4$ Hz, 2H, \underline{H}_{arom}), 6.26 (d, $J=7.3$ Hz, 1H, \underline{H}_{arom}), 4.96 (s, 2H, N^7CH); 4.36 (s, 1H, \underline{CHOH}), 3.61 (s, 6H, $COOCH_3$), 3.28 (s, 2H, N^3CH_2), 2.37 (d, $J=12.1$ Hz, 2H, $N^7CH_{2\text{ax/eq}}$), 2.24 (d, $J=12.1$ Hz, 2H, $N^7CH_{2\text{ax/eq}}$), 2.19 (s, 3H, N^3CH_3), 1.57 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

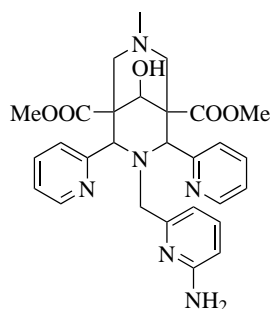
^{13}C -NMR (100.56 MHz, MeOD, 295.6 K): δ [ppm] = 174.0, 161.5, 155.2, 154.8, 153.8, 149.2, 138.9, 138.2, 125.8, 124.3, 120.5, 111.5, 81.2, 71.8, 70.1, 56.0, 54.0, 52.5, 52.3, 46.3, 28.7.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42971): $[M + H_2O]$ ber.: C 60.91, H 6.51, N 12.91 %; exp.: C 60.72 H 6.41, N 12.78 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): $[M + H]^+$ ber.: 633.3031; exp.: 633.3037 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd17 (KD218).

Methyl-5-acetoxy-3-((6-aminopyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



N₂PY₃amin
532.24 g/mol
C₂₈H₃₂N₆O₅

(Boc)N₂PY₃amin (430 mg, 0.68 mmol) wurde in 4 mL DCM und 4 mL TFA gelöst und für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung aufgenommen und ein pH=9 eingestellt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt wurde, wurde **N₂PY₃amin** (220 mg, 0.41 mmol, 60 %) als farbloser Feststoff erhalten.

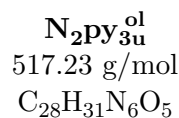
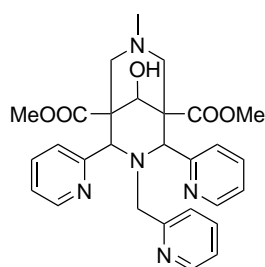
1H -NMR (600.13 MHz, MeOD, 295.2 K): δ [ppm] = 8.38 (s, 2H, \underline{H}_{arom}), 8.16 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, \underline{H}_{arom}), 7.89 – 7.76 (m, 2H, \underline{H}_{arom}), 7.43 – 7.22 (m, 2H, \underline{H}_{arom}), 7.20 – 7.08 (m, 1H, \underline{H}_{arom}), 6.28 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, \underline{H}_{arom}), 6.05 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, \underline{H}_{arom}), 4.95 (s, 2H, N^3CH), 4.58 (s, 1H, \underline{CHOH}), 3.60 (s, 8H, $COOCH_3 + N^3CH_2$), 2.32 (dd, $J = 10.9, 0.5$ Hz, 4H, $N^7CH_{2\text{ax/eq}}$), 2.15 (s, 3H, N^7CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.34 MHz, MeOD, 300 K): δ [ppm] = 173.9, 160.5, 155.7, 149.1, 138.5, 137.9, 126.0, 124.3, 114.6, 114.0, 108.2, 71.9, 58.3, 54.4, 52.5, 52.3, 46.3.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42971): [M + H₂O + DCM] ber.: C 54.81, H 5.71, N 13.22 %; exp.: C 55.11, H 5.95, N 13.0 %.

HR-ESI MS (pos, DCM/MeOH): [M + H]⁺ ber.: 533.2507; exp.: 533.2515 (100%) m/z.

Methyl-5-acetoxy-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-di-azabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



N₂py_{3u} (2.940 g, 5.70 mmol, 1.0 eq) wurde in 160 mL eines Dioxan/Wasser-Gemischs (3:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NaBH₄ (108 mg, 2.85 mmol, 0.5 eq) wurde ebenfalls in 40 mL des Dioxan/Wasser-Gemischs gelöst und über 30 min hinzugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 0 °C gerührt. Nach erwärmen auf rt wurde die Lösung mit konz. H₂SO₄ auf pH = 2 eingestellt und für 1 h gerührt. Anschließend wurde mit 40%iger NaOH pH = 10 eingestellt, um erneut für 30 min zu rühren und das Gemisch dann 3 h ruhen zu lassen. Dioxan wurde aus der Reaktionsmischung entfernt und das Produkt drei Mal mit DCM aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt (1.480 g, 2.86 mmol, 50 %) als farbloser Feststoff erhalten.

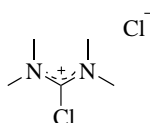
$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 294.6 K): δ [ppm] = 8.51 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 8.49 – 8.44 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 8.03 (d, J = 6.0 Hz, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.73 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.46 (td, J = 7.6, 1.9 Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.18 (ddd, J = 7.4, 4.9, 1.2 Hz, 2H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 7.07 (ddd, J = 7.6, 4.8, 1.2 Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 6.68 (d, J = 7.8 Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_{\text{arom}}$), 4.81 (s, 2H, N³CH), 4.58 (s, 1H, CHOH), 3.58 (s, 6H, COOCH₃), 3.55 (s, 2H), 2.32 (dd, J = 62.3, 10.8 Hz, 4H, N⁷CH₂_{ax/eq}), 2.17 (s, 3H, N⁷CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 295.4 K): δ [ppm] = 173.2, 160.7, 157.4, 149.7, 148.9, 136.4, 135.0, 125.2, 124.5, 122.9, 122.3, 70.9, 57.6, 53.4, 52.4, 51.6, 46.0.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44538): [M] ber.: C 64.98, H 6.04, N 13.53 %; exp.: C 64.50, H 6.12, N 13.30 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): $[\text{M} + \text{H}]^+$ ber.: 518.2398; exp.: 518.2394 (100%) m/z.

aktivierter Harnstoff^[132]



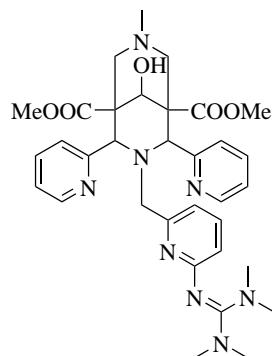
aktivierter Harnstoff

170.04 g/mol

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$

Unter Schutzgas wurde Tetramethylharnstoff (4.100 g, 35.0 mmol, 1.0 eq) in 20 mL CHCl_3 gelöst. Oxalylchlorid (22.400 g, 175.0 mmol, 5.0 eq) wurde zugetropft und die Reaktionslösung für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff zwei Mal mit 20 mL Et_2O gewaschen. Der Rückstand wurde in 30 mL MeCN gelöst und im Kühlschrank gelagert. Der aktivierter Harnstoff wurde ohne weitere Analyse oder Aufreinigung in der folgenden Synthese verwendet.

Methyl 5-acetoxy-3-((6-((bis(dimethylamino)methylen)amino)pyridin-2-yl)methyl)-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



N₂PY₃gua
630.33 g/mol
C₃₃H₄₂N₈O₅

N₂PY₃amin (171 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) wurde unter Schutzgas in 10 mL trockenem MeCN vorgelegt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und aktivierter Harnstoff (109 mg, 0.60 mmol, 2.0 eq) sowie Triethylamin (325 mg, 3.00 mmol, 10.0 eq) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Mit 1 M HCl wurde zunächst pH = 2 eingestellt, um anschließend mit 20 %iger NaOH pH = 14 einzustellen. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. **N₂PY₃gua** wurde als gelblicher Feststoff (80 mg, 0.13 mmol, 42 %) erhalten, von dem durch Umkristallisation aus EE Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen wurden.

¹H-NMR (600.13 MHz, MeOD, 295.2 K): δ [ppm] = 8.34 (d, J = 4.4 Hz, 2H, H_{arom}), 8.13 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H_{arom}), 7.81 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H_{arom}), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 7.24 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H_{arom}), 6.50 – 6.43 (m, 2H, H_{arom}), 4.92 (s, 2H, N³CH), 4.61 (s, 1H, CHOH), 3.60 (s, 6H, COOCH₃), 3.45 (s, 2H, N³CH₂), 2.64 (s, 12H, NC(N(CH₃)₂)₂), 2.30 (d, J = 11.9 Hz, 2H, N⁷CH₂_{ax/eq}), 2.23 (d, J = 12.0 Hz, 2H, N⁷CH₂_{ax/eq}), 2.14 (s, 3H, N⁷CH₃).

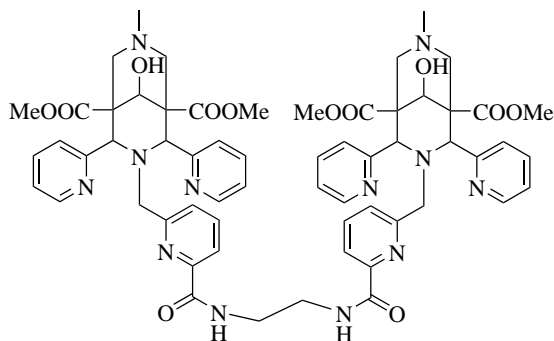
¹³C-NMR (150.92 MHz, MeOD, 295.2 K): δ [ppm] = 172.6, 163.3, 160.0, 155.1, 147.7, 137.0, 136.2, 124.4, 122.6, 115.6, 114.4, 70.7, 70.6, 57.9, 53.0, 51.1, 50.9, 44.8, 38.7.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42971): [M + 1.5 H₂O] ber.: C 60.25, H 6.90, N 17.04 %; exp.: C 60.55 H 6.93, N 16.92 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): [M + H]⁺: ber.: 631.3351; exp.: 631.3354 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd18 (KD242).

Dimethyl-3,3'-((((ethan-1,2-diylbis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(pyridin-6,2-diyl))bis(methylen))bis(5-acetoxy-9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat)



DiBispamid

1146.49 g/mol

$C_{60}H_{66}N_{12}O_{12}$

Hbipa x TFA (510 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq) wurde nach AAV2 mit DIPEA (294 mg, 2.27 mmol, 3.0 eq), COMU (324 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq) und Ethylendiamin (12 mg, 0.19 mmol, 0.25 eq) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer betrug 48 h. Zur besseren Phasentrennung wurde zur Reaktionslösung DCM gegeben und dann die organische Phase drei Mal mit H_2O gewaschen. Das gekoppelte Produkt wurde als rosafarbener Feststoff (46 mg, 0.04 mmol, 21 %) erhalten. Durch Umkristallisieren aus MeOH/DCM konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

1H -NMR (600.13 MHz, MeOD, 295.0 K): δ [ppm] = 8.54 (d, $J = 4.1$ Hz, 4H, H_{arom}), 8.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_{arom}), 7.96 (dd, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.85 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 4H, H_{arom}), 7.78 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.34 – 7.23 (m, 4H, H_{arom}), 6.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 4.52 (s, 2H, $CHOH$), 3.95 (s, 4H, N^3CH), 3.59 (s, 12H, $COOCH_3$), 3.57 (s, 4H, N^3CH_2), 3.35 (s, 4H, $CONHCH_2$), 2.40 (dd, $J = 102.1, 12.0$ Hz, 4H, $N^7CH_2_{ax/eq}$), 2.24 (s, 6H, N^7CH_3).

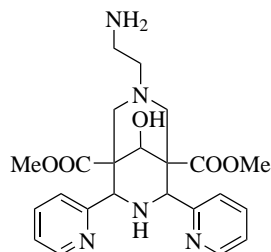
^{13}C -NMR (50.34 MHz, MeOD/ CD_2Cl_2 , 300.0 K): δ [ppm] = 173.6, 160.8, 155.3, 149.6, 149.1, 138.4, 137.3, 127.7, 125.0, 123.7, 120.9, 70.6, 54.7, 53.7, 52.4, 51.6, 49.9, 46.1, 39.8.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43200): [M + DCM] ber.: C 59.46, 5.56, N 13.64 %; exp.: C 59.85 H 5.98, N 13.81 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): [M + H] $^+$: ber.: 1147.4996; exp.: 1147.4996 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd19 (KD179).

Methyl-5-acetoxy-7-(2-aminoethyl)-9-hydroxy-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat



N₂py₂EtNH₂

455.22 g/mol

C₂₃H₂₉N₅O₅

Nach AAV 1 wurde Bispidol **B6** (740 mg, 1.80 mmol, 1.0 eq) mit 2-Bromoethylamin-Hydrobromid (882 mg, 4.30 mmol, 2.4 eq) und Na₂CO₃ (1.500 g, 14.40 mmol, 8.0 eq) umgesetzt. Nach Umkristallisation aus heißem EE wurde das Bispidol **N₂py₂EtNH₂** (191 mg, 0.42 mmol, 19%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, MeOD, 295.2 K): δ [ppm] = 8.67 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.84 – 7.78 (m, 2H, H_{arom}), 7.40 (dd, *J* = 7.6, 4.8 Hz, 2H, H_{arom}), 7.21 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H_{arom}), 4.79 (s, 1H, CH(OH)), 4.65 (s, 2H, N³CH), 3.67 (s, 6H, COOCH₃), 3.21 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H, CH₂-CH₂-NH₂), 2.75 (dd, *J* = 78.4, 11.7 Hz, 4H, N⁷CH₂_{ax/eq}), 2.56 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H, CH₂-CH₂-NH₂).

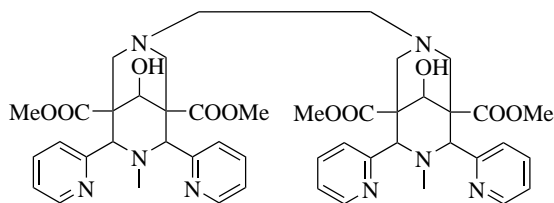
¹³C-NMR (150.90 MHz, MeOD, 295.2 K): δ [ppm] = 173.7, 157.9, 150.1, 139.0, 124.9, 124.8, 74.2, 66.2, 55.9, 53.3, 52.6, 50.0, 38.0.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43178): [M] ber.: C 60.65, H 6.42, N 15.37 %; exp.: C 59.79 H 6.38, N 15.06 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): [M + H]⁺: ber.: 456.2241; exp.: 456.2246 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: co_kd22 (KD249).

Dimethyl-7,7'-(ethan-1,2-diyl)bis(5-acetoxy-9-hydroxy-3-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1-carboxylat)



DiN₂py₂^{ol}
878.40 g/mol
C₄₆H₅₄N₈O₁₀

Bispidol **N₂py₂N⁷H** (1.005 g, 2.36 mmol, 1.0 eq) wurde mit Ethylendibromid (443 mg, 2.36 mmol, 1.0 eq) und Na₂CO₃ (3.000 g, 28.32 mmol, 12.0 eq) in MeCN über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Na₂CO₃ wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in gleichen Teilen H₂O und DCM aufgenommen und die wässrige Phase zwei weitere Male mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt (35 mg, 0.04 mmol, 3%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus heißem MeOH erhalten.

¹H-NMR (200.18 MHz, MeOD, 300.0 K): δ [ppm] = 8.42 (d, J = 5.0 Hz, 4H, H_{arom}), 8.10 (d, J = 7.9 Hz, 4H, H_{arom}), 7.73 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 4H, H_{arom}), 7.39 – 7.19 (m, 4H, H_{arom}), 4.72 (s, 2H, CHOH), 4.15 (s, 4H, N³CH₂), 3.71 (s, 12H, COOCH₃), 2.62 – 2.31 (m, 12H, N⁷CH₂_{2ax/eq} + N⁷CH₂), 1.89 (s, 6H, N³CH₃).

¹³C-NMR (100.55 MHz, MeOD, 295.2 K): δ [ppm] = 173.7, 161.4, 149.4, 139.5, 138.2, 125.1, 124.4, 75.9, 73.0, 54.3, 52.6, 50.6, 44.4.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44452): [M] ber.: C 62.86, H 6.19, N 12.75 %; exp.: C 62.67 H 5.86, N 12.98 %.

HR-ESI MS (pos, DCM/MeOH): [M + H]⁺: ber.: 879.4036; exp.: 879.4044 (100%) m/z.

Kristallstrukturanalyse: mo_KB12 (KD387).

8.4. Synthese der Eisen-Komplexe

$[Fe(N_2py_2)(Cl)_2]^{[112]}$ (564.06 g/mol, $C_{23}H_{26}Cl_2FeN_4O_5$)

Nach AAV4 wurde N_2py_2 (2.510 g, 5.70 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (726 mg, 5.70 mmol, 1.0 eq) in 50 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42797): $[M + H_2O + MeCN]$ ber.: C 48.10, H 5.01, N 11.22 %; exp.: C 47.98, H 5.02, N 10.94 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - Cl]^+$ ber.: 529.0938, exp.: 529.0936 (100%).

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 410 (1558).

$[Fe(N_2py_2)(MeCN)_2](OTf)_2^{[61]}$ (874.08 g/mol, $C_{29}H_{32}F_6FeN_6O_{11}S_2$)

$[Fe(N_2py_2)(Cl)_2]$ (1.000 g, 1.65 mmol, 1.0 eq) wurde mit $AgNO_3$ (850 mg, 3.30 mmol, 2.0 eq) in 15 mL MeCN über Nacht und unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abzentrifugiert (20 min, 2000 rpm). Nach Filtration und Einengen des Lösungsmittels konnte Feststoffbildung beobachtet werden. Das Produkt wurde nach Filtration als gelblicher Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42844): $[M + MeCN]$ ber.: C 38.91, H 3.51, N 8.40 %; exp.: C 38.70, H 3.70, N 8.40 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - OTf^- - 2 MeCN]^+$ ber.: 643.0767, exp.: 643.0765 (100%).

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 375 (1080).

$[Fe(N_2py_3u)(MeCN)](OTf)_2^{[59]}$ (910.08 g/mol, $C_{32}H_{32}F_6FeN_6O_{11}S_2$)

Entsprechend AAV3 wurde N_2py_{3u} (200 mg, 0.39 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (140 mg, 0.39 mmol, 1.0 eq) in 4 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44625): $[M + 2 H_2O]$ ber.: C 40.60, H 3.83, N 8.88 %; exp.: C 40.80, H 3.89, N 8.59 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - OTf^- - MeCN]^+$ ber.: 720.1033, exp.: 720.1030 (100%).

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 555 (589), 446 (7502), 362 (4994).

$[Fe(N_2py_3o)(MeCN)](OTf)_2$ ^[59] (910.08 g/mol, $C_{32}H_{32}F_6FeN_6O_{11}S_2$)

Nach AAV3 wurde N_2py_3o (2.500 g, 4.69 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (1.660 g, 4.69 mmol, 1.0 eq) in 40 mL MeCN gelöst. Nach Einengen der Reaktionslösung und Überschichten mit Et_2O wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 41257): $[M + 2 H_2O]$ ber.: C 40.60, H 3.83, N 8.88 %; exp.: C 40.65, H 3.74, N 8.31 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - 2 OTf^- + Cl^-]^+$ ber.: 606.1201, exp.: 606.1190 (99%); $[M - 2 OTf^- + Cl^- + H_2O]^+$ ber.: 624.1307, exp.: 624.1295 (100%).

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 545 (119), 422 (1871), 385 (2490).

Kristallstrukturanalyse: co_kd07 (KD085).

$[Fe(TMC)(MeCN_2)](pftb)_2$ ^[150] (2328.06 g/mol, $C_{50}H_{38}Al_2F_{72}FeN_6O_8$)

Nach AAV 5 wurde der **TMC**-Ligand (127 mg, 0.49 mmol, 1.0 eq) und $[Fe(MeCN)_2](pftb)_2$ (1.004 g, 0.49 mmol, 1.0 eq) in 5 ml MeCN gelöst. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹⁹F-NMR (376.27 MHz, CD_3CN , 296.1 K): δ [ppm] = -75.94.

²⁷Al-NMR (104.20 MHz, CD_3CN , 296.1 K): δ [ppm] = 34.62.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44679): $[M + MeCN]$ ber.: C 26.36, H 1.74, N 4.14 %; exp.: C 26.41, H 2.57, N 4.10 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - 2 (pftb)^- - 2 MeCN + Cl^-]^+$ ber.: 347.1659, exp.: 347.1660 (100%) m/z;

(neg, MeCN): $(pftb)^-$ ber.: 966.9043, exp.: 966.9031 (100%) m/z.

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, $Ag/AgNO_3$, 0.1 M $[NBu_4](pftb)$): $E_{1/2}(Fe^{III}/Fe^{II}) = 550$ mV vs fc/fc^+ .

$[Fe(\mathbf{Bispamid})(MeCN)](OTf)_2$ (969.12 g/mol, $C_{34}H_{37}F_6FeN_7O_{12}S_2$)

Nach AAV3 wurde **Bispamid**-Ligand (690 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (425 mg, 1.20 mmol, 1.0 eq) in 5 mL MeCN gelöst. Nach Überschichten mit 3 mL Et_2O und anschließender Filtration wurde das Produkt (690 g, 0.71 mmol, 59 %) als dunkelroter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44538): $[M - MeCN + 2 H_2O]$ ber.: C 39.84, H 3.97, N 8.71 %; exp.: C 39.58, H 3.93, N 8.18 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - H^+ - 2 OTf]^+$ ber.: 629.1806, exp.: 629.1885 (36%); $[M - OTf - MeCN]^+$ ber.: 779.1404, exp.: 779.1402 (100%).

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 496 (5182), 439 (6314).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, $Ag/AgNO_3$, 0.1 M NBu_4PF_6): $E_{1/2}(Fe^{III}/Fe^{II}) = 438.5$ mV vs fc/fc^+ .

Kristallstrukturanalyse: co_kd23 (KDCM22).

$[Fe(\mathbf{tBuBispamid})(MeCN)](OTf)_2$ (1011.17 g/mol, $C_{37}H_{43}F_6FeN_7O_{12}S_2$)

Nach AAV3 wurde (**tBu**)**Bispamid**-Ligand (400 mg, 0.65 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (230 mg, 0.65 mmol, 1.0 eq) in 3 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43177): $[M + 2 H_2O]$ ber.: C 41.76, H 4.41, N 8.35 %; exp.: C 42.29 H 4.32, N 8.17 %.

HR-ESI MS (pos, DCM/MeOH): $[M - OTf]^+$ ber.: 821.1874, exp.: 821.1878 (78%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.25 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 497 (3917), 440 (4896).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, $Ag/AgNO_3$, 0.1 M NBu_4PF_6): $E_{1/2}(Fe^{III}/Fe^{II}) = 465.5$ mV vs fc/fc^+ .

Kristallstrukturanalyse: co_kd28 (KD203).

$[Fe(\mathbf{Bispester})(MeCN)](OTf)_2$ (970.10 g/mol, $C_{34}H_{36}F_6FeN_6O_{13}S_2$)

Nach AAV3 wurde der **Bispester**-Ligand (200 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (123 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq) in 2 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43664): [M] ber.: C 41.35, H 3.58, N 7.53 %; exp.: C 40.79 H 3.75, N 7.67 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - OTf]^+$ ber.: 780.1244, exp.: 780.1250 (100%) m/z.

UV/Vis (MeOH, rt, 0.25 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 500 (3203), 426 (6177).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆): $E_{1/2}$ (Fe^{III}/Fe^{II}) = 657.5 mV vs fc/fc⁺.

$[Fe(\mathbf{N}_2\mathbf{py}_3\mathbf{amin})(MeCN)](OTf)_2$ (927.11 g/mol, $C_{32}H_{35}F_6FeN_7O_{11}S_2$)

Nach AAV3 wurde der **N₂py₃amin**-Ligand (500 mg, 0.84 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (296 mg, 0.84 mmol, 1.0 eq) in 5 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43615): : [M + MeCN] ber.: C 42.16, H 3.95, N 11.57 %; exp.: C 42.86 H 4.27, N 10.97 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - 2 OTf^- + MeO^-]^+$ ber.: 619.1962, exp.: 619.1966 (45%); $[M - 2 OTf^- + Cl^-]^+$ ber.: 623.1467, exp.: 623.1475 (100%); $[M - 2 OTf^- + TFA^-]^+$ ber.: 701.1629, exp.: 701.1639 (51%); $[M - OTf]^+$ ber.: 737.1298, exp.: 737.1311 (10%) m/z.

UV/Vis (MeOH, rt, 1 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 461 (3122), 315 (5618), 288 (6343).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆): $E_{1/2}$ (Fe^{III}/Fe^{II}) = 369 mV vs fc/fc⁺.

Kristallstrukturanalyse: co_kd24 (KD295).

$[Fe(N_2py_3gua)(MeCN)](OTf)_2$ (1025.19 g/mol, C₃₇H₄₅F₆FeN₉O₁₁S₂)

Nach AAV3 wurde der N₂py₃gua-Ligand (420 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq) und Fe(OTf)₂ (235.9 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq) in 5 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als dunkelgelber Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43614): [M + 2 H₂O] ber.: C 41.85, H 4.65, N 11.87 %; exp.: C 42.05 H 4.63, N 11.99 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M - OTf]⁺ ber.: 835.2142, exp.: 835.2148 (100%) m/z.

UV/Vis (MeOH, rt, 1 mM), λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 414 (1877), 286 (11441).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆): E_{1/2} (Fe^{III}/ Fe^{II}) = 577.5 mV vs fc/fc⁺.

Kristallstrukturanalyse: co_kd25 (KD289).

$[Fe(N_2py_3u^ol)(MeCN)](OTf)_2$ (912.10 g/mol, C₃₂H₃₄F₆FeN₆O₁₁S₂)

Nach AAV3 wurde der N₂py₃^{ol}-Ligand (500 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq) und Fe(OTf)₂ (342 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq) in 8 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44062): [M + 2 H₂O] ber.: C 40.52, H 4.04, N 8.86 %; exp.: C 41.02 H 4.19, N 8.91 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M - 2 OTf⁻ + Cl⁻]⁺ ber.: 608.1358, exp.: 608.1357 (100%); [M - OTf]⁺ ber.: 722.1189, exp.: 722.1191 (10%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 549 (511), 441 (8827), 379 (4643).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆): E_{1/2} (Fe^{III}/ Fe^{II}) = 668.5 mV vs fc/fc⁺.

Kristallstrukturanalyse: co_kd32_5 (KD345).

[Fe(**N₂py_{3u}**)(MeCN)](pftb)₂ (2545.99 g/mol, C₆₂H₃₂Al₂F₇₂FeN₆O₁₃)

Nach AAV5 wurde **N₂py_{3u}** (150 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) und [Fe(MeCN)₂](pbtf)₂ (603 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) in 5 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

¹⁹**F-NMR** (376.27 MHz, CD₃CN, 296.1 K): δ [ppm] = -75.99.

²⁷**Al-NMR** (104.20 MHz, CD₃CN, 296.1 K): δ [ppm] = 34.58.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44521): [M + MeCN + 7 H₂O] ber.: C 28.33, H 1.82, N 3.61 %; exp.: C 28.37 H 1.88, N 3.64 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M - 2 (pftb)⁻ + Cl⁻]⁺ ber.: 606.1201, exp.: 606.1205 (68%); [M - (pftb)⁻]⁺ ber.: 1538.0550, exp.: 1538.0541 (100%) m/z, [M - (pftb)⁻ + H₂O]⁺ ber.: 1556.0655, exp.: 1556.0649 (35%) m/z;

(neg, MeCN): [pftb]⁻ ber.: 966.9043, exp.: 966.9037 (100%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 553 (454), 446 (6005), 361 (4130).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M [NBu₄](pftb)): E_{1/2} (Fe^{III}/ Fe^{II}) = 697 mV vs fc/fc⁺.

Kristallstrukturanalyse: co_kd30 (KD321).

[Fe(**N₂py_{3o}**)(MeCN)](pftb)₂ (2545.99 g/mol, C₆₂H₃₂Al₂F₇₂FeN₆O₁₃)

Nach AAV5 wurde **N₂py_{3o}** (64 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) und [Fe(MeCN)₂](pbtf)₂ (284 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) in 2 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als braungelber Feststoff erhalten.

¹⁹**F-NMR** (376.27 MHz, CD₃CN, 296.1 K): δ [ppm] = -75.98.

²⁷**Al-NMR** (104.20 MHz, CD₃CN, 296.1 K): δ [ppm] = 34.54.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 44539): [M + MeCN + 3 H₂O] ber.: C 29.53, H 1.73, N 4.17 %; exp.: C 29.40 H 1.70, N 4.01 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M - 2 (pftb)⁻]²⁺ ber.: 285.5754, exp.: 285.5753 (86%); M - (pftb)⁻ + ber.: 1538.0550, exp.: 1538.0549 (100%) m/z;

(neg, MeCN): [pftb]⁻ ber.: 966.9043, exp.: 966.9037 (100%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 547 (222), 423 (2310), 386 (3016).

Kristallstrukturanalyse: co_kd11 (KD166).

$[Fe(DiN_2py_2)(Cl)_4]$ (1126.11 g/mol, $C_{46}H_{50}Cl_4Fe_2N_8O_{10}$)

Nach AAV4 wurde der **DiN₂py₂**-Ligand (1.000 g, 1.14 mmol, 1.0 eq) und FeCl₂ (290 mg, 2.29 mmol, 2.0 eq) in 15 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43246): [M + MeCN + 2 H₂O] ber.: C 47.18, H 4.89, N 9.37 %; exp.: C 47.07 H 4.87, N 9.45 %.

HR-ESI MS (pos, DCM/MeOH): [M - 4 Cl⁻ + OH⁻ + MeO⁻]²⁺ ber.: 517.1275, exp.: 517.1283 (29%); [M - 4 Cl⁻ + H₂O + 2 MeO⁻]²⁺ ber.: 533.1406, exp.: 533.1412 (100%) m/z.

UV/Vis (MeOH, rt, 0.5 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 415 (2409).

CV (MeCN, rt, GCE, Pt, Ag/AgCl, 0.1 M NBu₄PF₆): E_{1/2} (Fe^{III}/ Fe^{II})= 112.5 mV, -370 mV vs fc/fc⁺.

Kristallstrukturanalyse: mo_KB07 (KD378).

$[Fe_2(DiN_2py_2)(MeCN)_4](OTf)_4$ (1746.11 g/mol, $C_{58}H_{62}F_{12}Fe_2N_{12}O_{22}S_4$)

Nach AAV3 wurde der **DiN₂py₂**-Ligand (1.000 g, 1.14 mmol, 1.0 eq) und Fe(OTf)₂ (823 mg, 2.29 mmol, 2.0 eq) in 15 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43246): [M - MeCN + 3 H₂O] ber.: C 38.21, H 3.72, N 8.75 %; exp.: C 38.18 H 3.88, N 8.68 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M - 3 OTf⁻ - 4 MeCN + OH⁻]²⁺ ber.: 576.0943, exp.: 576.0954 (100%); [M - 2 OTf⁻ + OH⁻ + H₂O]⁺ ber.: 1301.1411, exp.: 1301.1446 (46%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 367 (2829).

$[Fe_2(O)(DiN_2py_2)(Cl_2)](Cl)_2$ (114.11 g/mol, $C_{46}H_{50}Cl_4Fe_2N_8O_{11}$)

$[Fe_2(DiN_2py_2)(Cl)_4]$ (100 mg, 0.09 mmol, 1.0 eq) und PhIO (80 mg, 0.24 mmol, 2.6 eq) wurden unter Schutzgas mit 5 mL MeCN in ein Zentrifugenglas gegeben und für 3 min im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde für 5 min bei 2000 rpm zentrifugiert um den entstandenen Feststoff abzutrennen. Die Lösung wurde in ein Schlenkkolben überführt und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43735): $[M + 2 PhI + 3 H_2O]$ ber.: C 43.36, H 4.14, N 6.98 %; exp.: C 43.42 H 4.19, N 6.98 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - 2 Cl]^{2+}$ ber.: 536.0832, exp.: 536.0846 (10%); $M - 2 Cl + H_2O^{2+}$ ber.: 545.0885, exp.: 545.0898 (70%); $[M - 2 Cl + 2 H_2O]^{2+}$ ber.: 554.0938, exp.: 554.0949 (100%); $[M - 2 Cl + OH]^+$ ber.: 1073.1748, exp.: 1073.1782 (25%); $[M - Cl + H_2O]^+$ ber.: 1125.1464, exp.: 1125.1501 (27%); $[M - Cl + 2 H_2O]^+$ ber.: 1143.1569, exp.: 1143.1609 (35%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 395 (schwache Schulter, 4102), 327 (8951).

$[Fe_2(DiBispamid)(MeCN)_4](OTf)_4$ (2009.28 g/mol, $C_{71}H_{79}F_{12}Fe_2N_{15}O_{25}S_4$)

Nach AAV3 wurde **DiBispamid** (36 mg, 0.03 mmol, 1.0 eq) und $Fe(OTf)_2$ (22 mg, 0.06 mmol, 2.0 eq) in 2 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 42778): $[M + MeCN + 4 H_2O]$ ber.: C 40.27, H 3.94, N 9.25 %; exp.: C 39.96 H 4.05, N 9.25 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): $[M - H^+ - 4 OTf]^{3+}$ ber.: 419.1176, exp.: 419.1188 (31%); $[M - 2H^+ - 4 OTf]^{2+}$ ber.: 628.1727, exp.: 628.1746 (14%); $[M - H^+ - 3 OTf]^{2+}$ ber.: 703.1527, exp.: 703.1548 (100%); $[M - 2 OTf]^{2+}$ ber.: 778.1326, exp.: 778.1355 (20%); $[M - H^+ - 2 OTf]^+$ ber.: 1555.2579, exp.: 1555.2657 (8%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.25 mM), λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]): 495 (6593), 438 (8402).

$[Fe(N_2py_2BnN^3)(Cl)_2]$ (640.09 g/mol, C₂₉H₃₀Cl₂FeN₄O₅)

N₂py₂BnN³ (500 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq) und FeCl₂ (123 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq) wurden nach AAV4 in 10 mL MeCN gelöst. Nach Erhitzen der Mischung auf 60 °C für 30 min wurde die Reaktionslösung bei rt weitergerührt, wobei nach 4 h Feststoffbildung einsetzte. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43303): [M + 0.5 MeCN] ber.: C 54.44, H 4.80, N 9.52 %; exp.: C 54.36 H 4.95, N 9.54 %.

HR-ESI MS (pos, MeCN): [M - Cl]⁺ ber.: 605.1249, exp.: 605.1258 (100%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, 0.125 mM), λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 413 (1974).

Kristallstrukturanalyse: co_kd21 (KD266).

$[Fe(N_2py_2BnN^7)(Cl)_2]$ (640.09 g/mol, C₂₉H₃₀Cl₂FeN₄O₅)

Nach AAV4 wurde der **N₂py₂BnN⁷**-Ligand (500 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq) und FeCl₂ (123 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq) in 8 mL MeCN gelöst. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten.

Elementaranalyse (Analysebericht Nr. 43066): [M + MeCN] ber.: C 54.57, H 4.87, N 10.26 %; exp.: C 54.34 H 4.52, N 10.64 %.

HR-ESI MS (pos, MeOH): [M - Cl]⁺ ber.: 605.1249, exp.: 605.1264 (100%) m/z.

UV/Vis (MeCN, rt, mM), λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]): 427 (2149).

Kristallstrukturanalyse: co_kd16 (KD235).

Literatur

- [1] S. HERRES-PAWLIS, P. KLÜFERS, *Bioanorganische Chemie: Metalloproteine, Methoden und Konzepte*, Wiley VCH Verlag GmbH, 1. Auflage, **2017**.
- [2] C. UDE, M. SCHUBERT-ZSILAVECZ, *Pharm. Unserer Zeit* **2009**, *38*, 224–231.
- [3] F. FERREIRA, N. A. STRAUS, *J. Appl. Phycol.* **1994**, *6*, 199–210.
- [4] M. D. WHITE, E. FLASHMAN, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2016**, *31*, 126–135.
- [5] D. P. GALONIĆ, E. W. BARR, C. T. WALSH, J. M. BOLLINGER, C. KREBS, *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 113–116.
- [6] F. H. VAILLANCOURT, E. YEH, D. A. VOSBURG, S. GARNEAU-TSODIKOVA, C. T. WALSH, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3364–3378.
- [7] L. QUE JR., R. Y. N. HO, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607–2624.
- [8] A. TIMMINS, S. P. DE VISSER, *Catalysts* **2018**, *8*, 1–25.
- [9] S. KAL, L. QUE JR., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22*, 339–365.
- [10] S. D. WONG, M. SRNEC, M. L. MATTHEWS, L. V. LIU, Y. KWAK, K. PARK, C. B. BELL, E. E. ALP, J. ZHAO, Y. YODA, S. KITAO, M. SETO, C. KREBS, J. M. BOLLINGER, E. I. SOLOMON, *Nature* **2013**, *499*, 320–323.
- [11] D. J. FERRARO, L. GAKHAR, S. RAMASWAMY, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *338*, 175–190.
- [12] W. NAM, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2415–2423.
- [13] L. QUE JR., W. B. TOLMAN, *Nature* **2008**, *455*, 333–340.
- [14] K. RAY, Y. M. LEE, W. NAM, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 25–42.
- [15] D. WANG, K. RAY, M. J. COLLINS, E. R. FARQUHAR, J. R. FRISCH, L. GÓMEZ, T. A. JACKSON, M. KERSCHER, A. WALESKA, P. COMBA, M. COSTAS, L. QUE JR., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 282–291.
- [16] A. R. McDONALD, L. QUE JR., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 414–428.
- [17] W. NAM, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522–531.
- [18] C. V. SASTRI, J. LEE, K. OH, Y. J. LEE, J. LEE, J. LEE, T. A. JACKSON, K. RAY, H. HIRAO, W. SHIN, J. A. HALFEN, J. KIM, L. QUE JR., S. SHAIK, W. NAM, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 19181–19186.
- [19] J. O. BIGELOW, J. ENGLAND, J. E. M. N. KLEIN, E. R. FARQUHAR, J. R. FRISCH, M. MARTINHO, D. MANDAL, E. MÜNCK, S. SHAIK, L. QUE JR., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3287–3301.
- [20] C. A. JOSEPH, M. J. MARONEY, *Chem. Commun.* **2007**, 3338–3349.
- [21] W. C. CHANG, J. LI, J. L. LEE, A. A. CRONICAN, Y. GUO, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10390–10393.
- [22] J. C. PRICE, E. W. BARR, B. TIRUPATI, J. M. BOLLINGER, C. KREBS, *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497–7508.
- [23] J. C. PRICE, E. W. BARR, L. M. HOFFART, C. KREBS, J. M. BOLLINGER, *Biochemistry* **2005**, *44*, 8138–8147.

- [24] D. T. GIBSON, R. E. PARALES, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2000**, *11*, 236–243.
- [25] S. M. BARRY, G. L. CHALLIS, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2362–2370.
- [26] R. P. HAUSINGER, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2004**, *39*, 21–68.
- [27] M. M. ABU-OMAR, A. LOAIZA, N. HONTZEAS, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2227–2252.
- [28] S. P. DE VISSER, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 754–768.
- [29] P. C. BRUIJNINX, G. VAN KOTEN, R. J. GEBBINK, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2716–2744.
- [30] J. R. O'BRIEN, D. J. SCHULLER, V. S. YANG, B. D. DILLARD, W. N. LANZILOTTA, *Biochemistry* **2003**, *42*, 5547–5554.
- [31] K. D. KOEHNTOP, J. P. EMERSON, L. QUE JR., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 87–93.
- [32] A. LIU, R. Y. HO, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5126–5127.
- [33] 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.
- [34] X. ENGELMANN, I. MONTE-PÉREZ, K. RAY, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 7632–7649.
- [35] S. KAL, S. XU, L. QUE JR., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 7332–7349.
- [36] A. N. BISWAS, M. PURI, K. K. MEIER, W. N. OLOO, G. T. ROHDE, E. L. BOMINAAR, E. MÜNCK, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2428–2431.
- [37] M. PURI, A. N. BISWAS, R. FAN, Y. GUO, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2484–2487.
- [38] F. H. VAILLANCOURT, J. YIN, C. T. WALSH, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 10111–10116.
- [39] M. PURI, L. QUE JR., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2443–2452.
- [40] S. P. DE VISSER, J.-U. ROHDE, Y. M. LEE, J. CHO, W. NAM, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 381–393.
- [41] S. FUKUZUMI, H. KOTANI, T. SUENOBU, S. HONG, Y. M. LEE, W. NAM, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 354–361.
- [42] T. A. JACKSON, J.-U. ROHDE, M. S. SEO, C. V. SASTRI, R. DEHONT, A. STUBNA, T. OHTA, T. KITAGAWA, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12394–12407.
- [43] J.-U. ROHDE, I. JUN-HEE, M. H. LIM, W. W. BRENNESEL, M. R. BUKOWSKI, A. STUBNA, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE JR., *Science* **2003**, *299*, 1037–1039.
- [44] W. HENDERSON, J. MCINDOE, *The ESI MS Behaviour of Coordination Complexes*, **2005**.
- [45] G. J. VAN BERKEL, S. A. MCLUCKEY, G. L. GLISH, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1098–1109.
- [46] J. H. GROSS, *Massenspektrometrie*, Springer Spektrum, 1. Auflage, **2013**.

- [47] C. KUPPER, B. MONDAL, J. SERRANO-PLANA, I. KLAWITTER, F. NEESE, M. COSTAS, S. YE, F. MEYER, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8939–8949.
- [48] A. DRAKSHARAPU, D. ANGELONE, M. G. QUESNE, S. K. PADAMATI, L. GÓMEZ, R. HAGE, M. COSTAS, W. R. BROWNE, S. P. DE VISSER, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 4357–4361.
- [49] I. PRAT, J. S. MATHIESON, M. GÜELL, X. RIBAS, J. M. LUIS, L. CRONIN, M. COSTAS, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 788–793.
- [50] A. DECKER, J.-U. ROHDE, L. QUE JR., E. I. SOLOMON, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5378–5379.
- [51] A. DECKER, J.-U. ROHDE, E. J. KLINKER, S. D. WONG, L. QUE JR., E. I. SOLOMON, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15983–15996.
- [52] L. QUE JR., *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 493–500.
- [53] T. A. JACKSON, J.-U. ROHDE, S. S. MI, C. V. SASTRI, R. DEHONT, A. STUBNA, T. OHTA, T. KITAGAWA, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12394–12407.
- [54] C. V. SASTRI, M. J. PARK, T. OHTA, T. A. JACKSON, A. STUBNA, M. S. SEO, J. LEE, J. KIM, T. KITAGAWA, E. MÜNCK, L. QUE JR., W. NAM, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12494–12495.
- [55] J.-U. ROHDE, L. QUE JR., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 2255–2258.
- [56] D. WANG, K. RAY, M. J. COLLINS, E. R. FARQUHAR, J. R. FRISCH, L. GOMEZ, T. A. JACKSON, M. KERSCHER, A. WALESKA, P. COMBA, M. COSTAS, L. QUE JR., *Chem. Sci.* **2012**, *4*, 282–291.
- [57] E. J. KLINKER, J. KAIZER, W. W. BRENNESSEL, N. L. WOODRUM, C. J. CRAMER, L. QUE JR., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 3690–3694.
- [58] J. KAIZER, E. J. KLINKER, N. Y. OH, J.-U. ROHDE, W. J. SONG, A. STUBNA, J. KIM, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472–473.
- [59] P. COMBA, M. KERSCHER, W. SCHIEK, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 613–704.
- [60] M. R. BUKOWSKI, P. COMBA, C. LIMBERG, M. MERZ, L. QUE JR., T. WISTUBA, *Angew. Chemie* **2004**, *116*, 1303–1307.
- [61] H. BÖRZEL, P. COMBA, K. S. HAGEN, Y. D. LAMPEKA, A. LIENKE, G. LINTI, M. MERZ, H. PRITZKOW, L. V. TSYMBAL, *Inorg. Chem.* **2002**, *337*, 407–419.
- [62] A. E. ANASTASI, P. COMBA, J. MCGRADY, A. LIENKE, H. ROHWER, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420–6426.
- [63] P. COMBA, S. FUKUZUMI, C. KOKE, B. MARTIN, A.-M. LÖHR, J. STRAUB, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 11129–11133.
- [64] J. ENGLAND, J. BIGELOW, K. VAN HEUVELEN, E. FARQUHAR, M. MARTINHO, K. MEIER, J. FRISCH, E. MÜNCK, L. QUE JR., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1204–1215.
- [65] W. N. OLOO, Y. FENG, S. IYER, S. PARMELEE, G. XUE, L. QUE JR., *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3411–3415.
- [66] S. HONG, H. SO, H. YOON, K. B. CHO, Y. M. LEE, S. FUKUZUMI, W. NAM, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 7842–7845.

- [67] J. ENGLAND, J. PRAKASH, M. A. CRANSWICK, D. MANDAL, Y. GUO, E. MÜNCK, S. SHAIK, L. QUE, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7828–7839.
- [68] C. KUPPER, B. MONDAL, J. SERRANO-PLANA, I. KLAWITTER, F. NEESE, M. COSTAS, S. YE, F. MEYER, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8939–8949.
- [69] S. D. WONG, C. B. BELL, L. V. LIU, Y. KWAK, J. ENGLAND, E. E. ALP, J. ZHAO, L. QUE JR., E. I. SOLOMON, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 3215–3218.
- [70] J. M. MAYER, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [71] J. M. MAYER, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441–450.
- [72] J. J. D. SACRAMENTO, D. P. GOLDBERG, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2641–2652.
- [73] S. K. BARMAN, J. R. JONES, C. SUN, E. A. HILL, J. W. ZILLER, A. S. BOROVNIK, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11142–11150.
- [74] T. H. PARSELL, M. Y. YANG, A. S. BOROVNIK, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2762–2763.
- [75] S. SHAIK, D. DANOVICH, A. FIEDLER, D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393–1407.
- [76] H. HIRAO, D. KUMAR, L. QUE JR., S. SHAIK, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8590–8606.
- [77] H. HIRAO, L. QUE JR., W. NAM, S. SHAIK, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 1740–1756.
- [78] D. USHARANI, D. C. LACY, A. S. BOROVNIK, S. SHAIK, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17090–17104.
- [79] P. COMBA, D. FALTERMEIER, S. KRIEG, B. MARTIN, G. RAJARAMAN, *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 2888–2894.
- [80] J. P. BIGI, W. H. HARMAN, B. LASSALLE-KAISER, D. M. ROBLES, T. A. STICH, J. YANO, R. D. BRITT, C. J. CHANG, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1536–1542.
- [81] J. ENGLAND, Y. GUO, E. R. FARQUHAR, V. G. YOUNG, E. MÜNCK, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8635–8644.
- [82] J. ENGLAND, M. MARTINHO, E. R. FARQUHAR, J. R. FRISCH, E. L. BOMINAAR, E. MÜNCK, L. QUE JR., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622–3626.
- [83] N. Y. LEE, D. MANDAL, S. H. BAE, M. S. SEO, Y. M. LEE, S. SHAIK, K. B. CHO, W. NAM, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5460–5467.
- [84] I. MÜLLER, C. STÜCKL, J. WAKELEY, M. KERTESZ, I. USÓN, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 5716–5723.
- [85] S. J. LANGE, H. MIYAKE, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6330–6331.
- [86] Y. O. NA, Y. SUH, J. P. MI, S. S. MI, J. KIM, W. NAM, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 4235–4239.
- [87] H. FUJII, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 51–60.
- [88] L. R. WIDGER, C. G. DAVIES, M. A. SIEGLER, O. TROEPPNER, G. N. L. JAMESON, I. IVA-, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *136*, 2699–2702.
- [89] S. HONG, Y. M. LEE, K. B. CHO, K. SUNDARAVEL, J. CHO, M. J. KIM, W. SHIN, W. NAM, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11876–11879.

- [90] J. M. MAYER, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [91] J. J. WARREN, T. A. TRONIC, J. M. MAYER, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [92] P. COMBA, Y.-M. LEE, W. NAM, A. WALESKA, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 412–414.
- [93] Y.-M. LEE, H. KOTANI, T. SUENOBU, W. NAM, S. FUKUZUMI, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 434–435.
- [94] N. ELGRISHI, K. HAMMON, B. MCCARTHY, T. EISENHART, J. DEMPSEY, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [95] J. HEINZE, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1984**, *96*, 831–847.
- [96] A. J. BARD, L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **1944**.
- [97] C. V. SASTRI, K. OH, Y. J. LEE, M. S. SEO, W. SHIN, W. NAM, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 3992–3995.
- [98] M. J. COLLINS, K. RAY, L. QUE JR., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8009–8011.
- [99] D. WANG, M. ZHANG, P. BÜHLMANN, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7638–7644.
- [100] E. LAVIRON, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *208*, 357–372.
- [101] Y. HIRAI, T. KOJIMA, Y. MIZUTANI, Y. SHIOTA, K. YOSHIZAWA, S. FUKUZUMI, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 5772–5776.
- [102] M. E. MARMION, K. J. TAKEUCHI, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1472–1480.
- [103] J. M. SAVÉANT, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7718–7731.
- [104] R. GUPTA, A. S. BOROVNIK, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13234–13242.
- [105] E. M. MATSON, Y. J. PARK, A. R. FOUT, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17398–17401.
- [106] P. COMBA, B. H. WADEPOHL, A. WALESKA, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 398–404.
- [107] Y. M. LEE, H. KOTANI, T. SUENOBU, W. NAM, S. FUKUZUMI, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 434–435.
- [108] E. ANDRIS, R. NAVRÁTIL, J. JAŠÍK, M. PURI, M. COSTAS, L. QUE, J. ROITHOVAÁ, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *140*, 14391–14400.
- [109] F. F. PFAFF, S. KUNDU, M. RISCH, S. PANDIAN, F. HEIMS, I. PRYJOMSKA-RAY, P. HAACK, R. METZINGER, E. BILL, H. DAU, P. COMBA, K. RAY, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 1711–1715.
- [110] C. E. MACBETH, A. P. GOLOMBEK, V. G. YOUNG JR., C. YANG, K. KUCZERA, M. P. HENDRICH, A. S. BOROVNIK, *Science* **2000**, *289*, 938–941.
- [111] P. COMBA, M. MAURER, P. VADIVELU, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13028–13036.
- [112] P. COMBA, S. WUNDERLICH, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 7293–7299.
- [113] S. WUNDERLICH, PhD Thesis, Heidelberg University, **2010**.
- [114] P. COMBA, M. MAURER, P. VADIVELU, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10389–10396.
- [115] J. BAUTZ, P. COMBA, C. L. DE LAORDEN, M. MENZEL, G. RAJARAMAN, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067–8070.

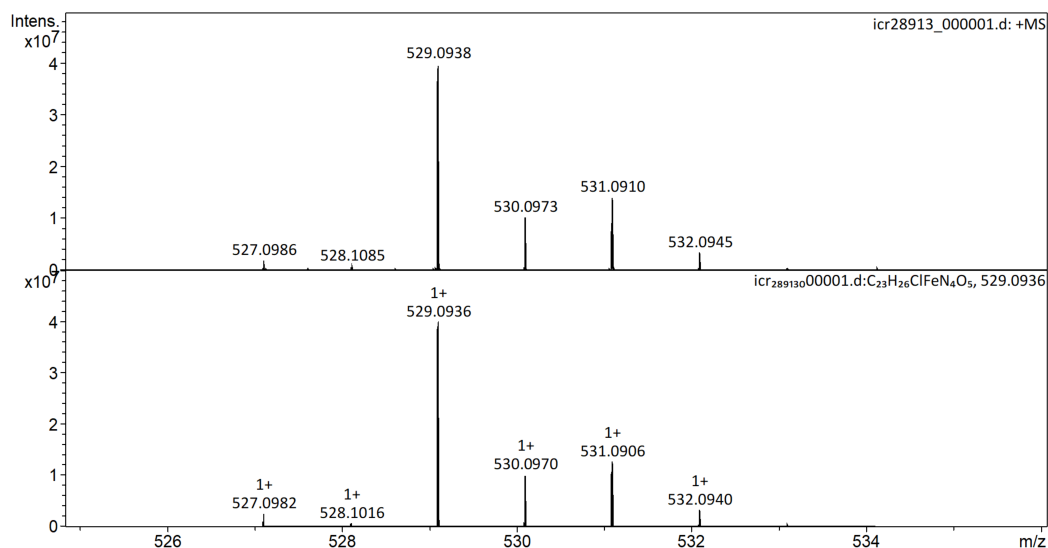
- [116] M. JACCOB, P. COMBA, M. MAURER, P. VADIVELU, P. VENUVANALINGAM, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 11276–11281.
- [117] S. KRIEG, PhD Thesis, Heidelberg University, **2020**.
- [118] P. COMBA, S. WUNDERLICH, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293–7299.
- [119] P. COMBA, G. RAJARAMAN, H. ROHWER, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3826–3838.
- [120] K. BENZING, PhD Thesis, Heidelberg University, **2010**.
- [121] J. B. FENN, M. MANN, C. K. A. I. MENG, S. F. WONG, C. M. WHITEHOUSE, *Science* **1989**, *246*, 64–71.
- [122] P. COMBA, H. RUDOLF, H. WADEPOHL, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 2724–2736.
- [123] U. KUHL, W. ENGLBERGER, M. HAURAND, U. HOLZGRABE, *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **2000**, *333*, 226–230.
- [124] M. ABU-ODEH, Master Thesis, Heidelberg University, **2019**.
- [125] H. BÖRZEL, P. COMBA, C. KATSICHTIS, W. KIEFER, A. LIENKE, V. NAGEL, H. PRITZKOW, *Chem. - A Eur. J.* **1999**, *5*, 1716–1721.
- [126] H. BÖRZEL, P. COMBA, H. PRITZKOW, *Chem. Commun.* **2001**, *2*, 97–98.
- [127] H. BÖRZEL, P. COMBA, K. S. HAGEN, M. KERSCHER, H. PRITZKOW, M. SCHATZ, S. SCHINDLER, O. WALTER, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440–5452.
- [128] P. COMBA, L. GRIMM, C. ORVIG, K. RÜCK, H. WADEPOHL, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12531–12543.
- [129] M. MORGEN, PhD Thesis, Universität Heidelberg, **2013**.
- [130] M. STARKE, PhD Thesis, Universität Heidelberg, **2019**.
- [131] K. RÜCK, Master Thesis, Universität Heidelberg, **2014**.
- [132] A. PETERS, E. KAIFER, H. J. HIMMEL, *European J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [133] H. J. HIMMEL, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, *639*, 1940–1952.
- [134] P. ROQUETTE, A. MARONNA, A. PETERS, E. KAIFER, H. J. HIMMEL, C. HAUF, V. HERZ, E. W. SCHEIDT, W. SCHERER, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [135] C. C. MÜLLER, Bachelor Thesis, Universität Heidelberg, **2018**.
- [136] A. DRAKSHARAPU, Q. LI, H. LOGTENBERG, T. A. VAN DEN BERG, A. MEETSMA, J. S. KILLEEN, B. L. FERINGA, R. HAGE, G. ROELFES, W. R. BROWNE, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 900–913.
- [137] A. WALESKA, PhD Thesis, Universität Heidelberg, **2014**.
- [138] G. M. DUARTE, J. D. BRAUN, P. K. GIESBRECHT, D. E. HERBERT, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 16439–16445.
- [139] J. BAUTZ, M. R. BUKOWSKI, M. KERSCHER, A. STUBNA, P. COMBA, A. LIENKE, E. MÜNCK, L. QUE JR., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681–5684.
- [140] D. WANG, M. ZHANG, P. BÜHLMANN, L. QUE JR., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7638–7644.
- [141] D. BÍM, L. RULÍŠEK, M. SRNEC, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10773–10782.
- [142] D. J. P. FALTERMEIER, PhD Thesis, Heidelberg Universität.

- [143] Y. M. LEE, H. KOTANI, T. SUENOBU, W. NAM, S. FUKUZUMI, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 434–435.
- [144] P. COMBA, S. FUKUZUMI, H. KOTANI, S. WUNDERLICH, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 2622–2625.
- [145] P. COMBA, S. FUKUZUMI, H. KOTANI, S. WUNDERLICH, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 2622–2625.
- [146] T. NAKANISHI, K. OHKUBO, T. KOJIMA, S. FUKUZUMI, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 577–584.
- [147] A.-M. RENSLAND, PhD Thesis, Universität Heidelberg, **2015**.
- [148] A. SINGH, D. R. CHOWDHURY, A. PAUL, *Analyst* **2014**, *139*, 5747–5754.
- [149] V. V. PAVLISHCHUK, A. W. ADDISON, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [150] K. M. DIEHM, Master Thesis, Heidelberg University, **2016**.
- [151] I. KROSSING, *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [152] K. WELTER, *Chemie Unserer Zeit* **2019**, *53*, 362–364.
- [153] M. M. SCHWAB, D. HIMMEL, S. KACPRZAK, D. KRATZERT, V. RADTKE, P. WEIS, K. RAY, E. W. SCHEIDT, W. SCHERER, B. DE BRUIN, S. WEBER, I. KROSSING, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 14706–14709.
- [154] M. M. SCHWAB, D. HIMMEL, S. KACPRZAK, V. RADTKE, D. KRATZERT, P. WEIS, M. WERNET, A. PETER, Z. YASSINE, D. SCHMITZ, E. W. SCHEIDT, W. SCHERER, S. WEBER, W. FEUERSTEIN, F. BREHER, A. HIGELIN, I. KROSSING, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 918–927.
- [155] J. PRAKASH, G. T. ROHDE, K. K. MEIER, E. MÜNCK, L. QUE JR., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11055–11057.
- [156] H. YOON, Y. MORIMOTO, Y. M. LEE, W. NAM, S. FUKUZUMI, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11187–11189.
- [157] V. MIRCESKI, S. SKRZYPEK, L. STOJANOV, *ChemTexts* **2018**, *4*, 1–14.
- [158] J. PARK, Y. MORIMOTO, Y. M. LEE, W. NAM, S. FUKUZUMI, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5236–5239.
- [159] S. H. BAE, M. S. SEO, Y. M. LEE, K. B. CHO, W. S. KIM, W. NAM, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 8027–8031.
- [160] J. D. PROTASIEWICZ, D. MACIKENAS, E. SKRZYPCZAK-JANKUN, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7164–7165.
- [161] N. C. CUTRESS, T. B. GRINDLEY, A. R. KATRITZKY, R. D. TOMPSON, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 263–268.
- [162] F. A. DAVIS, R. L. BILLMERS, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2593–2595.
- [163] S. E. GIBSON, N. GUILLO, A. J. P. WHITEB, D. J. WILLIAMSB, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 2575–2581.
- [164] V. K. AGGARWAL, Z. GÜLTEKIN, R. S. GRAINGER, H. ADAMS, P. L. SPARGO, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 1* **1998**, 2771–2781.
- [165] I. RAABE, K. WAGNER, K. GUTTSCHKE, M. WANG, M. GRÄTZEL, G. SANTISO-QUIÑONES, I. KROSSING, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 1966–1976.

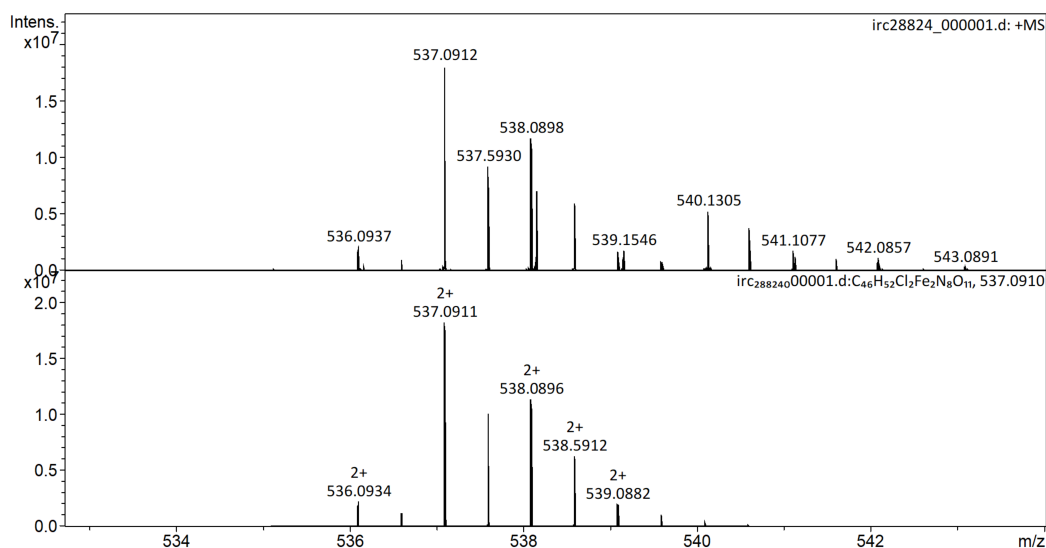
- [166] H. BÖRZEL, P. COMBA, K. S. HAGEN, C. KATSICHTIS, H. PRITZKOW, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 914–919.
- [167] R. HALLER, U. ASHAUER, *Arch. Pharamz.* **1985**, *318*, 405–410.
- [168] A. SAMHAMMER, U. HOLZGRABE, R. HALLER, *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **1989**, *322*, 551–555.
- [169] U. KUHL, M. VON KORFF, K. BAUMANN, C. BURSCHKA, U. HOLZGRABE, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 2037–2042.
- [170] P. COMBA, S. KUWATA, G. LINTI, H. PRITZKOW, M. TARNAI, H. WADEPOHL, *Chem. Commun.* **2006**, 2074–2076.
- [171] K. RÜCK, PhD Thesis, Universität Heidelberg, **2017**.

Anhang

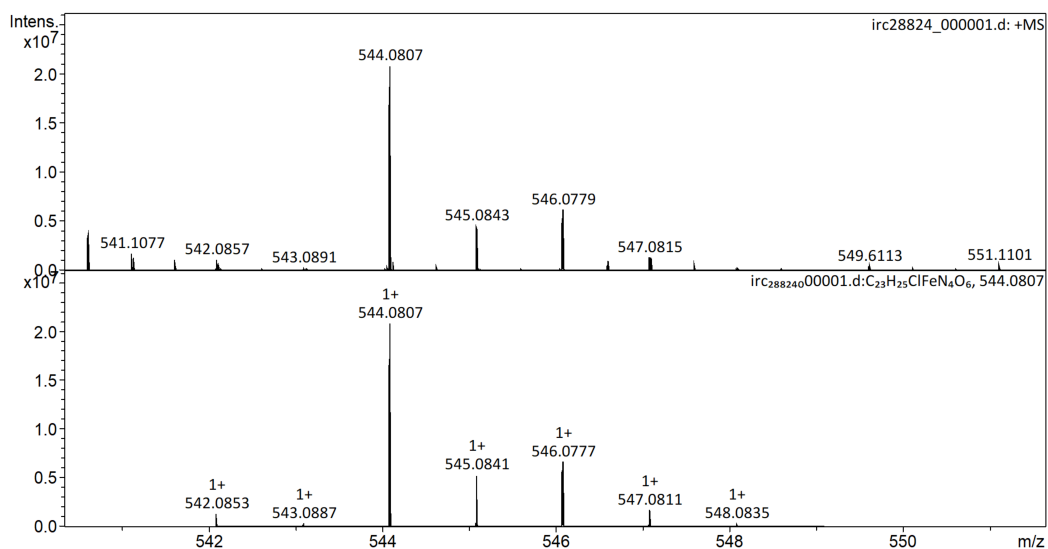
A. ESI-MS-Spektren



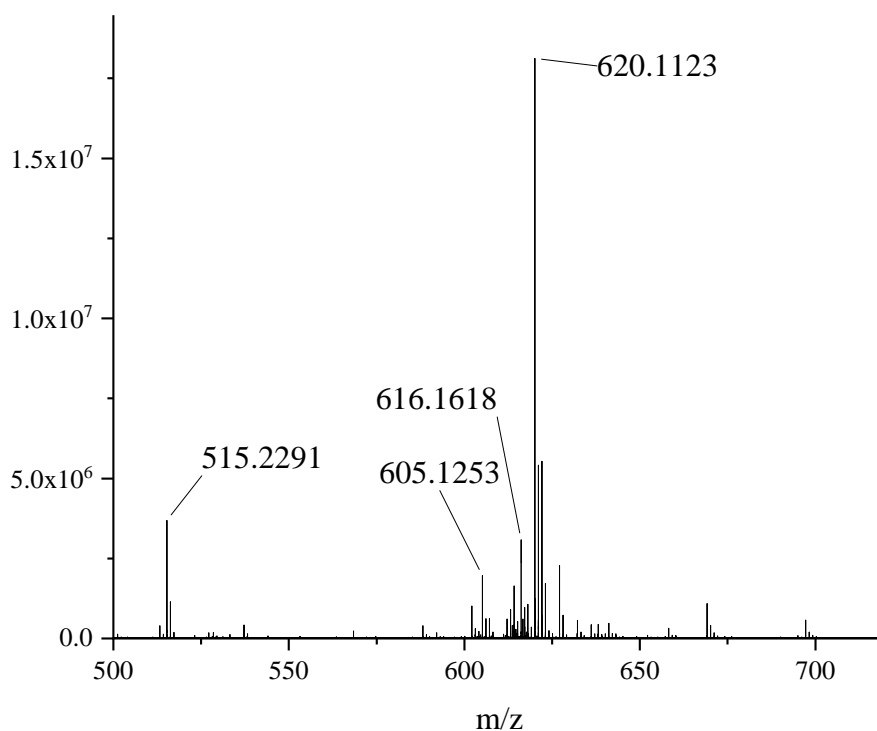
Gemessenes und simuliertes Isotopenmuster für $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{Cl})]^+$ mit $m/z = 529.0938$ und einer Summenformel von $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClFeN}_4\text{O}_5$.



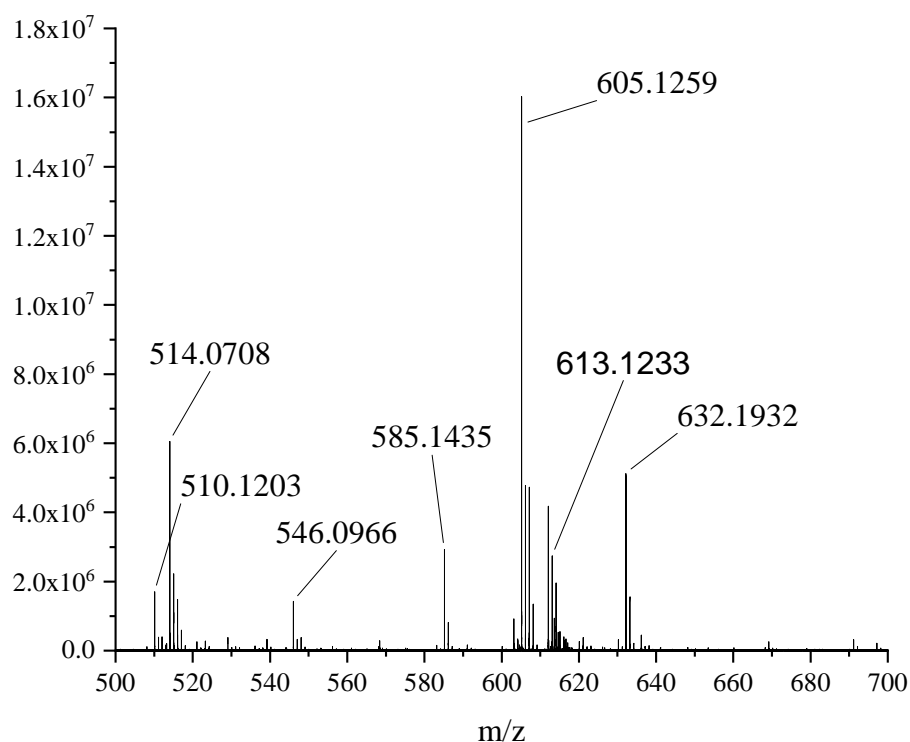
Gemessenes und simuliertes Isotopenmuster für die zweikernige μ -Oxido-verbrückte Spezies $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2)_2(\text{Cl})_2]^{2+}$ mit $m/z = 537.0912$ und einer Summenformel von $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_{11}$.



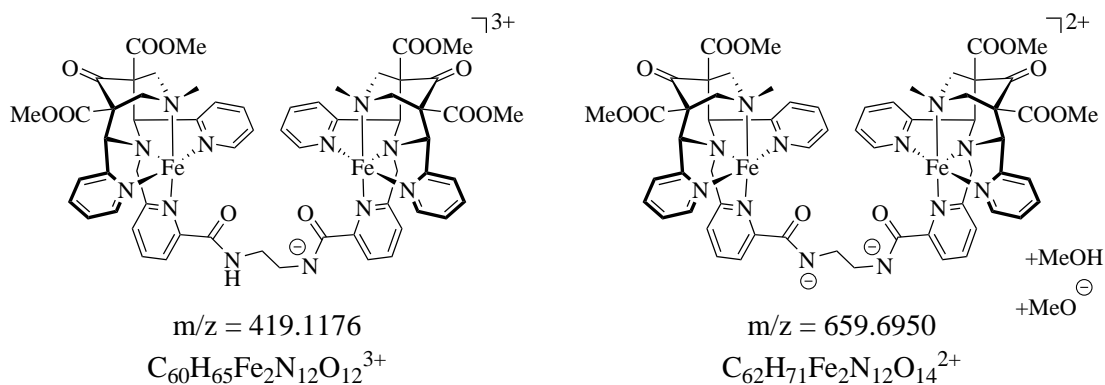
Gemessenes und simuliertes Isotopenmuster für die L_H -Spezies $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_2\text{-H})(\text{Cl})]^+$ mit $m/z = 544.0807$ und einer Summenformel von $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClFeN}_4\text{O}_6$.



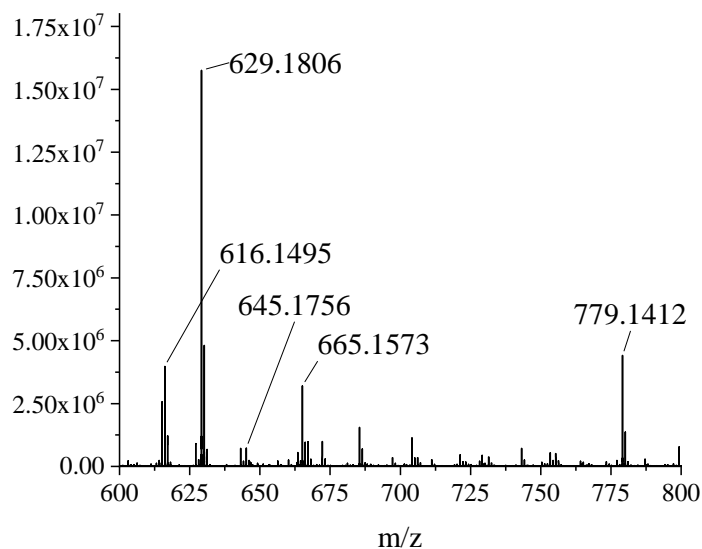
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2\text{BnN}^3)(\text{Cl})_2]$ -Komplex mit 3.5 eq $^8\text{PhIO}$ in MeCN.



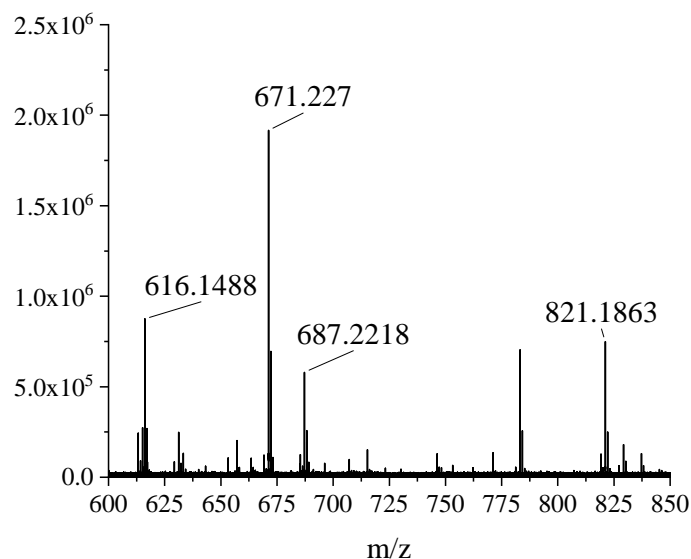
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2\text{BnN}^7)(\text{Cl})_2]$ -Komplex mit 3.5 eq $^{\text{S}}\text{PhIO}$ in MeCN.



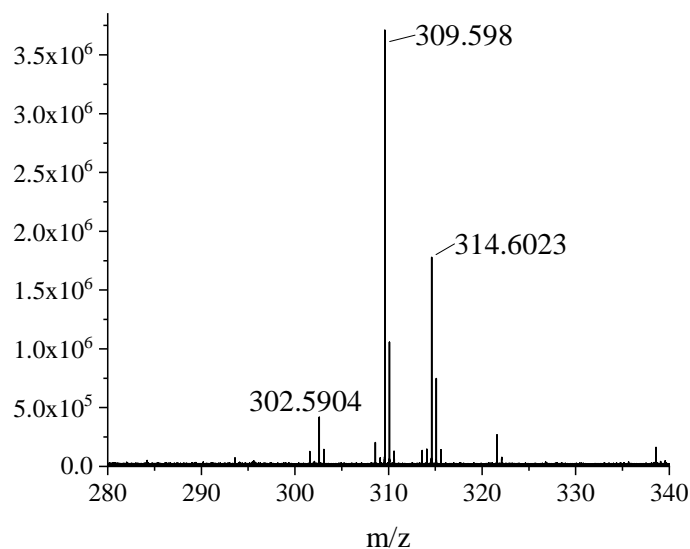
Auftretende Spezies im HR-ESI-MS für den oxidierten **DiBisamid-Komplex**.



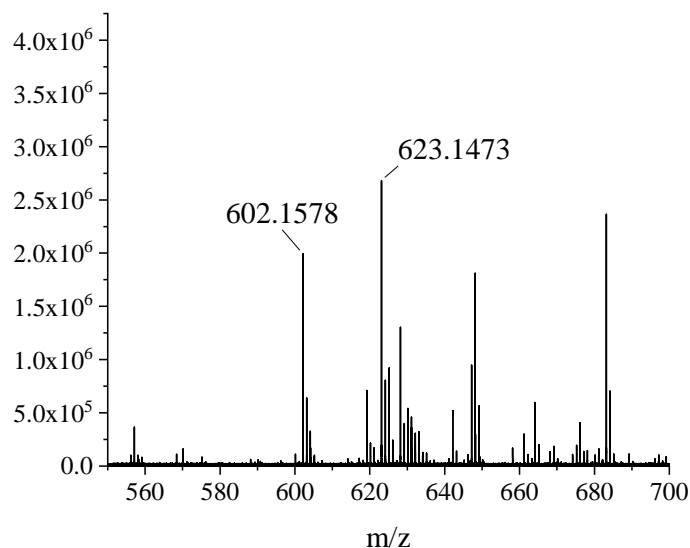
HR-ESI-MS-Spektrum für den [Fe(O)(**Bispamid**)](OTf)₂-Komplex mit 3 eq ^sPhIO in MeCN. 616.1495, C₂₉H₃₀FeN₅O₇⁺, [Fe(**bispa**)]⁺; 629.1806, C₃₀H₃₃FeN₆O₆⁺, [Fe(**Bispamid-H**)]⁺; 645.1756, C₃₀H₃₃FeN₆O₇⁺, [Fe(O)(**Bispamid-H**)]⁺; 665.1573, C₃₀H₃₄ClFeN₆O₆⁺, [Fe(**Bispamid**)(Cl)]⁺; 779.1412, C₃₁H₃₄F₃FeN₆O₉S⁺, [Fe(**Bispamid**)(OTF)]⁺.



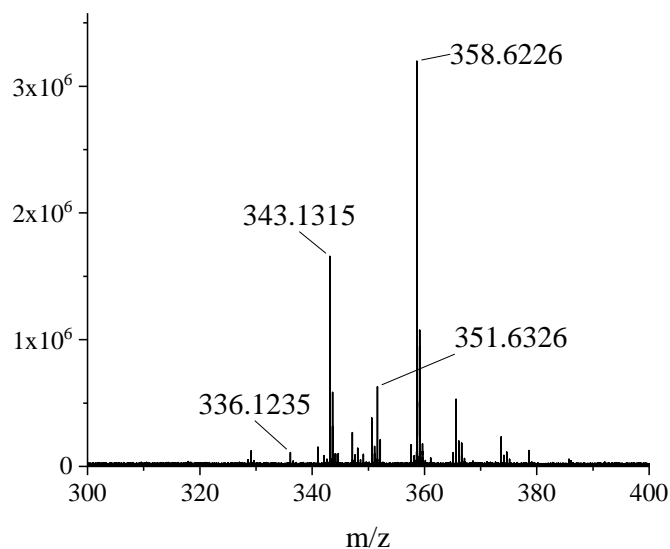
HR-ESI-MS-Spektrum für den [Fe(O)((^tBu)**Bispamid**)](OTf)₂-Komplex mit 3 eq ^sPhIO in MeCN. 616.1488, C₂₉H₃₀FeN₅O₇⁺, [Fe(**bispa**)]⁺; 671.2270, C₃₃H₃₉FeN₆O₆⁺, [Fe((^tBu)**Bispamid-H**)]⁺; 687.2218, C₃₃H₃₉FeN₆O₇⁺, [Fe(O)((^tBu)**Bispamid-H**)]⁺; 821.1863, C₃₄H₄₀F₃FeN₆O₉S⁺, [Fe((^tBu)**Bispamid**)(OTF)]⁺.



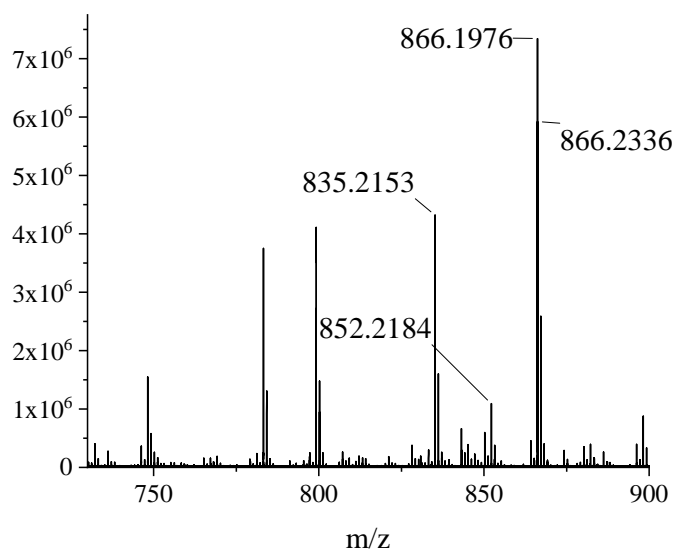
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3.5 eq $^5\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 1. 302.5904, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{FeN}_6\text{O}_5^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin-H})]^{2+}$; 309.5980, $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{FeN}_6\text{O}_6^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})(\text{OH})]^{2+}$; 314.6023 $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{FeN}_7\text{O}_5^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin-H})(\text{MeCN})]^{2+}$.



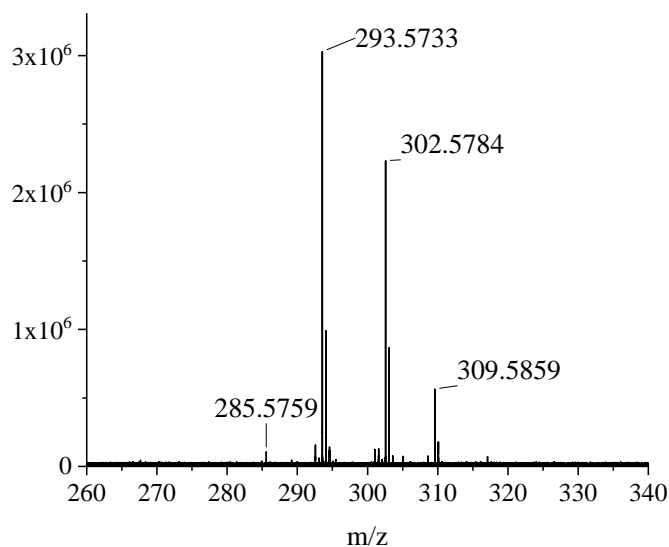
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3.5 eq $^5\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 2. 602.1578 $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{FeN}_6\text{O}_6^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin-2H})]^+$, 623.1473, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{ClFeN}_6\text{O}_6^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{amin})(\text{Cl})]^+$.



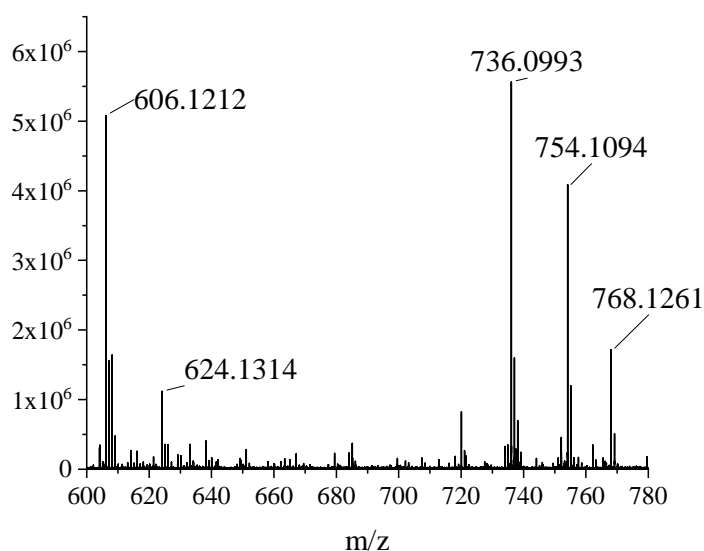
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3 eq $^s\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 1. 336.1235, $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{FeN}_8\text{O}_5^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}-\text{CH}_2)]^{2+}$; 343.1315, $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{FeN}_8\text{O}_5^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})]^{2+}$ 351.6326 $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{FeN}_8\text{O}_6^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})]^{2+}$; 358.6226, $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{FeN}_8\text{O}_7^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}-\text{H}+\text{O})]^{2+}$.



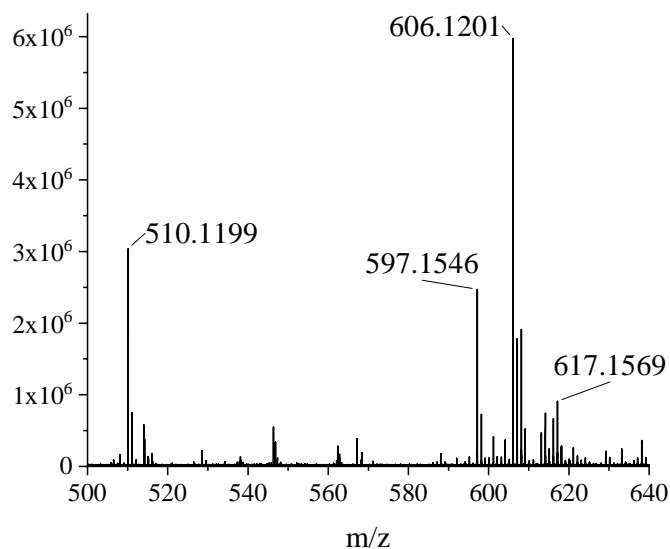
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3 eq $^s\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 2. 835.2153 $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{FeN}_8\text{O}_8\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})(\text{OTf})]^+$; 852.2184, $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{FeN}_8\text{O}_9\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})(\text{OH})(\text{OTf})]^+$; 866.1976, $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{F}_3\text{FeN}_8\text{O}_{10}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua}-\text{H}+\text{O})(\text{OTf})]^+$; 866.2336, $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{FeN}_8\text{O}_9\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{gua})(\text{OMe})(\text{OTf})]^+$.



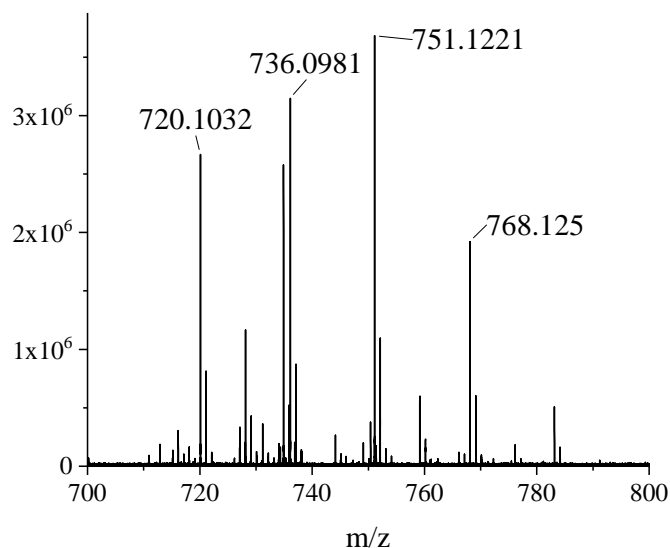
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3.5 eq $^s\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 1. 285.5759, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{FeN}_5\text{O}_5^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$; 293.5788, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{FeN}_5\text{O}_6^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$; 302.5785 $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{FeN}_5\text{O}_7^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; 309.5785, $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{FeN}_5\text{O}_7^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeOH})]^{2+}$.



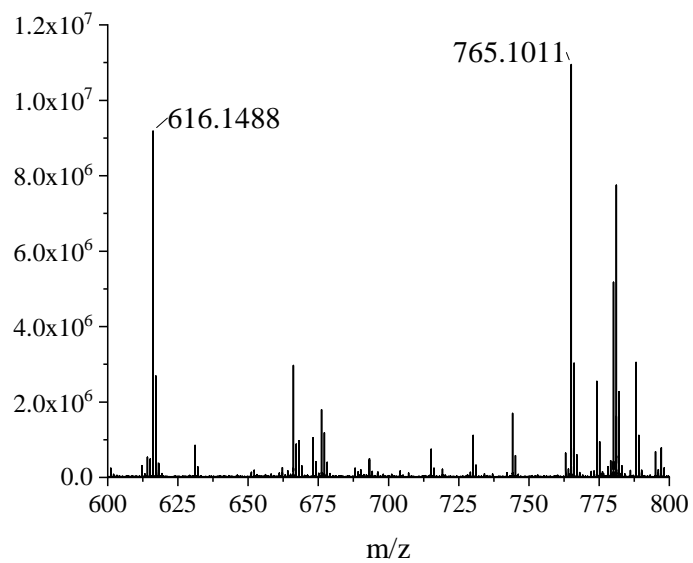
HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3.5 eq $^s\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 2. 606.1212, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{ClFeN}_5\text{O}_5^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{Cl})]^+$; 624.1314, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClFeN}_5\text{O}_6^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]^+$; 736.0993, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_9\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{OTf})]^+$; 754,1094, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_{10}\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]^+$; 768.1261, $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_{11}\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeOH})(\text{OTf})]^+$.



HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3.5 eq $^8\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 1. 510.1199, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{FeN}_4\text{O}_6^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{o}-\text{CH}_3)(\text{MeO})]^+$; 597.1546, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{FeN}_6\text{O}_5^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{CN})]^+$; 606.1201, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{ClFeN}_5\text{O}_5^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{Cl})]^+$; 617.1569, $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{FeN}_5\text{O}_7^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o}-\text{H})(\text{MeO})]^+$.



HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3 eq $^8\text{PhIO}$ in MeCN- Teil 2. 720.1032, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_8\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{OTf})]^+$; 736.0981, $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_9\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{OTf})]^+$; 751.1221, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_9\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{OMe})(\text{OTf})]^+$; 768.1250, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_{10}\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{OTf})(\text{MeOH})]^+$.



HR-ESI-MS-Spektrum für den $[\text{Fe}(\text{O})(\mathbf{Bispester})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit 3 eq $^{\text{s}}\text{PhIO}$ in MeCN. 616.1488, $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{FeN}_5\text{O}_7^+$, $[\text{Fe}(\mathbf{bispa})]^+$; 765.1011, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_{10}\text{S}^+$, $[\text{Fe}(\mathbf{bispa})(\text{OTf})]^+$.

B. Sulfoxidierungsexperimente

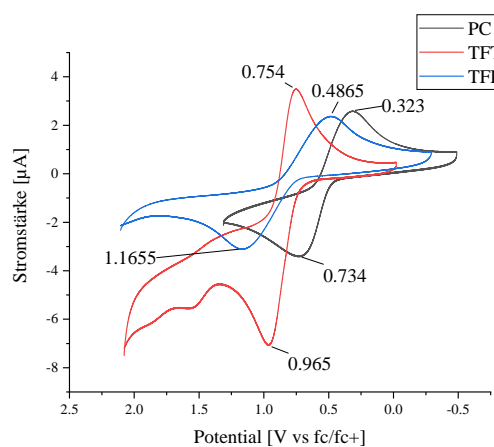
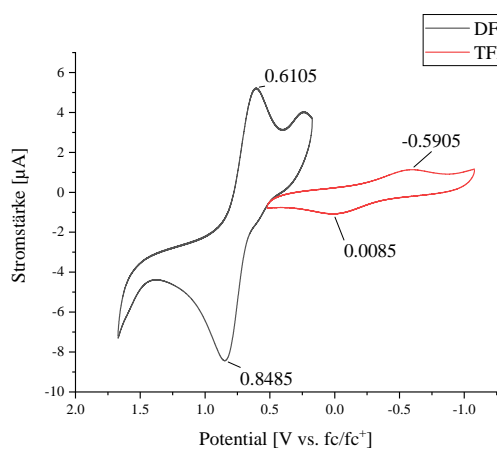
Ergebnisse der verschiedenen Sulfoxidierungsexperimente bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Reaktionen wurden immer in MeCN bei rt und unter Schutzgas durchgeführt. Die Konzentration des zugegebenen Leitsalzes beträgt immer 100 mM (100eq). Ausbeuten [%] sind auf die Eisenstoffmenge (bei 1 mM Lösung 2 μ mol) angegeben. Ausbeuten bei Experimenten ohne Eisenkomponente wurden auf die hypothetische Eisenkonzentration von 1 mM berechnet.

Fe-Komponente	c (Fe) [mM]	Oxidationsmittel	c (Oxidationsmittel) [mM]	c (Thioanisol) [mM]	Dauer [h]	Leitsalz	Ausbeuten [%]
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	1	1000	1	NBu ₄ PF ₆	0
-	-	^s PhIO	1	1000	1	NBu ₄ PF ₆	0
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	100	1000	1	NBu ₄ PF ₆	460.7 ± 42.4
-	-	^s PhIO	100	1000	1	NBu ₄ PF ₆	11.3 ± 1.6
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	7	^s PhIO	7	700	1	NBu ₄ PF ₆	0
-	-	^s PhIO	7	700	1	NBu ₄ PF ₆	11.3 ± 6.6
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	7	^s PhIO	7	700	1	-	0
-	-	^s PhIO	7	700	1	-	0
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	2	mCPBA	2	2000	1	NBu ₄ PF ₆	0
-	-	mCPBA	2	2000	1	NBu ₄ PF ₆	0
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	100	1000	1	-	244.2 ± 46.2
-	-	^s PhIO	100	1000	1	-	0
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	100	1000	24	NBu ₄ PF ₆	247.3 ± 85.2
-	-	^s PhIO	100	1000	24	NBu ₄ PF ₆	41.6 ± 19.7
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	100	1000	24	-	318.9 ± 73.8
-	-	^s PhIO	100	1000	24	-	27.1 ± 13.8
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	50	1000	24	-	114.3 ± 34.2
Fe(N ₂ py ₂)(Cl ₂)	1	^s PhIO	10	1000	24	-	17.0 ± 6.2

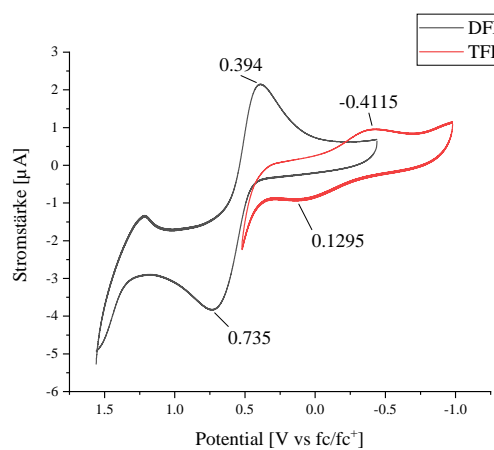
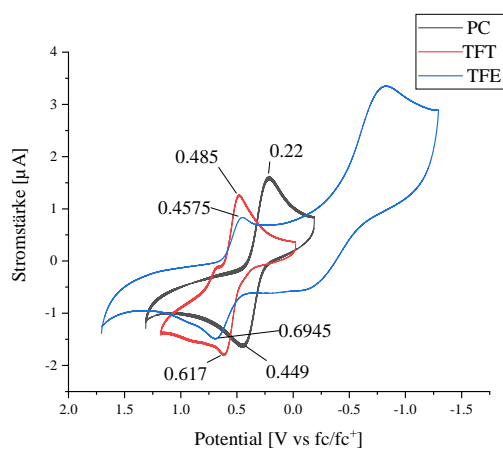
Fortführung der Tabelle zur Sulfoxidierung.

Fe-Komponente	c (Fe) [mM]	Oxidationsmittel	c (Oxidationsmittel) [mM]	c (Thioanisol) [mM]	Dauer [h]	Leitsalz	Ausbeuten [%]
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})](\text{OTf}_2)$	1	$^s\text{PhIO}$	100	1000	24	-	133.0 ± 50.2
FeCl_2	1	$^s\text{PhIO}$	100	1000	1	-	119.7 ± 2.9
FeCl_2	1	$^s\text{PhIO}$	50	1000	1	-	80.7 ± 10.0
FeCl_2	1	$^s\text{PhIO}$	10	1000	1	-	7.3 ± 2.8
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{O})(\text{Cl}_2)](\text{Cl})_2$	2	-	-	1000	1	-	0
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl}_2)](\text{Cl})_2$	1	-	-	1000	1	-	0
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl}_2)](\text{Cl})_2$	1	$^s\text{PhIO}$	5	1000	1	-	7.5 ± 7.5
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl}_2)](\text{Cl})_2$	1	$^s\text{PhIO}$	10	1000	1	-	8.7 ± 12.3
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl}_2)](\text{Cl})_2$	1	$^s\text{PhIO}$	50	1000	1	-	214.7 ± 69.2
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{Cl}_2)](\text{Cl})_2$	1	$^s\text{PhIO}$	100	1000	1	-	633.7 ± 407.8
$[\text{Fe}_2(\text{DiN}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_4$	1	$^s\text{PhIO}$	10	1000	1	-	0

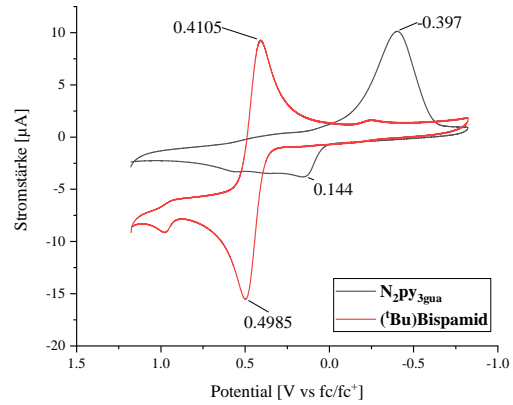
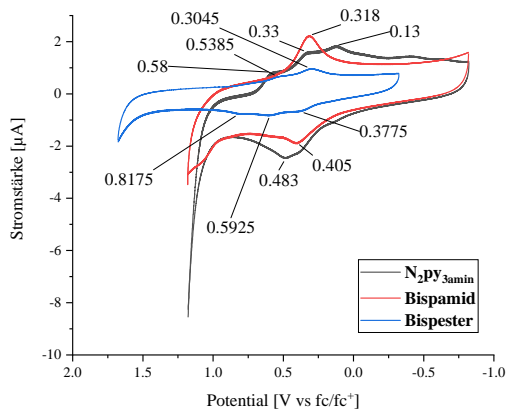
C. Voltammogramme



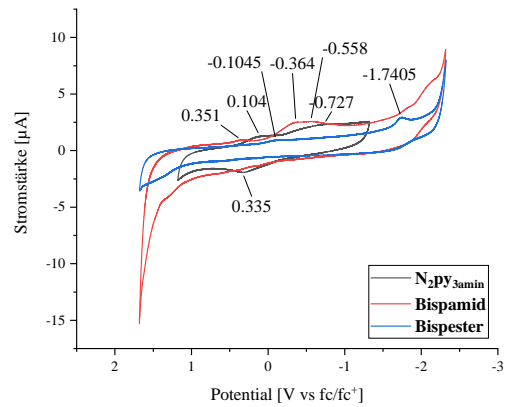
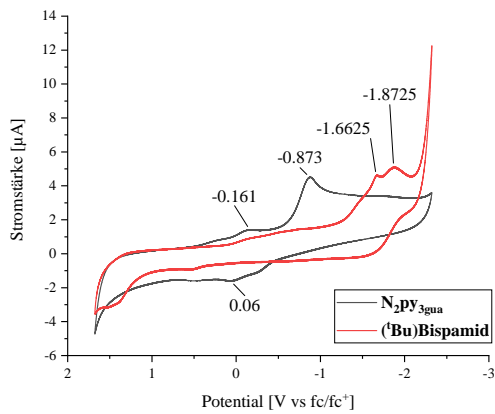
Cyclovoltammogramme von [Fe(**TMC**)(MeCN)₂](pftb)₂ bei -30 °C, 0.1 M NBu₄(pftb)-Leitsalzlösung, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, 0.1 V/s. Abgebildete Spektren sind gegen fc/fc⁺ referenziert.



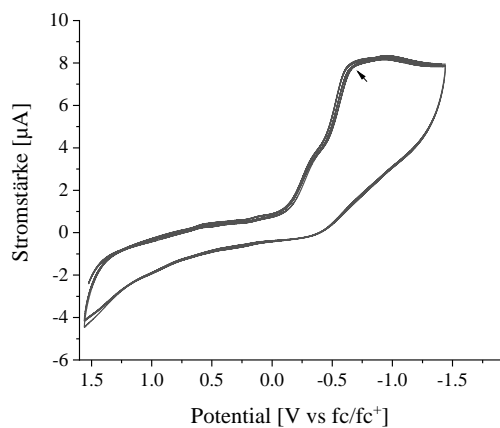
Cyclovoltammogramme von [Fe(**N₂py₃u**)(MeCN)₂](pftb)₂ bei -30 °C, 0.1 M NBu₄(pftb)-Leitsalzlösung, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, 0.1 V/s. Abgebildete Spektren sind gegen fc/fc⁺ referenziert.



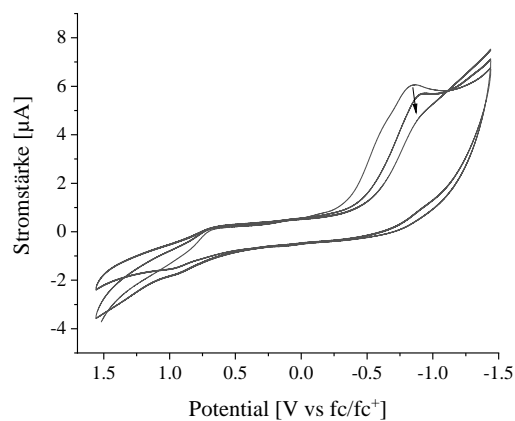
Cyclovoltammogramme der Bispidinkomplex-Derivate bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.1\text{ M NBU}_4(\text{pftb})$ -Leitsalzlösung, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, 0.1 V/s in DFB. Abgebildete Spektren sind gegen fc/fc^+ referenziert.



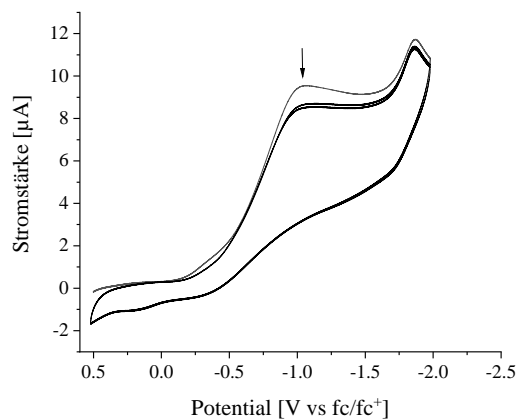
Cyclovoltammogramme der Bispidinkomplex-Derivate bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.1\text{ M NBU}_4(\text{pftb})$ -Leitsalzlösung, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, 0.1 V/s und $2\text{ eq-5 eq }^s\text{PhIO}$ in DFB. Abgebildete Spektren sind gegen fc/fc^+ referenziert.



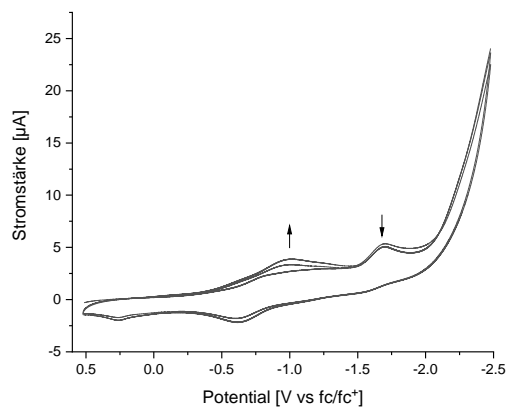
(a)



(b)

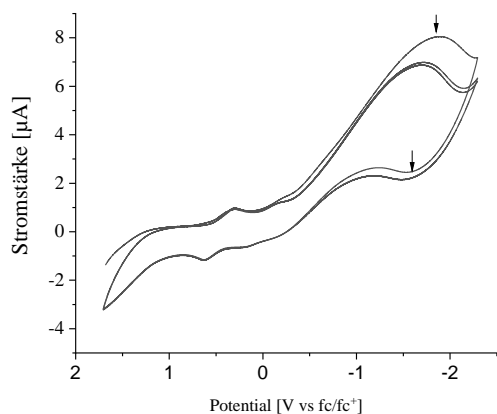


(c)

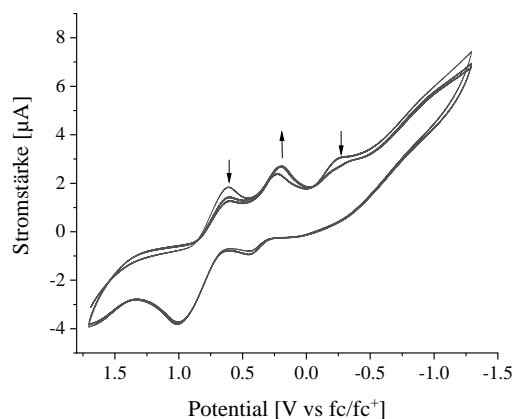


(d)

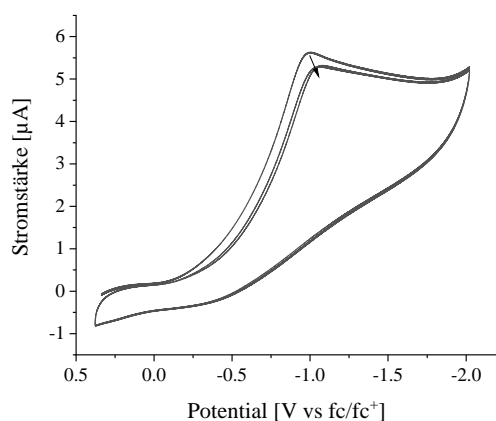
Cyclovoltammogramme des oxidierten (a) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes und (b) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in DFB, sowie (c) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplex und (d) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in TFB. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M Ag⁺), 100 mM NBu₄(pftb)-Lösung, 0.1 V/s, -30 °C.



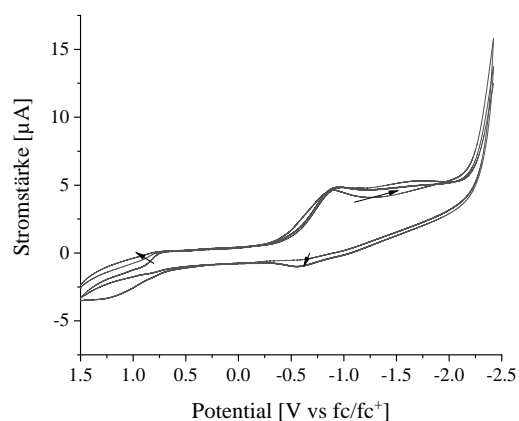
(a)



(b)

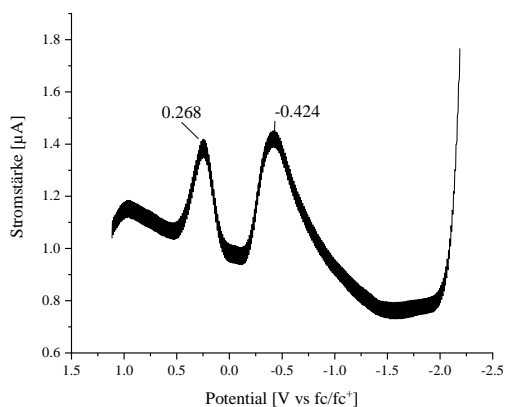


(c)

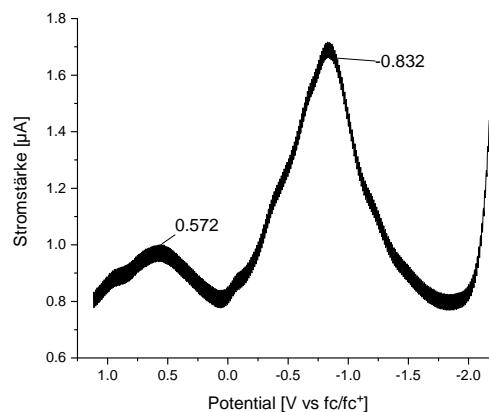


(d)

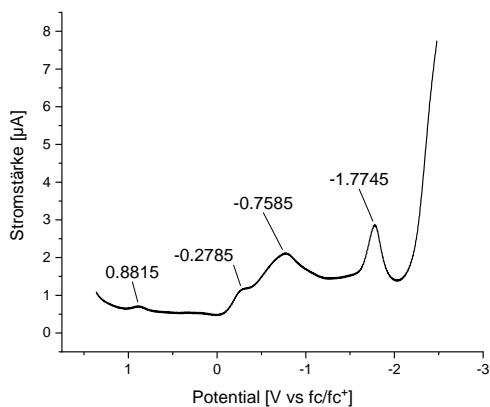
Cyclovoltammogramme des oxidierten (a) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes und (b) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in TFE, sowie (c) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplex und (d) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in TFT. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M Ag⁺), 100 mM NBu₄(pftb)-Lösung, 0.1 V/s, -30 °C.



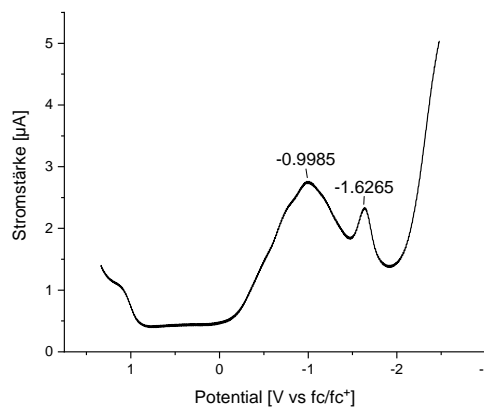
(a)



(b)

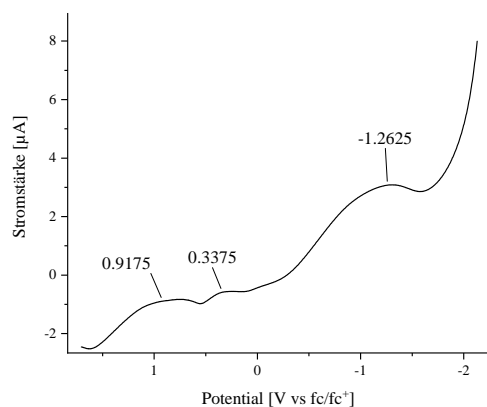


(c)

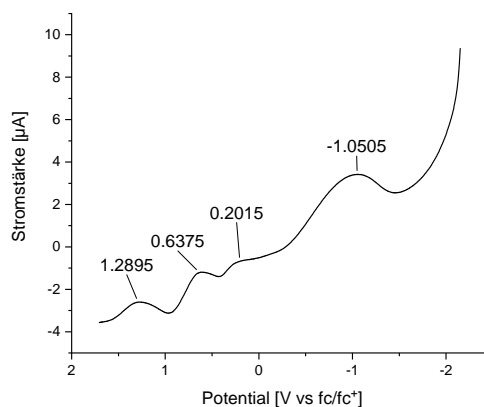


(d)

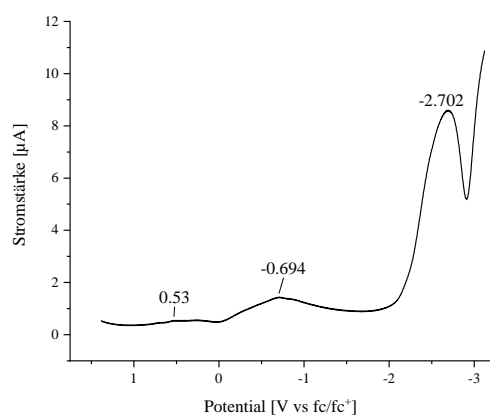
SWV-Voltammogramme des oxidierten (a) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes und (b) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in PC, sowie (c) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplex und (d) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in TFB. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M Ag^+), 100 mM $\text{NBu}_4(\text{pftb})$ -Lösung, Amplitude/Pulshöhe 0.025 V, Frequenz 15 Hz, -30°C .



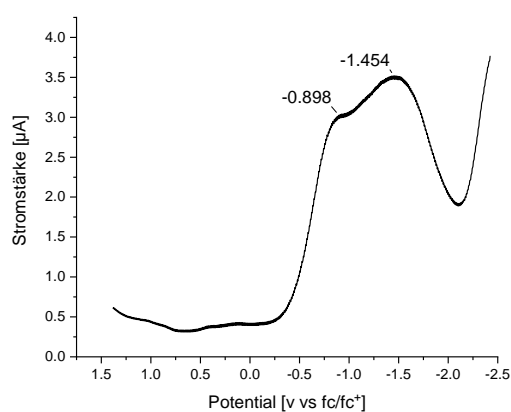
(a)



(b)

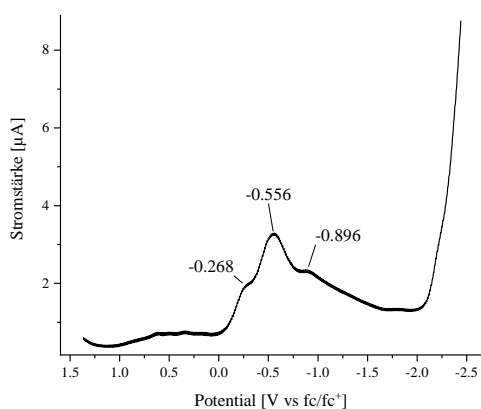


(c)

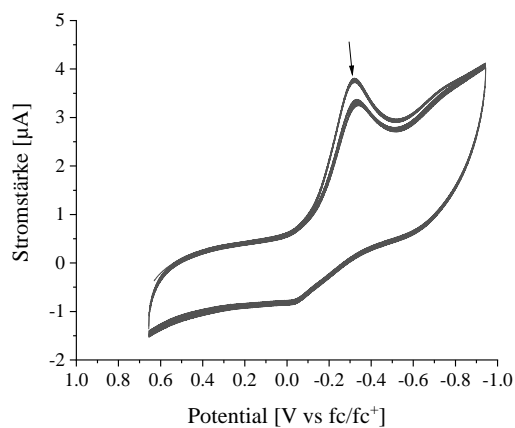


(d)

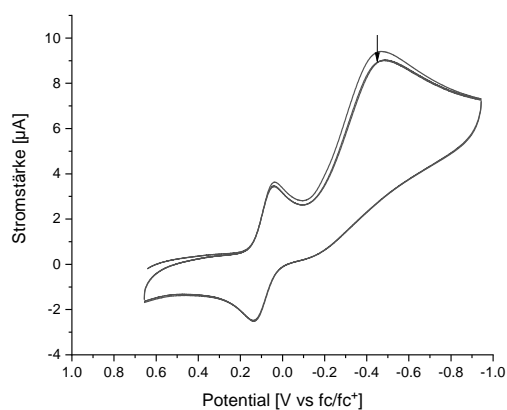
SWV-Voltammogramme des oxidierten (a) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes und (b) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in TFE, sowie (c) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplex und (d) $[\text{Fe}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in TFT. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M Ag⁺), 100 mM NBu₄(pftb)-Lösung, Amplitude/Pulshöhe 0.025 V, Frequenz 15 Hz, -30 °C.



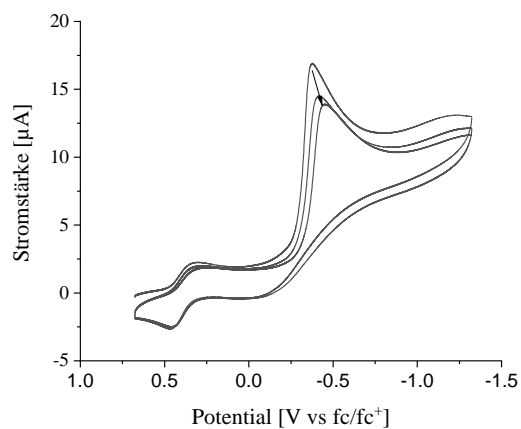
(a)



(b)



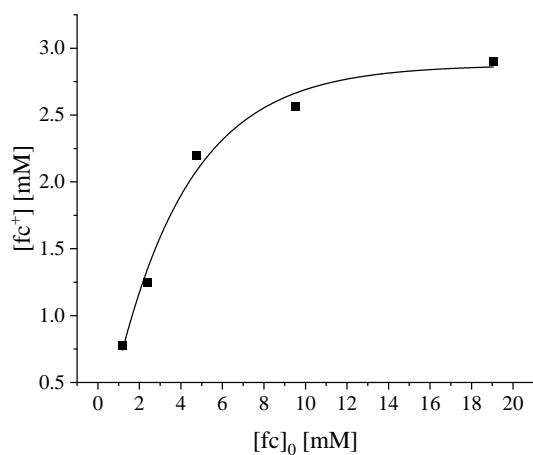
(c)



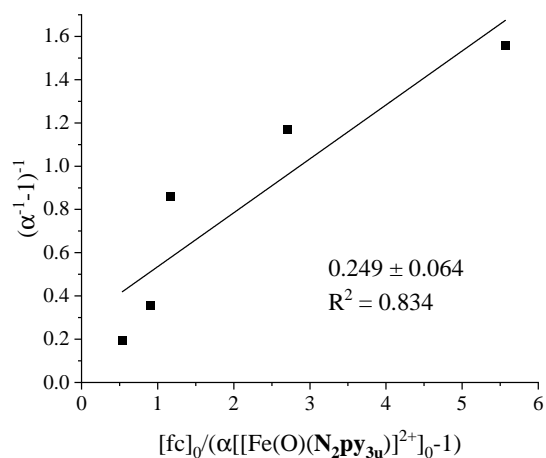
(d)

SWV-Voltammogramme des oxidierten (a) $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplexes in DFB. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M Ag⁺), 100 mM NBu₄(pftb)-Lösung, Amplitude/Pulshöhe 0.025 V, Frequenz 15 Hz, -30 °C. Voltammogramme von (b) **Bispamid**, (c) **Bispester** und (d) **^tBu₉Bispamid** in MeCN. *Glassy carbon*-Arbeitselektrode, Platin-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode (0.01 M Ag⁺), 100 mM NBu₄(PF₆)-Lösung, 0.1 V/s, -30 °C.

D. Redox titrationen

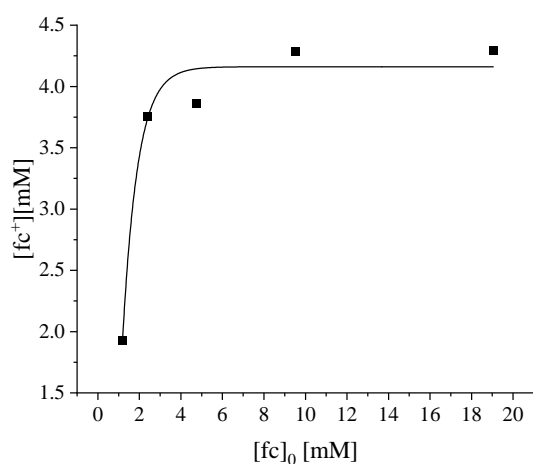


(a)

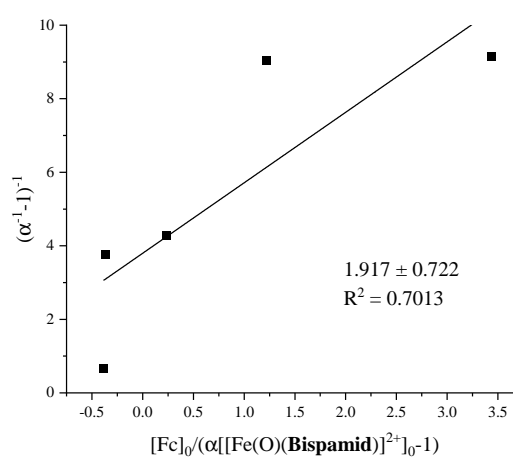


(b)

(a) Gleichgewichts- Fc^+ -Konzentration für die Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$ (0.5 mM) als Funktion der Ausgangskonzentration von Fc nach Gl. (1) (trockenes MeCN, 22.5 °C). (b) Plot aus Gl. (3). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{et} .

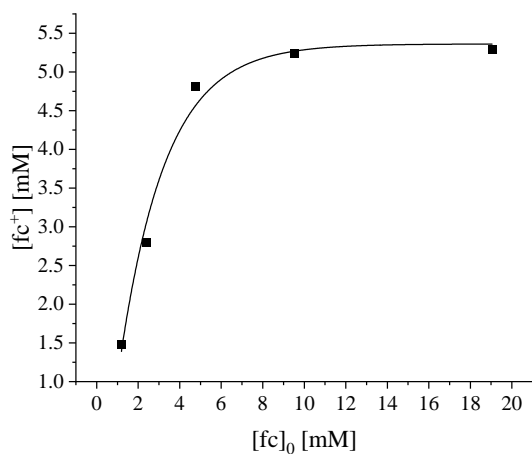


(a)

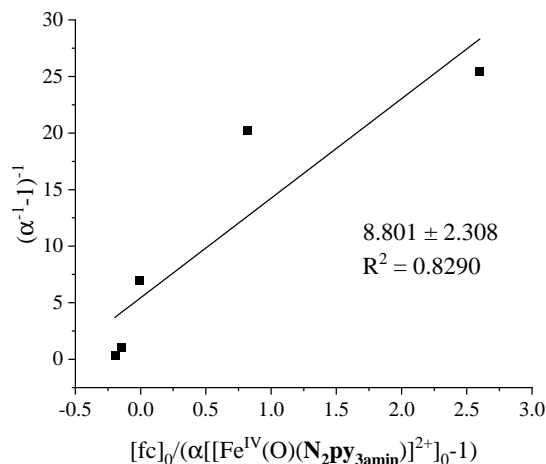


(b)

(a) Gleichgewichts- Fc^+ -Konzentration für die Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bispamid})]^{2+}$ (0.5 mM) als Funktion der Ausgangskonzentration von Fc nach Gl. (1) (trockenes MeCN, 22.7 °C). (b) Plot aus Gl. (3). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{et} .

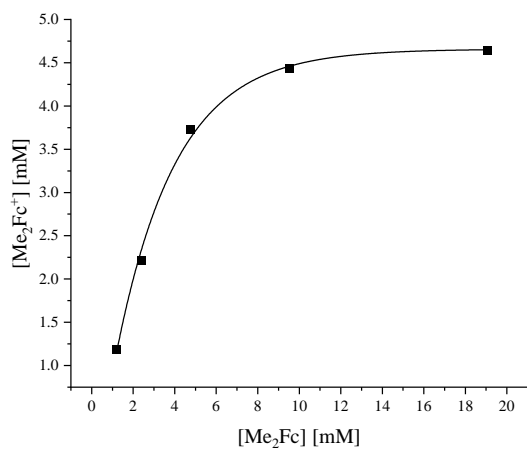


(a)

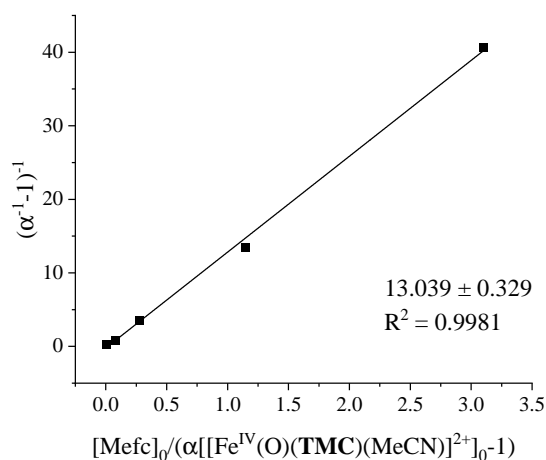


(b)

(a) Gleichgewichts-Fc⁺-Konzentration für die Reduktion von [Fe^{IV}(O)(N₂py₃amin)]²⁺ (0.5 mM) als Funktion der Ausgangskonzentration von Fc nach Gl. (1) (trockenes MeCN, 22.3 °C). (b) Plot aus Gl. (3). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{et} .

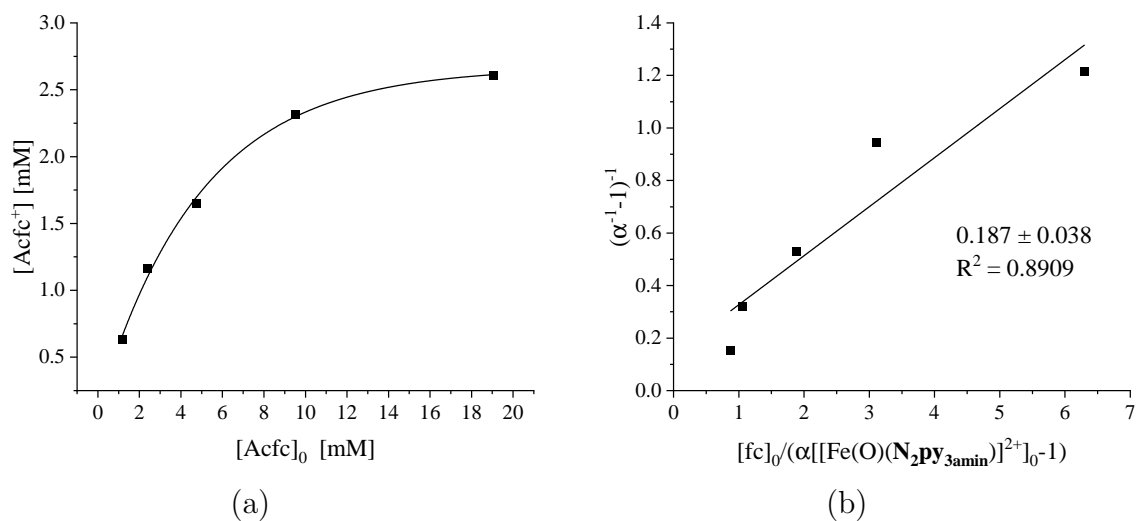


(a)

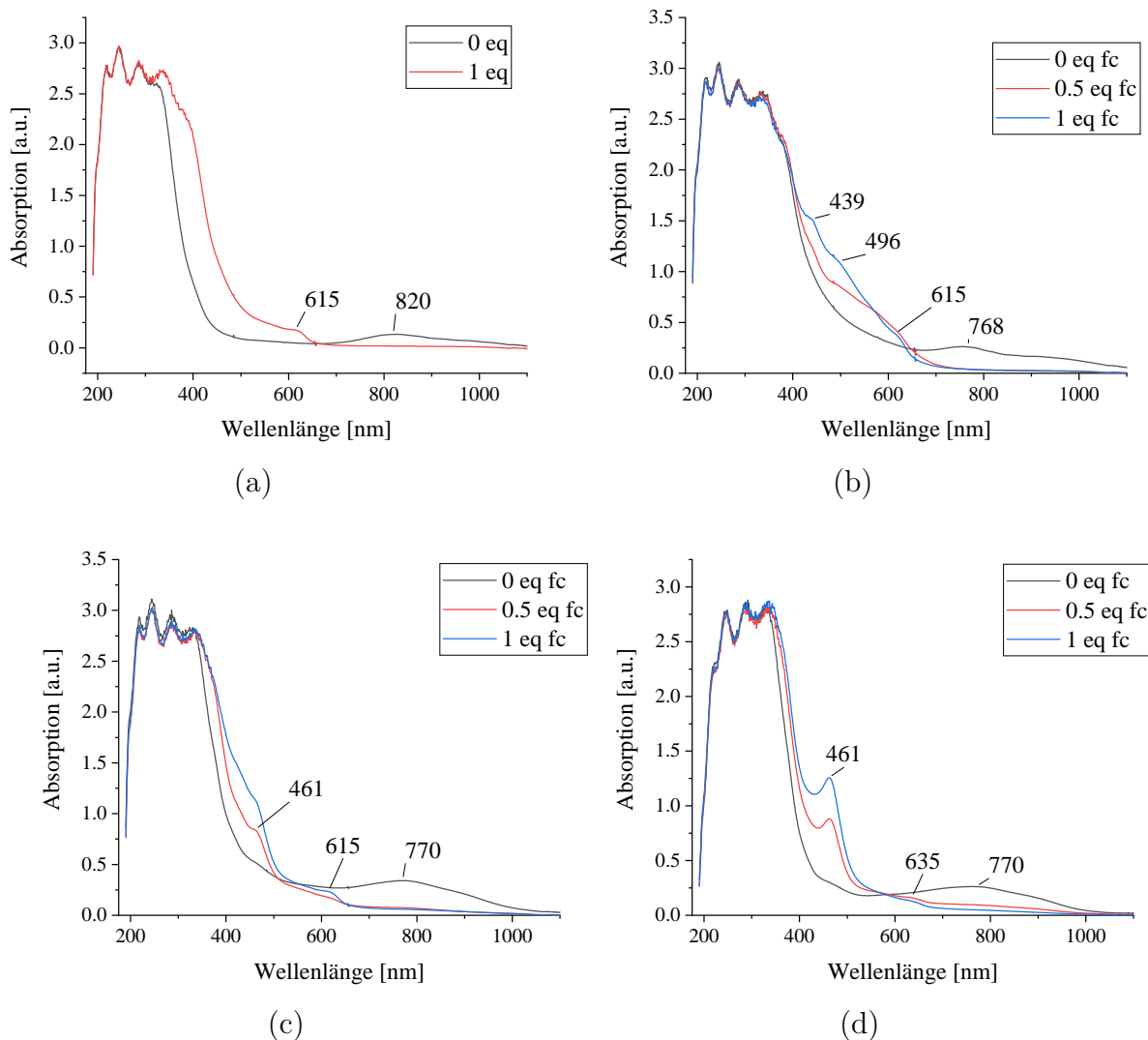


(b)

(a) Gleichgewichts-Me₂Fc⁺-Konzentration für die Reduktion von [Fe^{IV}(O)(TMC)(MeCN)]²⁺ (0.5 mM) als Funktion der Ausgangskonzentration von Me₂Fc nach Gl. (1) (trockenes MeCN, 21.4 °C). (b) Plot aus Gl. (3). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{et} .

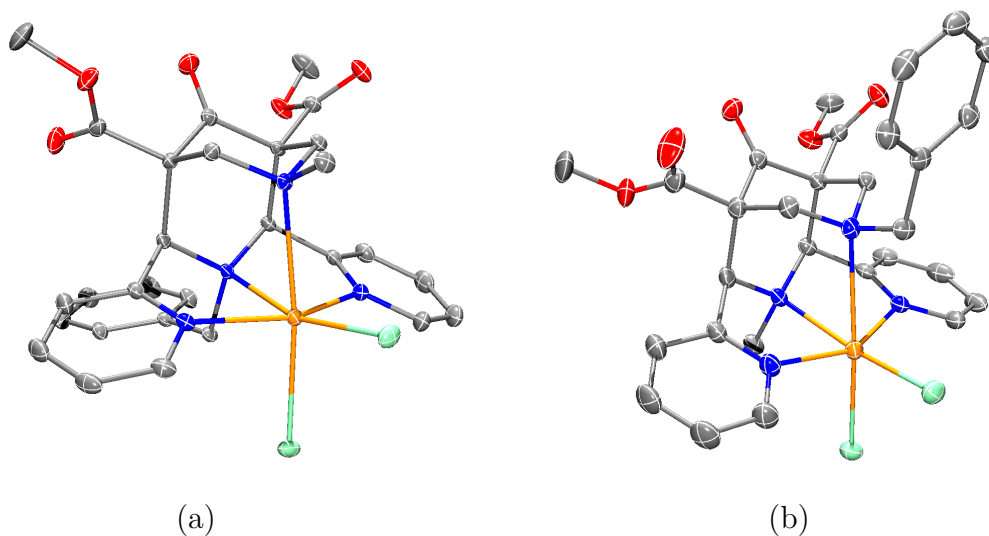


(a) Gleichgewichts-AcFc⁺-Konzentration für die Reduktion von [Fe^{IV}(O)(N₂py₃amin)]²⁺ (0.5 mM) als Funktion der Ausgangskonzentration von AcFc nach Gl. (1) (trockenes MeCN, 21.8 °C). (b) Plot aus Gl. (3). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_{et} .

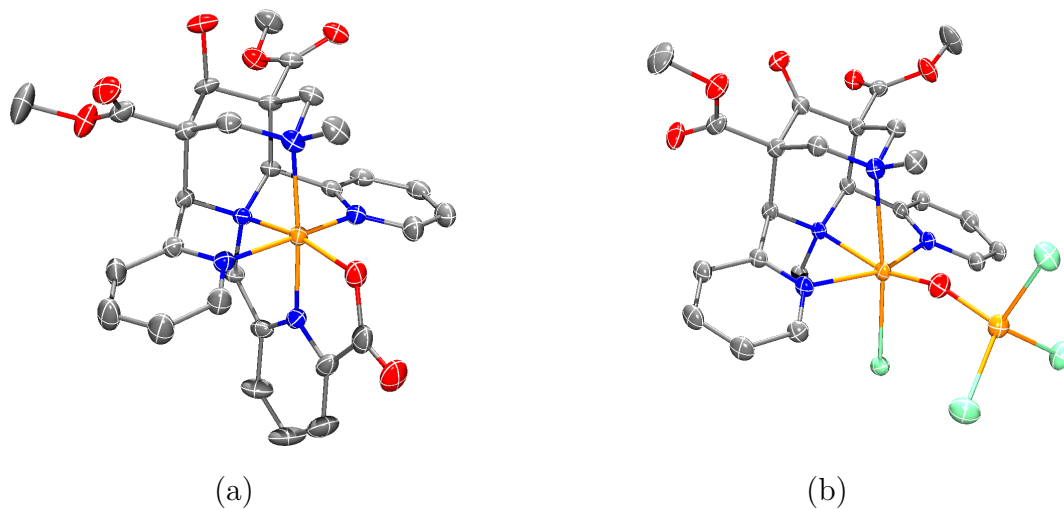


Während den Redox-titrations aufgenommenen Absorptionsspektren mit verschiedenen Mengen an zugegebenen Ferrocen (0.5 mM, MeCN). Zu sehen ist die Oxido-Bande, als auch die entstehenden Ferrocenium- und Eisen(II)-Banden. (a) $[\text{Fe}(\text{O})(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$ -Komplex mit Ferrocen (22.7 °C). Bei diesem Komplex wird keine Eisen(II)-Bande beobachtet. (b) $[\text{Fe}(\text{O})(\text{Bispamid})](\text{OTf})_2$ -Komplex (22.7 °C). (c) $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit Ferrocen (22.3 °C). (d) $[\text{Fe}(\text{O})(\text{N}_2\text{PY}_3\text{amin})](\text{OTf})_2$ -Komplex mit Acetylferrocen (21.8 °C).

E. Kristallographische Daten



Festkörperstrukturen der Eisen(II)-Komplexe der N_2py_2 -Derivate mit Benzylrest. (a) Kristallstruktur des $\text{N}_2\text{py}_2\text{BnN}^3$ -Komplexes. (b) Kristallstruktur des $\text{N}_2\text{py}_2\text{BnN}^7$ -Komplexes. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittelmoleküle sowie Wasserstoffatome entfernt; C: grau, N: blau, O: rot; Fe: orange; Cl: grün; Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).



(a) Kristallstruktur des **bispa**-Eisen-Komplexes (co_kd12_sq). (b) Kristallstruktur des dinuklearen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{OFe}^{\text{III}}\text{Cl}_3)]$ -Komplexes mit Sauerstoffbrücke (co_kd9a). (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittelmoleküle, Gegenionen sowie Wasserstoffatome entfernt; C: grau, N: blau, O: rot; Fe: orange; Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit).

Identification code	co_kd9a	co_kd13
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₆ Fe ₂ N ₄ O ₆	C ₃₁ H ₃₆ Cl ₂ N ₆ O ₆
Formula weight	792.90	659.56
Temperature	120(1) K	120(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Mo K α , 0.71073 Å
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P -1 (<i>IT</i> Nr. 2)	P -1 (<i>IT</i> Nr. 2)
Space group (Hall symbol)	-P 1	-P 1
Unit cell dimensions	a = 11.4335(2) Å b = 11.5383(2) Å c = 13.1850(2) Å α = 80.1957(15) ° β = 77.8501(16) ° γ = 73.9607(16) °	a = 10.5413(4) Å b = 10.7047(6) Å c = 14.1515(7) Å α = 89.801(4) ° β = 80.971(4) ° γ = 80.971(4) °
Volume	1622.57(5) Å ³	1576.21(13) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.623 Mg · m ⁻³	1.390 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	1.432 mm ⁻¹	0.260 mm ⁻¹
F ₀₀₀	804	692
Crystal size	0.147 · 0.076 · 0.067 mm ³ (irregular)	0.113 · 0.082 · 0.074 mm ³ (irregular)
Θ range for data collection	2.245 to 32.460 °	2.249 to 34.682 °
Reflections collected	51437	2.249 to 34.682 °
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	11069 [0.0547]	12909 [0.0641]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	8084	8227
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17...17, -17...17, -19...19	-16...16, -17...16, -22...22
Completeness to Θ = 25.242 °	99.9 %	99.9 %
Absorption correction	Gaussian	Gaussian
Transmission factors: max, min	1.000, 0.773	1.000, 0.862
Structure solution	iterative (SUPERFLIP ^(a))	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² (ShelXL (Sheldrick, 2015)) Vers. 2017/1	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² (ShelXL (Sheldrick, 2015)) Vers. 2018/3
Data / restraints / parameters	11069 / 31 / 411	12909 / 0 / 417
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.032	1.036
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0508, 0.1202	0.0570, 0.1130
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0792, 0.1355	0.1008, 0.1335
Difference density: rms, max, min	0.107, 1.183, -0.858 e · Å ⁻³	0.068, 0.461, -0.551 e · Å ⁻³
Diffractometer	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos
X-ray source	microfocus X-Ray tube	microfocus X-Ray tube
Hydrogen atoms	constr	mixed

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

Identification code	co_kd14	co_kd27
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₂ Cl ₂ N ₆ O ₆	C ₃₀ H ₃₅ N ₅ O ₈
Formula weight	701.63	593.63
Temperature	120(1) K	100(1) K
Wavelength	Cu Ka, 1.54184 Å	Mo Ka, 0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	P 21/n (<i>IT</i> Nr. 14)	P -1 (<i>IT</i> Nr. 2)
Space group (Hall symbol)	-P 2yn	-P 1
Unit cell dimensions	a = 11.61987(4) Å b = 13.43292(5) Å c = 22.50607(11) Å α = 90 ° β = 92.0314(3) ° γ = 90 °	a = 8.361(4) Å b = 12.345(7) Å c = 14.911(7) Å α = 71.411(18) ° β = 77.804(8) ° γ = 89.395(9) °
Volume	3510.74(2) Å ³	1423.1(13) Å ³
Z	4	2
Density (calculated)	1.327 Mg · m ⁻³	1.385 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	2.099 mm ⁻¹	0.102 mm ⁻¹
F ₀₀₀	1480	628
Crystal size	0.190 · 0.142 · 0.126 mm ³ (block)	0.220 · 0.130 · 0.080 ³ (irregular)
Θ range for data collection	3.833 to 71.123 °	1.885 to 32.489 °
Reflections collected	89710	36969
Independent reflections [<i>Rint</i>]	6754 [0.0193]	9555 [0.0506]
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6567	6651
Index ranges ^s <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14...14, -16...16, -27...22	-12...12, -17...18, -22...22
Completeness to Θ = 25.242 °	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Analytical	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.808, 0.748	0.8623, 0.8086
Structure solution	iterative (SUPERFLIP ^(a))	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	6754 / 27 / 530	9555 / 0 / 456
Goodness-of-fit on F ²	1.047	1.015
Final R indices [<i>Fo</i> > 4σ(<i>Fo</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0333, 0.0806	0.0540, 0.1218
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0340, 0.0812	0.0873, 0.1396
Difference density: rms, max, min	0.038, 0.383, -0.420 e · Å ⁻³	0.066, 0.518, -0.461 e · Å ⁻³
Diffractometer	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos	Bruker AXS Smart 1000
X-ray source	microfocus X-Ray tube	sealed X-Ray tube (Mo)
Hydrogen atoms	mixed	mixed

^s Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

Identification code	co_kd17	co_kd18
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₂ N ₆ O ₈	C ₃₃ H ₄₄ N ₈ O ₆
Formula weight	650.72	648.76
Temperature	100(1) K	100(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Mo K α , 0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P 21 21 21 (IT Nr. 19)	P b c a (IT Nr. 61)
Space group (Hall symbol)	P 2ac 2ab	-P 2ac 2ab
Unit cell dimensions	a = 10.418(5) Å b = 16.366(9) Å c = 19.827(11) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 13.176(7) Å b = 21.429(12) Å c = 24.149(14) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3380(3) Å ³	6818(7) Å ³
Z	4	8
Density (calculated)	1.279 Mg · m ⁻³	1.264 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.093 mm ⁻¹	0.089 mm ⁻¹
F ₀₀₀	1384	2768
Crystal size	0.290 · 0.120 · 0.100 mm ³ (quader)	0.230 · 0.150 · 0.130 mm ³ (irregular)
Θ range for data collection	2.054 to 29.671 °	1.687 to 30.585 °
Reflections collected	79391	161644
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	9535 [0.0703]	10461 [0.0898]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7842	7224
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14...14, -22...22, -27...27	-18...18, -30...30, -34...34
Completeness to $\Theta = 25.242^\circ$	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.9637, 0.9296	0.7461, 0.7019
Structure solution	iterative (SUPERFLIP)	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	9535 / 0 / 510	10461 / 0 / 507
Goodness-of-fit on F ²	1.028	1.018
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0405, 0.0811	0.0513, 0.1215
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0575, 0.0877	0.0853, 0.1402
Absolute structure parameter	0.0(4)	
Difference density: rms, max, min	0.041, 0.254, -0.179 e · Å ⁻³	0.059, 0.893, -0.276 e · Å ⁻³
Diffractometer	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000
X-ray source	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)
Hydrogen atoms	mixed	mixed

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

Identification code	co_kd22_sq	co_kd19_sq
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₄ N ₅ O ₈	C ₆₁ H ₇₀ N ₁₂ O ₁₃
Formula weight	556.59	1179.29
Temperature	100(1) K	120(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Cu K α , 1.54184 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P 21/n (IT Nr. 14)	I 2/a (IT Nr. 15)
Space group (Hall symbol)	-P 2yn	-I 2ya
Unit cell dimensions	a = 11.572(5) Å b = 14.630(7) Å c = 16.299(8) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.556(12)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 18.88655(16) Å b = 10.39462(7) Å c = 32.0792(4) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.9560(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2741(2) Å ³	6023.97(10) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.349 Mg · m ⁻³	1.300 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.101 mm ⁻¹	0.767 mm ⁻¹
F ₀₀₀	1180	2496
Crystal size	0.330 · 0.270 · 0.240 mm ³ (irregular)	0.137 · 0.073 · 0.055 mm ³ (irregular)
Θ range for data collection	1.876 to 32.470 °	2.880 to 70.851 °
Reflections collected	70179	116099
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	9435 [0.0397]	5782 [0.0451]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7267	5203
Index ranges ^s <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17...17, -21...21, -24...24	-23...23, -12...12, -38...33
Completeness to $\Theta = 25.242^\circ$	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.8623, 0.8307	1.0000, 0.8791
Structure solution	iterative (SUPERFLIP ^(a))	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	9435 / 0 / 357	5782 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1.029	1.037
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (F ²)	0.0537, 0.1409	0.0337, 0.0787
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (F ²)	0.0720, 0.1557	0.0384, 0.0813
Difference density: rms, max, min	0.070, 0.725, -0.366 e · Å ⁻³	0.037, 0.211, -0.202 e · Å ⁻³
Diffractometer	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos microfocus X-Ray tube
X-ray source	sealed X-Ray tube (Mo)	mixed
Hydrogen atoms	mixed	mixed

^s Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

Identification code	mo_KB14_0m	mo_KB07_0m	mo_KB12_0m
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₈ N ₈ O ₁₂	C ₅₄ H ₆₂ Cl ₄ Fe ₂ N ₁₂ O ₁₀	C ₅₁ H ₇₄ N ₈ O ₁₅
Molecular weight [g · mol ⁻¹]	939.02	1292.65	1039.18
Temperature [K]	100.0	100.0	100.0
Radiation [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P1
a [Å]	8.9874(9)	10.7541(7)	11.5517(15)
b [Å]	10.5100(12)	11.9363(7)	12.7109(15)
c [Å]	13.7739(15)	13.6417(7)	12.8356(17)
α [°]	96.203(4)	110.473(2)	119.394(4)
β [°]	97.003(4)	93.069(2)	90.247(5)
γ [°]	114.831(4)	114.880(2)	116.416(4)
V [Å ³]	1153.5(2)	1446.16(15)	1409.5(3)
Z	1	1	1
calc [g · cm ³]	1.352	1.484	1.224
[mm ⁻¹]	0.098	0.755	0.091
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission factors	0.9481/1.0000	0.6891/0.7452	0.6575/0.7452
F ₍₀₀₀₎ [e]	498.0	670.0	556.0
Crystal size [mm]	0.133 × 0.131 × 0.039	0.137 × 0.094 × 0.047	0.206 × 0.139 × 0.088
2θ range [°]	4.338 .. 52.788	4.082 .. 50.11	3.8 .. 50.088
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections, collected	47745	30393	26659
Reflections, unique	4735 [R _{int} = 0.0474, R _{sigma} = 0.0211]	5111 [R _{int} = 0.0397, R _{sigma} = 0.0254]	9898 [R _{int} = 0.0551, R _{sigma} = 0.0639]
Reflections, observed [I2σ (I)]	3935	4597	8184
Data / Restraints / Parameters	4735 / 0 / 312	5111 / 0 / 375	9898 / 3 / 715
Goodness-of-fit on F ²	1.056	1.046	1.025
Final R indices [I2σ (I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1017	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1065	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1432
R indices (all data)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1103	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1104	R1 = 0.0694, wR2 = 0.1538
Weighting parameters	w1 = 0.0423, w2 = +0.8666	w1 = 0.0506, w2 = +2.5449	w1 = 0.0957, w2 = +0.0774
Largest diff peak and hole [e · Å ⁻³]	0.43/-0.21	1.11/-0.55	1.06/-0.25 0.2(5)

Identification code	co_kd7	co_kd23_sq
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₅ F ₆ FeN ₇ O ₁₁ S ₂	C ₃₂ · 6 ₂ H ₃₄ F ₆ FeN ₆ O ₁₂ · 3 ₆ S ₂
Formula weight	951.66	941.75
Temperature	120(1) K	120(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Cu K α , 1.54184 Å
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P -1 (IT Nr. 2)	P -1 (IT Nr. 2)
Space group (Hall symbol)	-P 1	-P 1
Unit cell dimensions	a = 15.46146(12) Å b = 16.22301(12) Å c = 18.03280(15) Å α = 103.1451(7) ° β = 113.2823(8) ° γ = 95.4483(6) °	a = 11.2760(4) Å b = 13.0973(4) Å c = 13.9402(5) Å α = 75.533(3) ° β = 76.075(3) ° γ = 87.406(3) °
Volume	3958.67(6) Å ³	1934.68(11) Å ³
Z	4	2
Density (calculated)	1.597 Mg · m ⁻³	1.617 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.583 mm ⁻¹	5.032 mm ⁻¹
F ₀₀₀	1952	965
Crystal size	0.224 · 0.172 · 0.138 mm ³ (block)	0.112 · 0.061 · 0.043 mm ³ (block)
Θ range for data collection	2.090 to 29.611 °	3.370 to 70.810 °
Reflections collected	188270	46358
Independent reflections [<i>Rint</i>]	22249 [0.0403]	7352 [0.0465]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	18903	6743
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-21...21, -22...22, -25...25	-13...13, -15...16, -17...16
Completeness to Θ = 25.242 °	99.9 %	99.8 %
Absorption correction	Gaussian	Gaussian
Transmission factors: max, min	1.000, 0.530	0.872, 0.633
Structure solution	heavy (DIRDIF (Beurskens et al., 1999-2008))	dual (SIR2014 (Giacovazzo et al., 2014))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2017/1)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	22249 / 462 / 1109	7352 / 182 / 616
Goodness-of-fit on F ²	1.027	1.121
Final R indices [<i>Fo</i> > 4 σ (<i>Fo</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0561, 0.1473	0.0907, 0.2371
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0651, 0.1539	0.0956, 0.2404
Difference density: rms, max, min	0.100, 1.837, -0.968 e · Å ⁻³	0.115, 1.420, -0.890 e · Å ⁻³
Diffractometer	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos
X-ray source	microfocus X-Ray tube	microfocus X-Ray tube
Hydrogen atoms	constr	mixed

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise.

Identification code	co_kd28	co_kd24
Empirical formula	C ₃₅ · 75H ₄₁ · 12F ₆ FeN ₆ · 37O ₁₂ S ₂	C ₃₁ H ₃₅ ClF ₃ FeN ₇ O ₈ S
Formula weight	985.95	814.02
Temperature	120(1) K	120(1) K
Wavelength	Cu K α , 1.54184 Å	Mo K α , 0.71073 Å
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P -1 (IT Nr. 2)	P 21 (IT Nr. 4)
Space group (Hall symbol)	-P 1	P 2yb
Unit cell dimensions	a = 11.3742(3) Å b = 13.2153(2) Å c = 14.5650(2) Å α = 75.3544(14) ° β = 81.9424(16) ° γ = 87.6538(16) °	a = 10.12285(12) Å b = 16.37252(18) Å c = 10.45440(13) Å α = 90 ° β = 92.6668(11) ° γ = 90 °
Volume	2097.22(7) Å ³	1730.80(4) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.561 Mg · m ⁻³	1.562 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	4.665 mm ⁻¹	0.651 mm ⁻¹
Crystal size	1016 0.250 · 0.044 · 0.032 mm ³ (needle)	840 0.166 · 0.089 · 0.055 mm ³ (needle)
Θ range for data collection	3.165 to 71.063 °	2.313 to 34.639 °
Reflections collected	105056	68453
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	8002 [0.0513]	14141 [0.0477]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7550	12583
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13...13, -16...16, -17...17	-16...16, -26...25, -16...16
Completeness to Θ = 25.242 °	100.0 %	99.9 %
Absorption correction	Gaussian	Gaussian
Transmission factors: max, min	1.000, 0.476	1.000, 0.760
Structure solution	heavy (DIRDIF (Beurskens et al., 1999-2008))	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	8002 / 281 / 663	14141 / 75 / 485
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.067	1.049
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0589, 0.1600	0.0367, 0.0747
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0618, 0.1629	0.0452, 0.0788
Absolute structure parameter		-0.004(4)
Difference density: rms, max, min	0.075, 1.064, -0.896 e · Å ⁻³	0.062, 0.503, -0.326 e · Å ⁻³
Diffractometer	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos microfocus X-Ray tube	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos microfocus X-Ray tube
X-ray source	mixed	mixed

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

Identification code	co_kd25	co_kd32_5
Empirical formula	C ₃₇ H ₄₅ F ₇ FeN ₉ O ₁₁ S ₂	C ₃₆ H ₄₀ F ₆ FeN ₈ O ₁₁ S ₂
Formula weight	1044.79	994.73
Temperature	100(1) K	100(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Mo K α , 0.71073 Å
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P -1 (IT Nr. 2)	P 21/c (IT Nr. 14)
Space group (Hall symbol)	-P 1	-P 2ybc
Unit cell dimensions	a = 9.084(5) Å b = 12.328(6) Å c = 21.463(11) Å α = 91.713(12) ° β = 91.258(14) ° γ = 103.431(8) °	a = 9.978(8) Å b = 25.082(18) Å c = 16.617(13) Å α = 90 ° β = 92.862(13) ° γ = 90 °
Volume	2336(2) Å ³	4154(6) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	1.485 Mg · m ⁻³	1.591 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.505 mm ⁻¹	0.560 mm ⁻¹
Crystal size	1078 0.220 · 0.120 · 0.110 mm ³ (plate)	2048 0.190 · 0.090 · 0.050 mm ³ (needle)
Θ range for data collection	1.899 to 32.521 °	2.035 to 26.506 °
Reflections collected	60525	122882
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	15667 [0.0626]	12286 [0.112]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	10615	8804
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-1...13, -18...18, -31...32	-12...12, -31...31, -20...20
Completeness to Θ = 25.242 °	100.0 %	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.7464, 0.6525	0.745374, 0.677114
Structure solution	iterative (SUPERFLIP ^(a))	dual (SIR2019 (Giacovazzo et al., 2019))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	15667 / 142 / 634	12286 / 0 / 587
Goodness-of-fit on F ²	1.021	1.030
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (F ²)	0.0608, 0.1462	0.0563, 0.1009
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (F ²)	0.0996, 0.1681	0.0969, 0.1142
Difference density: rms, max, min	0.104, 1.784, -1.240 e · Å ⁻³	0.098, 0.523, -0.550 e · Å ⁻³
Diffractometer	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000
X-ray source	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)
Hydrogen atoms	mixed	mixed

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

Identification code	co_kd30	co_kd11
Empirical formula	C ₉₂ H ₆₄ Al ₂ Cl ₂ F ₇₂ Fe ₂ N ₁₂ O ₁₈	C ₆₆ H ₃₈ Al ₂ F ₇₂ FeN ₈ O ₁₃
Formula weight	3230.11	2628.85
Temperature	100(1) K	120(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Cu K α , 1.54184 Å
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P -1 (IT Nr. 2)	P 21/c (IT Nr. 14)
Space group (Hall symbol)	-P 1	-P 2ybc
Unit cell dimensions	a = 11.606(6) Å b = 14.676(7) Å c = 18.081(9) Å α = 81.974(12) ° β = 74.442(15) ° γ = 86.880(12) °	a = 20.43762(18) Å b = 14.06998(14) Å c = 32.0713(3) Å α = 90 ° β = 96.5172(8) ° γ = 90 °
Volume	2937(3) Å ³	9162.73(15) Å ³
Z	1	4
Density (calculated)	1.826 Mg · m ⁻³	1.906 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.491 mm ⁻¹	3.475 mm ⁻¹
Crystal size	0.300 · 0.250 · 0.190 mm ³ (block)	0.195 · 0.122 · 0.066 mm ³ (irregular)
Θ range for data collection	1.822 to 32.413 °	3.326 to 71.418 °
Reflections collected	75742	256339
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	19637 [0.0382]	17610 [0.0498]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	14892	15054
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17 ... 17, -21 ... 22, -27 ... 26	-24 ... 25, -17 ... 17, -39 ... 37
Completeness to Θ = 25.242 °	99.9 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Gaussian
Transmission factors: max, min	0.8623, 0.8017	0.978, 0.631
Structure solution	iterative (SUPERFLIP ^(a))	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	19637 / 0 / 905	17610 / 6000 / 1465
Goodness-of-fit on F ²	1.047	1.823
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0417, 0.0997	0.1132, 0.3736
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0631, 0.1096	0.1235, 0.3903
Difference density: rms, max, min	0.074, 0.718, -0.355 e · Å ⁻³	0.150, 2.689, -1.524 e · Å ⁻³
Diffractometer	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos microfocus X-Ray tube
X-ray source	sealed X-Ray tube (Mo)	microfocus X-Ray tube
Hydrogen atoms	constr	constr

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise. ^(a)(Palatinus, 2007-2009)

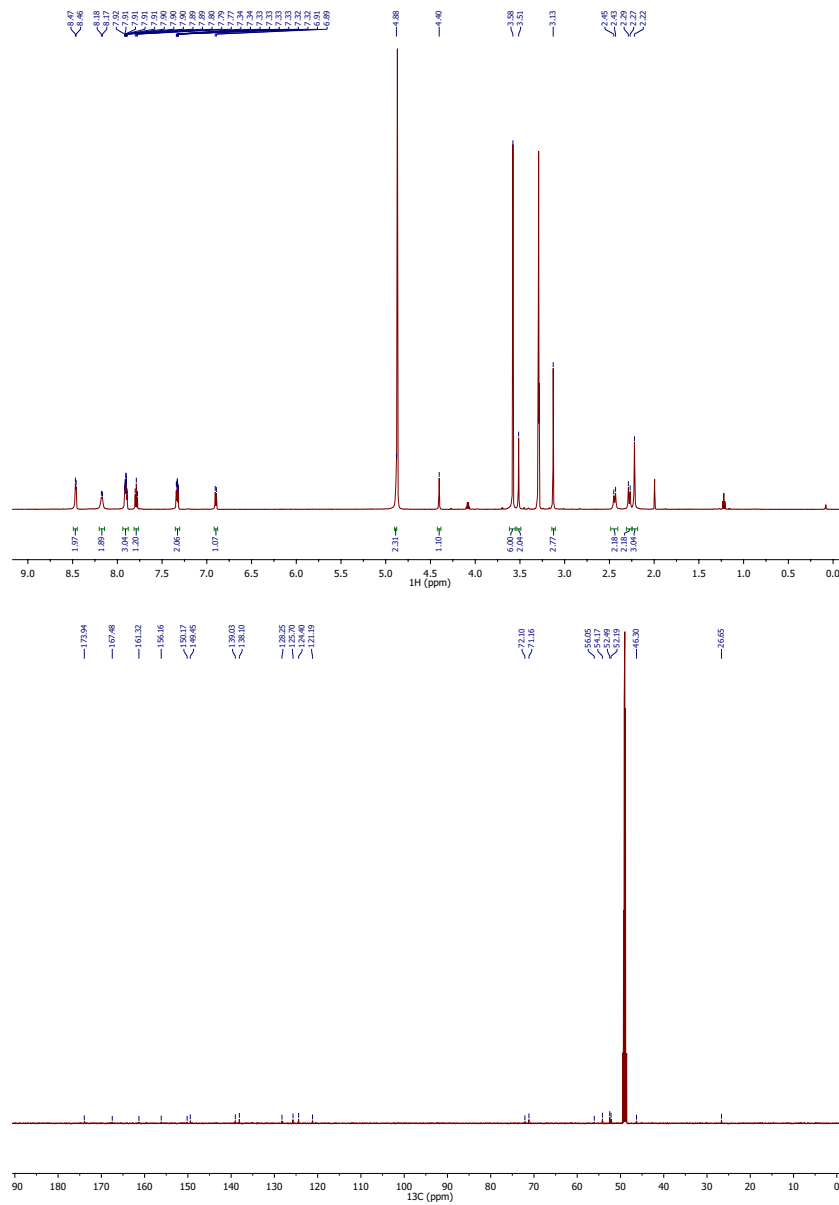
Identification code	co_kd21	co_kd16
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₁ · 50Cl ₂ FeN ₄ · 50O ₅	C ₃₁ H ₃₃ Cl ₂ FeN ₅ O ₅
Formula weight	661.85	682.37
Temperature	100(1) K	120(1) K
Wavelength	Mo K α , 0.71073 Å	Cu K α , 1.54184 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C 2/c (IT Nr. 15)	P 21/c (IT Nr. 14)
Space group (Hall symbol)	-C 2yc	-P 2ybc
Unit cell dimensions	a = 17.848(8) Å b = 16.698(7) Å c = 21.205(10) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.931(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 11.95148(12) Å b = 12.04973(13) Å c = 22.1367(2) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.7884(9)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	5978(5) Å ³	3131.61(5) Å ³
Z	8	4
Density (calculated)	1.471 Mg · m ⁻³	1.447 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.731 mm ⁻¹	5.834 mm ⁻¹
Crystal size	2744	1416
	0.100 · 0.100 · 0.100 mm ³ (block)	0.109 · 0.087 · 0.041 mm ³ (plate)
Θ range for data collection	2.031 to 32.473 °	3.765 to 71.150 °
Reflections collected	76265	65895
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	10305 [0.0375]	6011 [0.0368]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	8868	5664
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-26...26, -24...24, -31...31	-14...14, -14...14, -27...27
Completeness to $\Theta = 25.242^\circ$	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Gaussian
Transmission factors: max, min	0.7464, 0.6998	0.914, 0.606
Structure solution	dual (SIR2014 (Giacovazzo et al., 2014))	iterative (SUPERFLIP ^(a))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	10305 / 9 / 388	6011 / 0 / 401
Goodness-of-fit on F ²	1.053	1.044
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0307, 0.0759	0.0272, 0.0656
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0394, 0.0810	0.0295, 0.0668
Difference density: rms, max, min	0.071, 0.723, -0.404 e · Å ⁻³	0.040, 0.290, -0.272 e · Å ⁻³
Diffractometer	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos microfocus X-Ray tube constr
X-ray source	sealed X-Ray tube (Mo)	
Hydrogen atoms	constr	

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise.

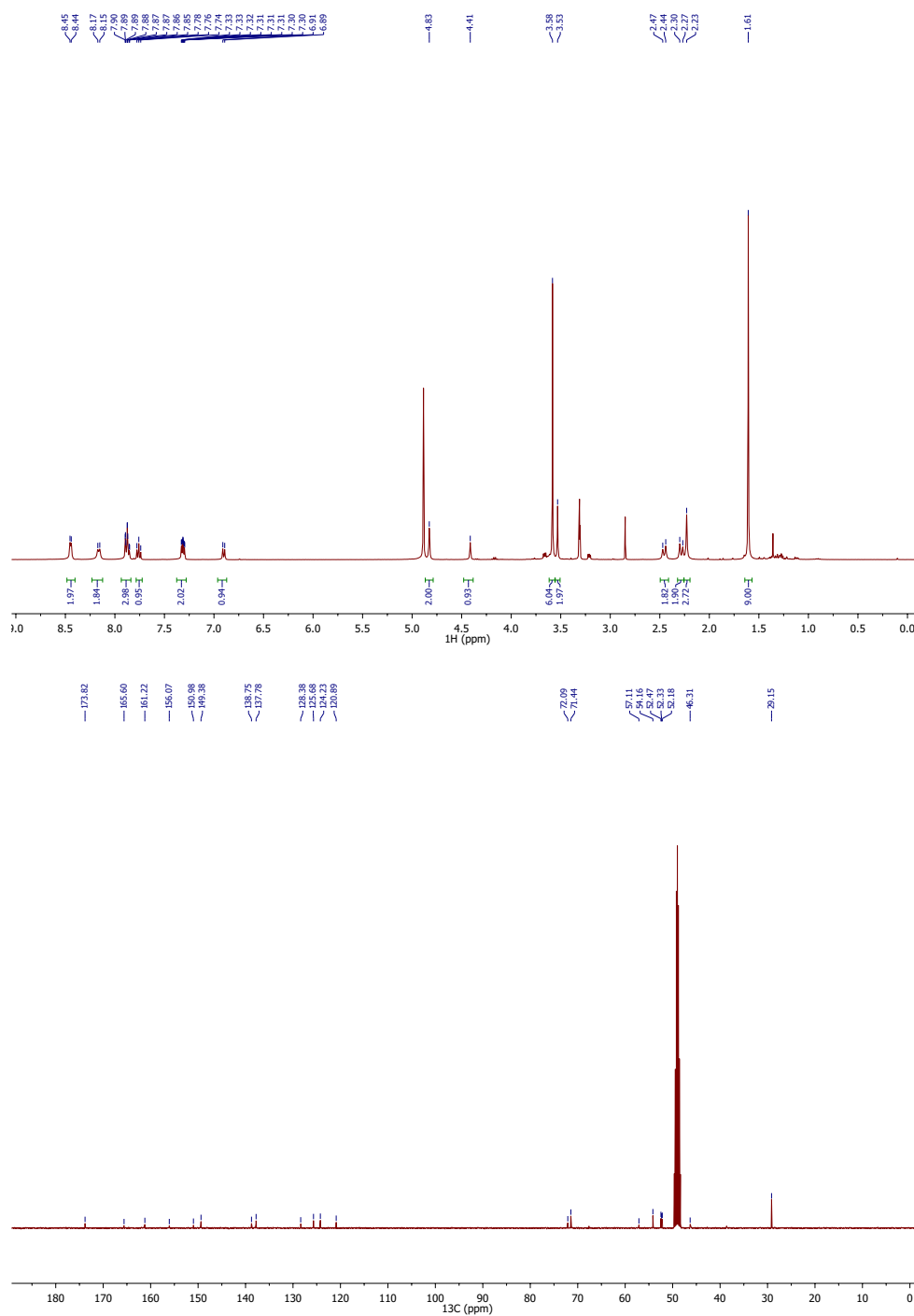
Identification code	co_kd12_sq
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₃ F ₆ FeN ₆ O ₁₃ S ₂
Formula weight	955.62
Temperature	120(1) K
Wavelength	Cu K α , 1.54184 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n (IT Nr. 14)
Space group (Hall symbol)	-P 2 ₁ n
Unit cell dimensions	a = 13.84058(17) Å b = 9.06713(6) Å c = 31.3936(2) Å α = 90 ° β = 94.0986(8) ° γ = 90 °
Volume	3929.64(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.615 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	4.978 mm ⁻¹
	1956
Crystal size	0.100 · 0.100 · 0.100 mm ³ (plate)
Θ range for data collection	2.822 to 71.324 °
Reflections collected	207437
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	7576 [0.0669]
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6879
Index ranges [§] <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14...16, -11...11, -38...38
Completeness to Θ = 25.242 °	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	1.0000, 0.7927
Structure solution	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Data / restraints / parameters	7576 / 160 / 564
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029
Final R indices [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0528, 0.1470
Final R indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0581, 0.1524
Difference density: rms, max, min	0.083, 0.755, -0.597 e · Å ⁻³
Diffractometer	Agilent SuperNova, Dual, Cu at home/near, Eos
X-ray source	microfocus X-Ray tube
Hydrogen atoms	constr

[§] Agilent SuperNova: complete set; Bruker AXS Smart 1000: complete set for data processed with SHELXL-20xx, independent set otherwise.

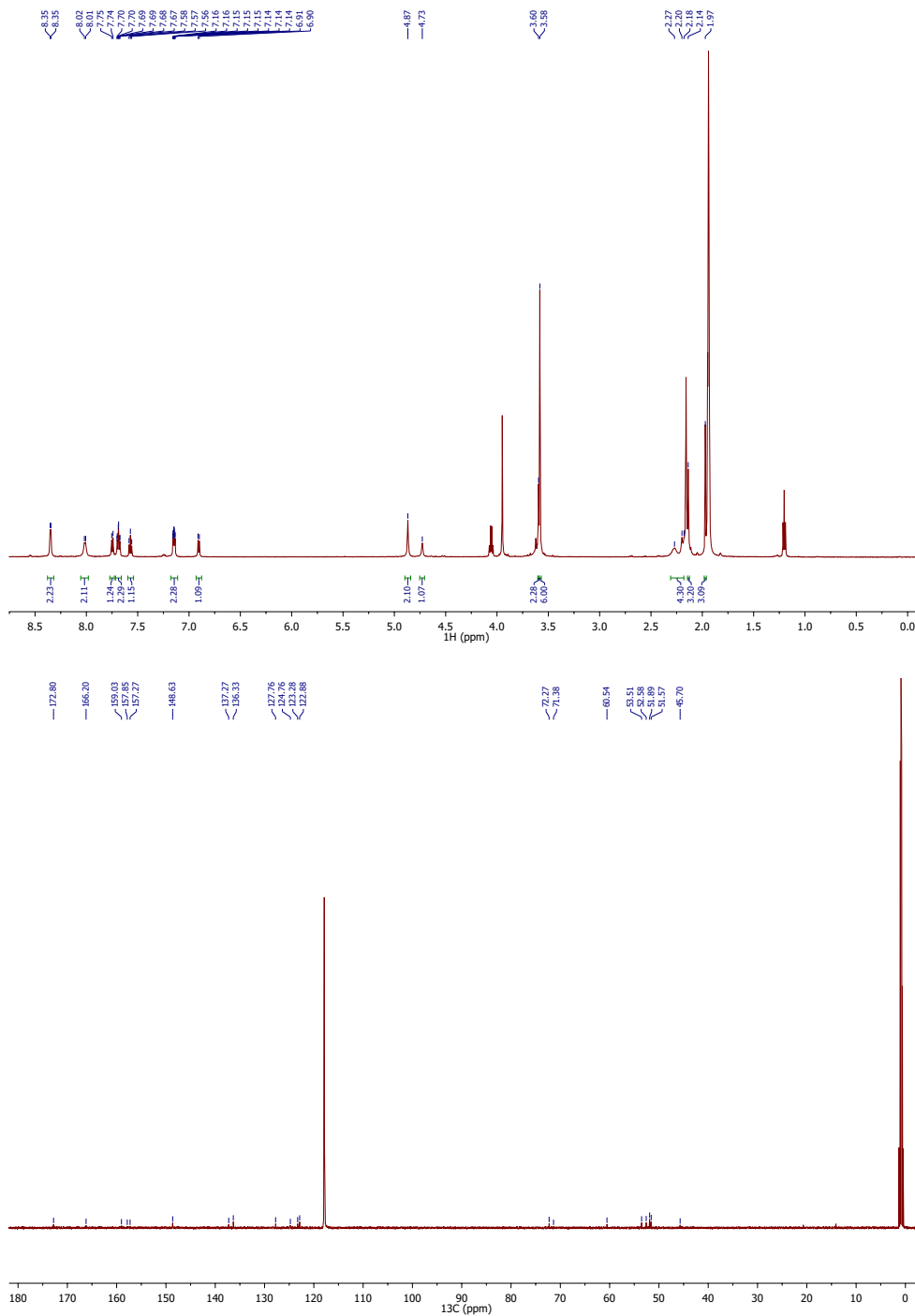
F. NMR-Spektren



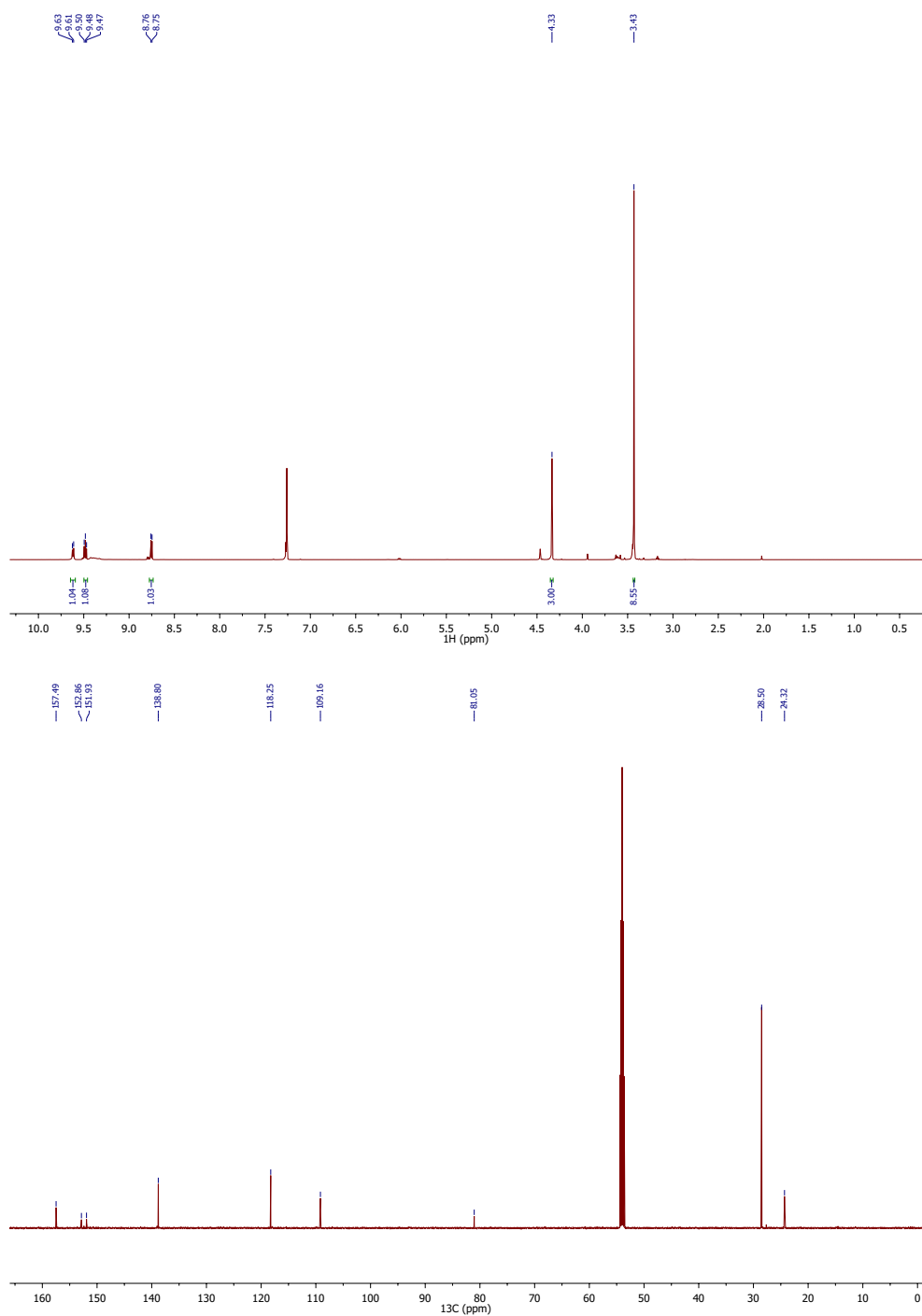
$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, MeOD, 295.0 K) Spektrum (oben) und $^{13}\text{C-NMR}$ (159.90 MHz, MeOD, 295.0 K) Spektrum (unten) von **Bispamid**.



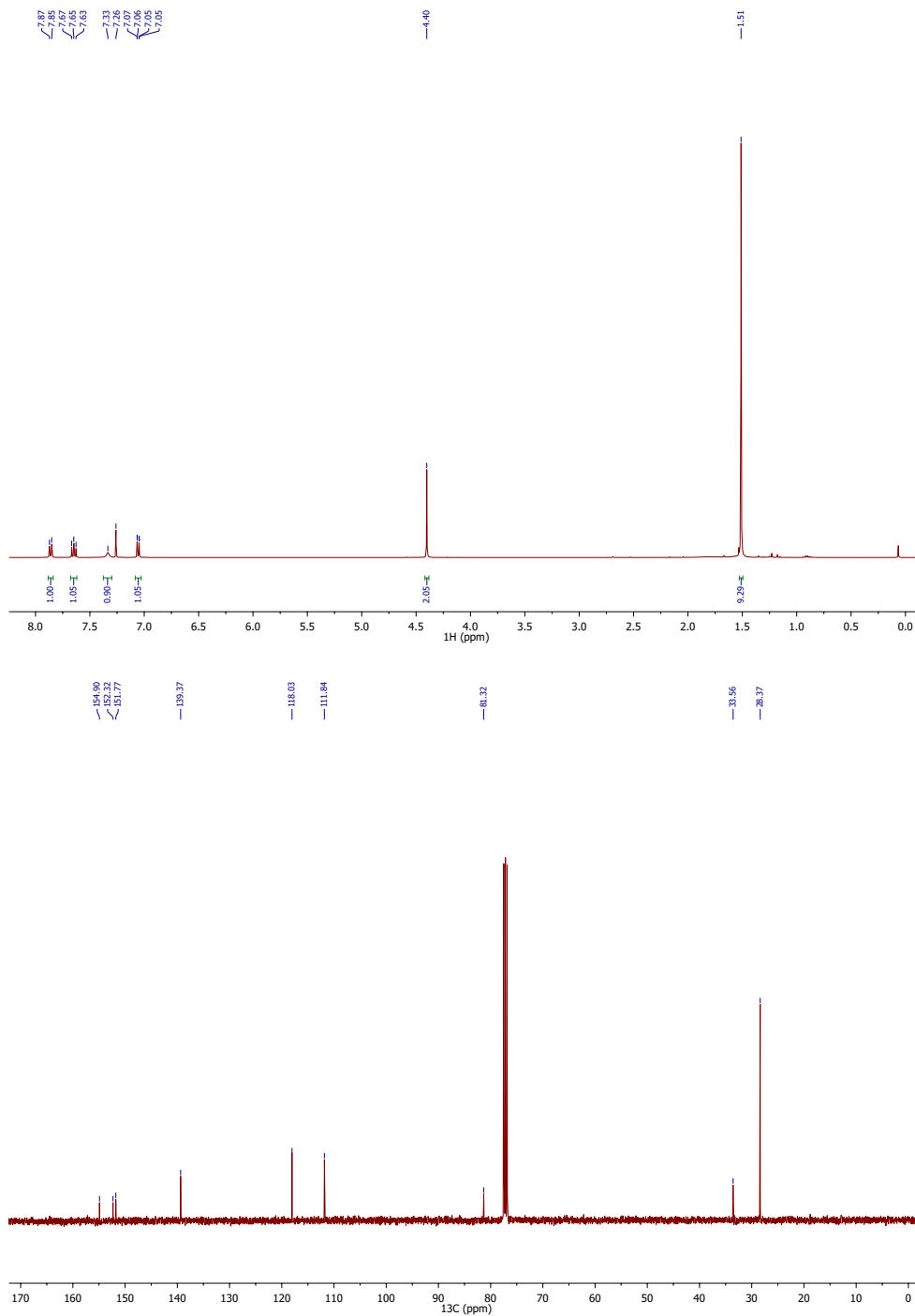
¹H-NMR (399.89 MHz, MeOD, 294.2 K) Spektrum (oben) und ¹³C-NMR (100.55 MHz, MeOD, 294.9 K) Spektrum (unten) von (^tBu)Bispamid.



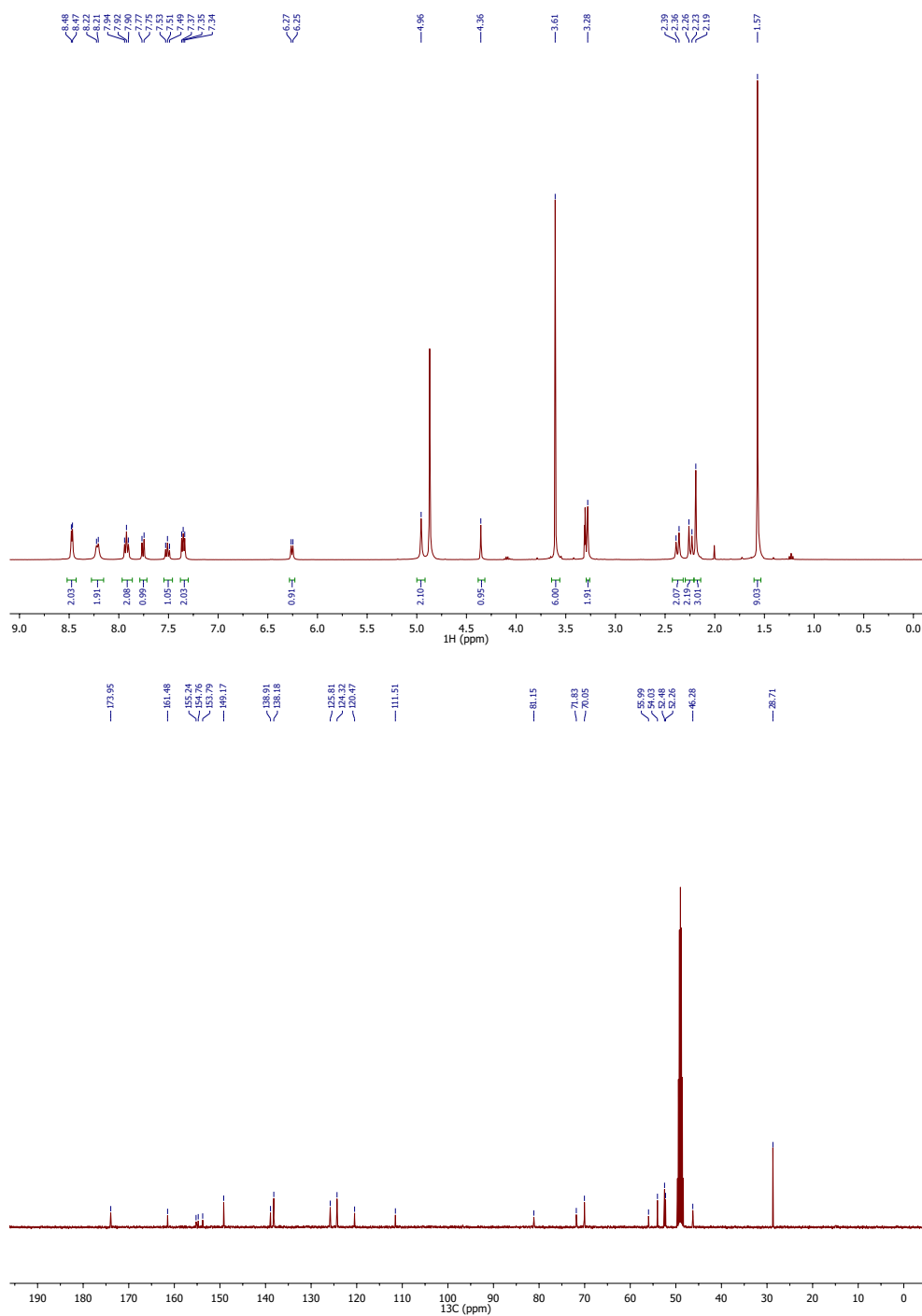
^1H -NMR (600.13 MHz, MeCN, 295.2 K) Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR (150.92 MHz, MeCN, 295.2 K) Spektrum (unten) von **Bispester**.



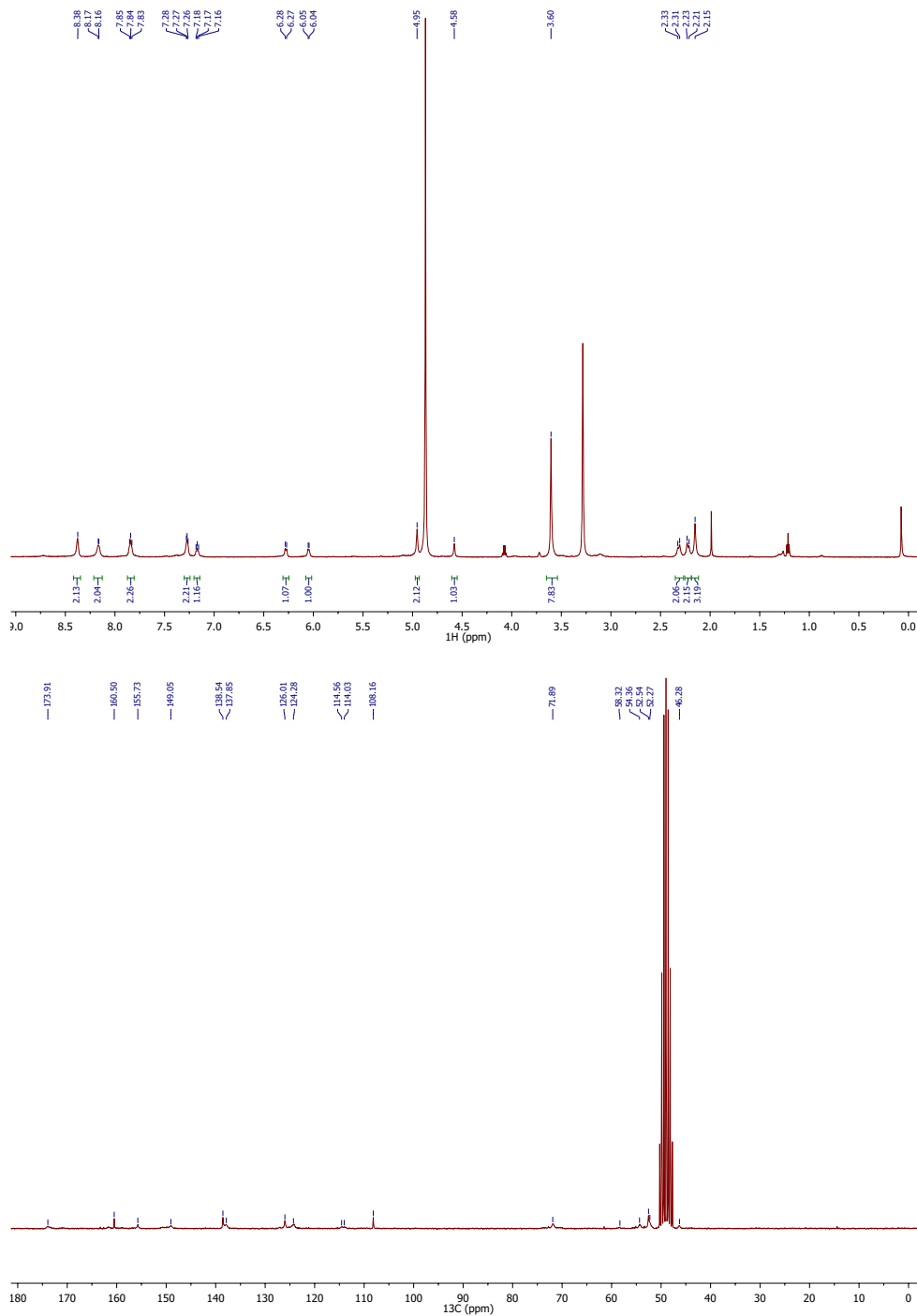
¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.2 K) Spektrum (oben) und ¹³C-NMR (150.92 MHz, CD₂Cl₂, 295.2 K) Spektrum (unten) von **4**.



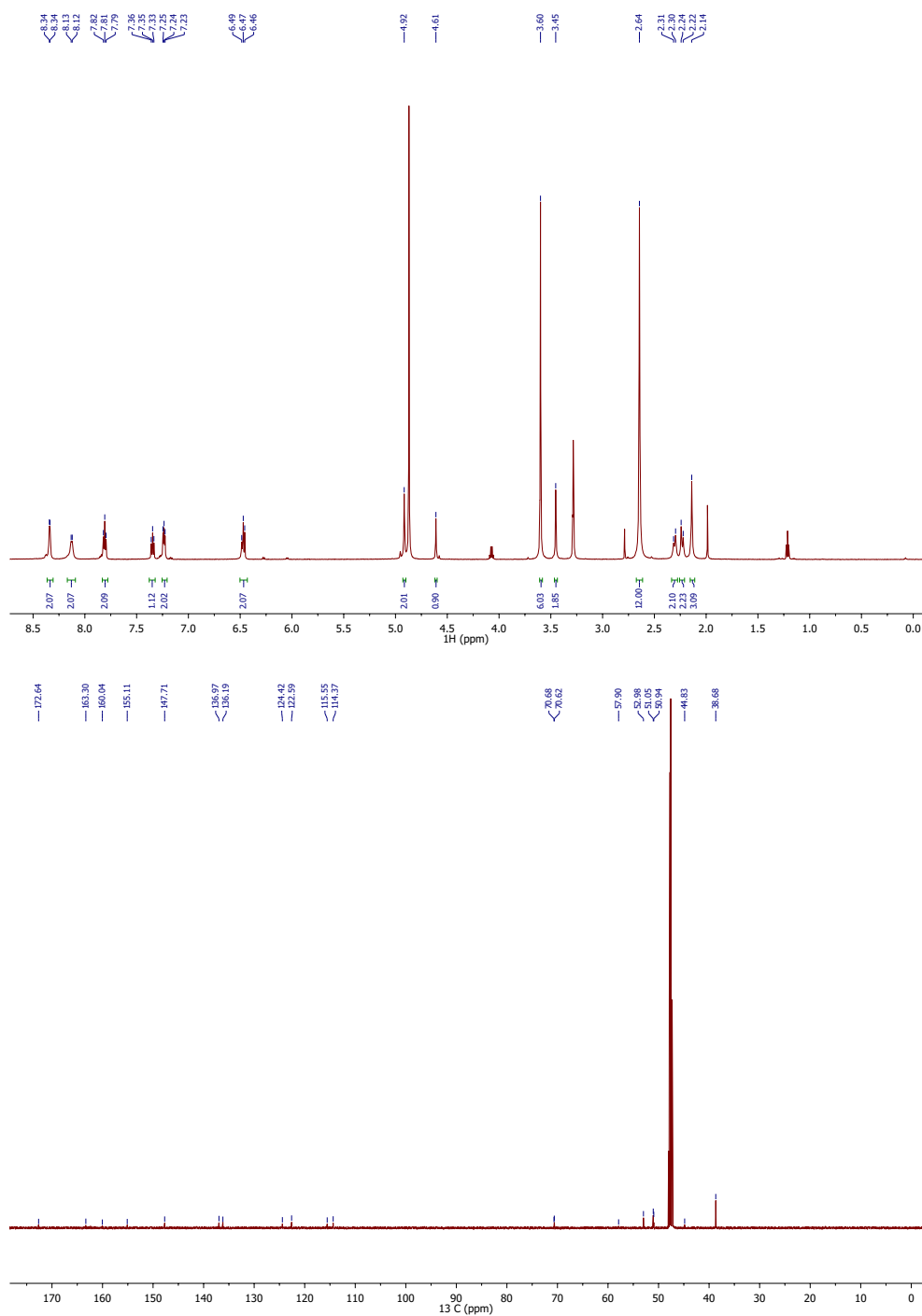
$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CDCl_3 , 295.1 K) Spektrum (oben) und $^{13}\text{C-NMR}$ (100.56 MHz, CDCl_3 , 295.5 K) Spektrum (unten) von **5**.



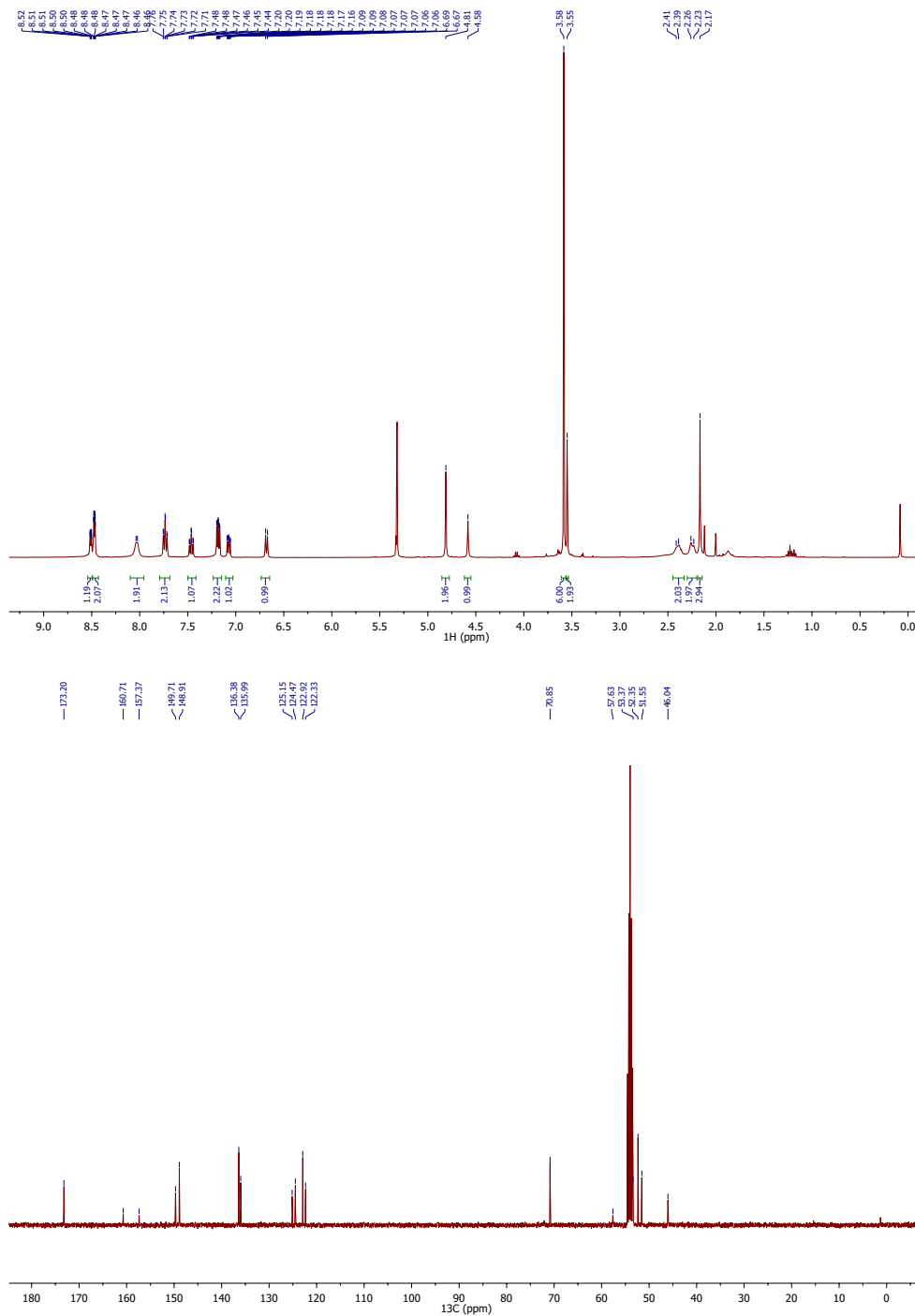
¹H-NMR (399.89 MHz, MeOD, 295.1 K) Spektrum (oben) und ¹³C-NMR (100.56 MHz, MeOD, 295.6 K) Spektrum (unten) von (Boc)N₂py₃amin.



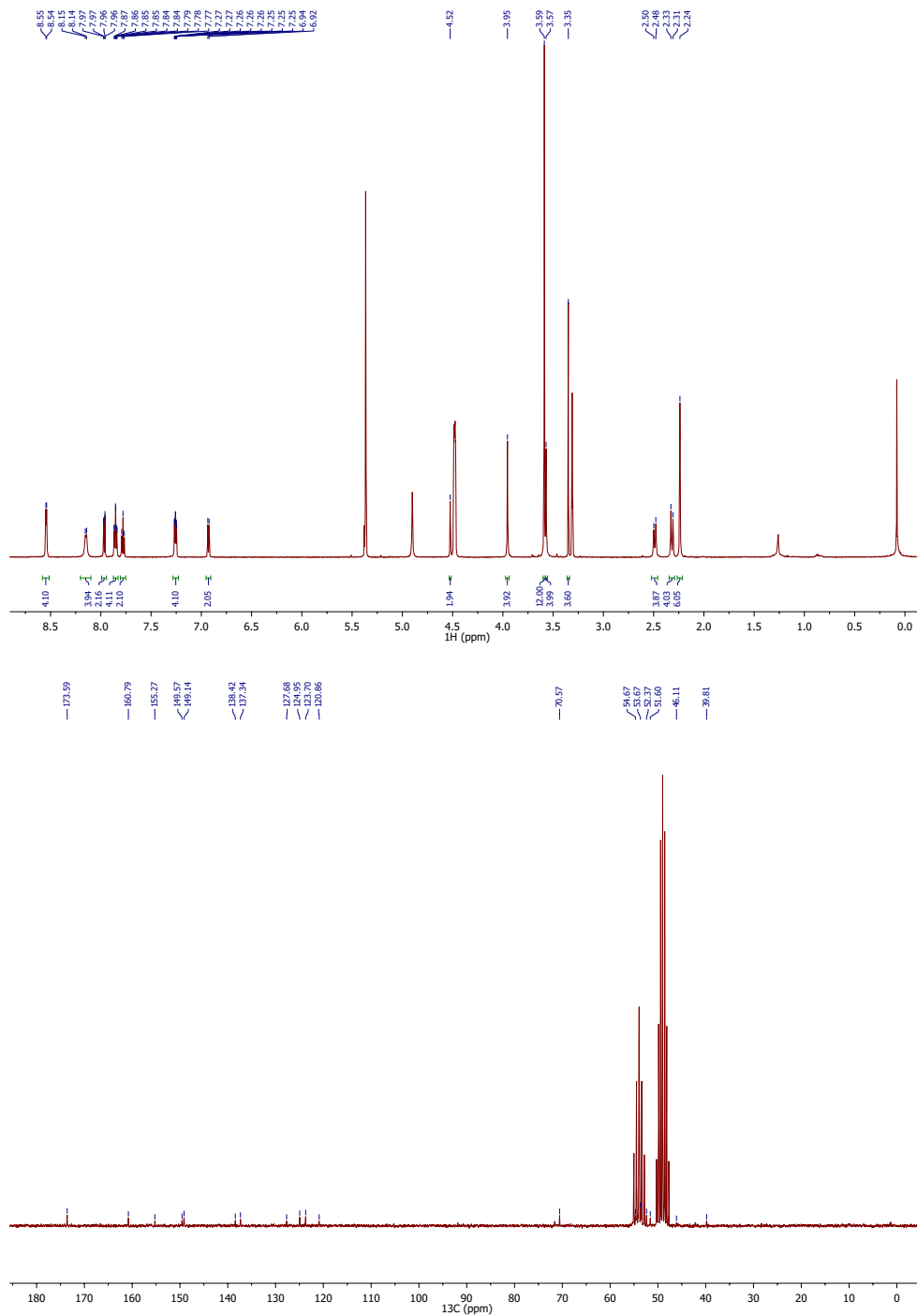
1H -NMR (600.13MHz, MeOD, 295.2K) Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR (50.34 MHz, MeOD, 300 K) Spektrum (unten) von N_2py_3amin .



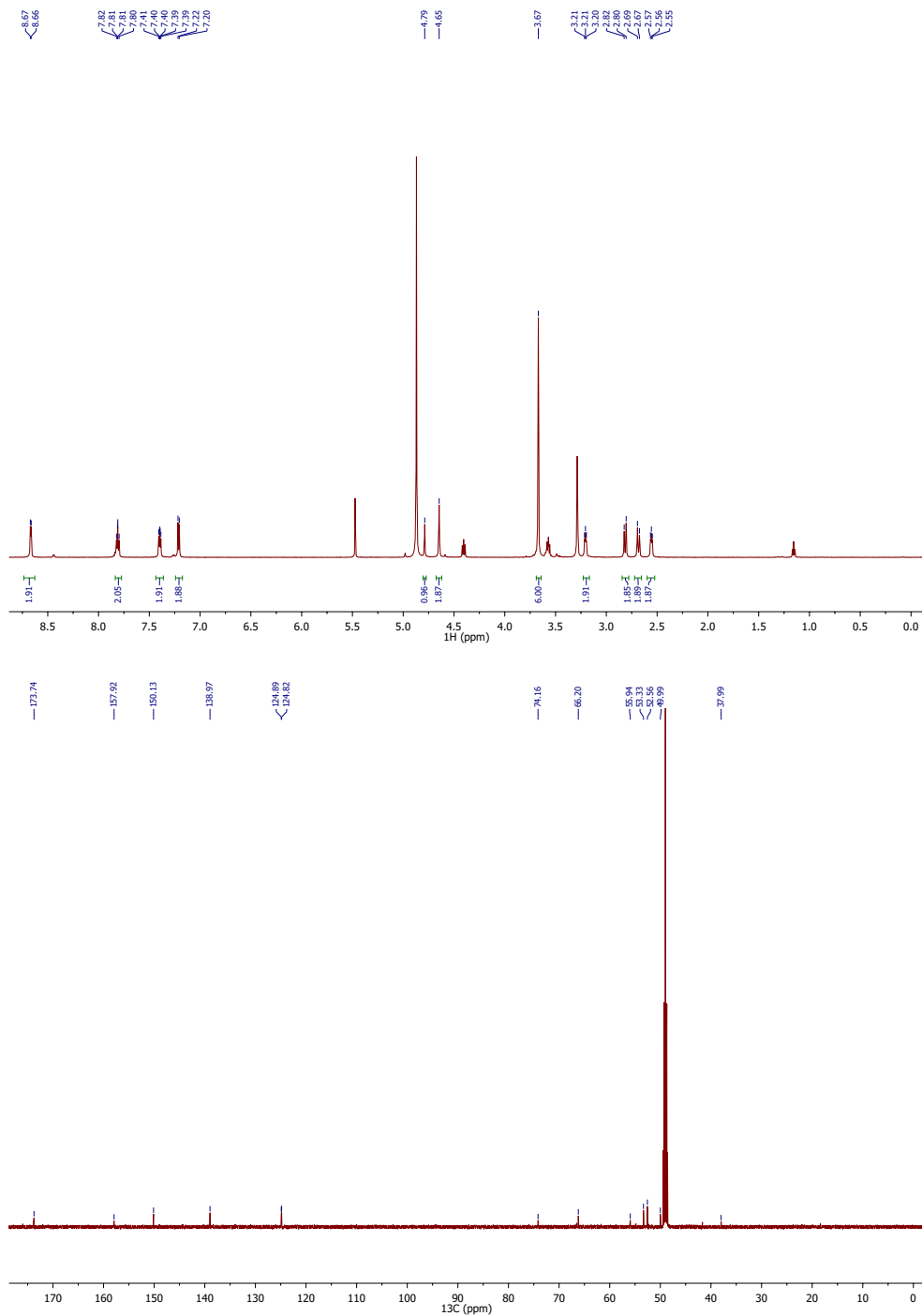
¹H-NMR (600.13 MHz, MeOD, 295.2 K) Spektrum (oben) und ¹³C-NMR (150.92 MHz, MeOD, 295.2 K) Spektrum (unten) von **N₂pygua**.



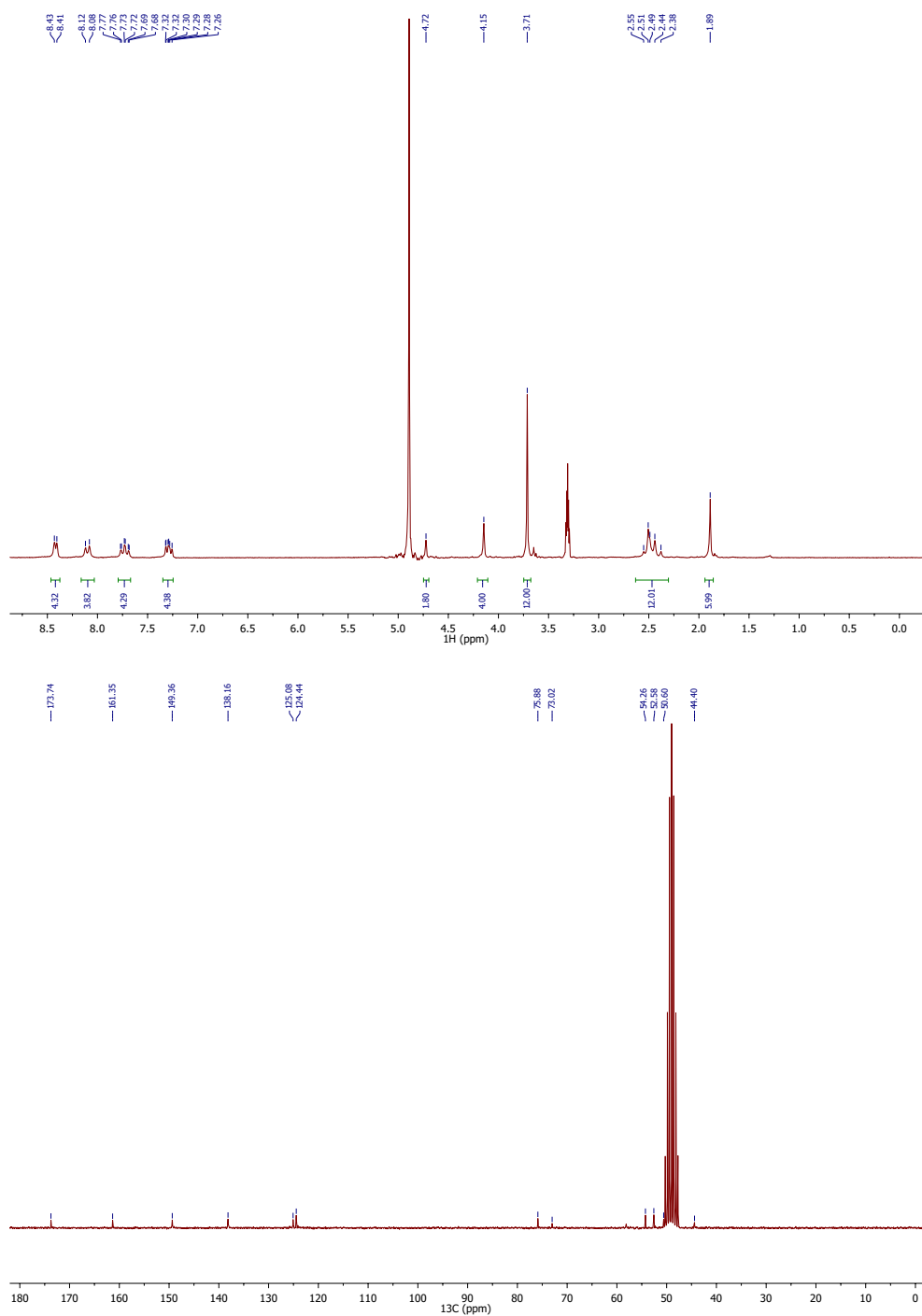
1H -NMR ((399.89MHz, CD_2Cl_2 , 294.6K) Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 295.4 K) Spektrum (unten) von $N_2py_3O_1$.



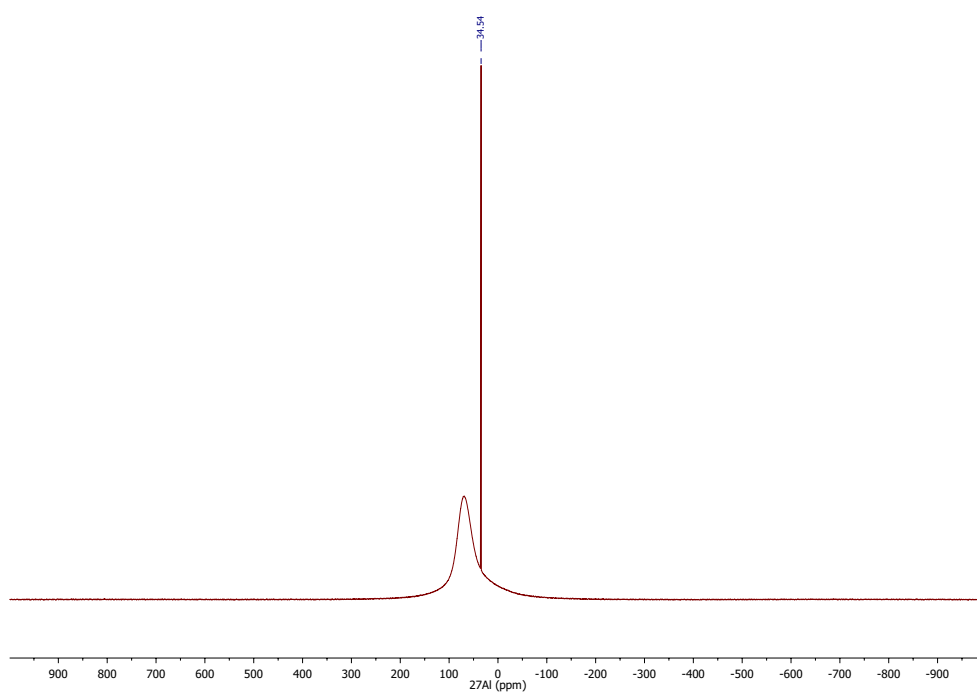
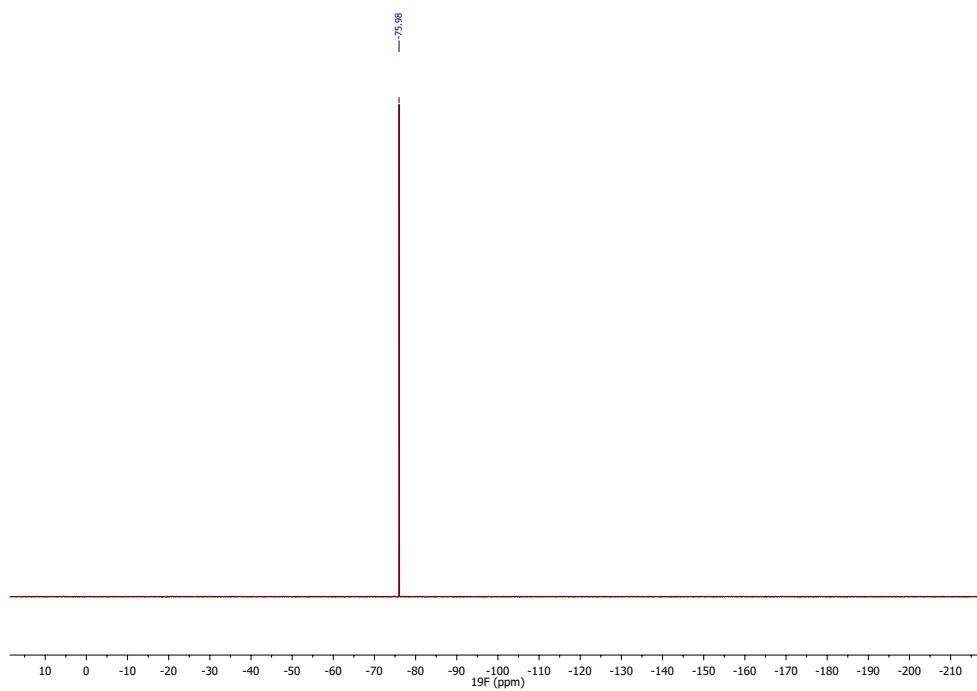
¹H-NMR (50.34 MHz, MeOD/CD₂Cl₂, 300.0 K) Spektrum (oben) und ¹³C-NMR (50.34 MHz, MeOD/CD₂Cl₂, 300.0 K) Spektrum (unten) von **DiBispamid**.



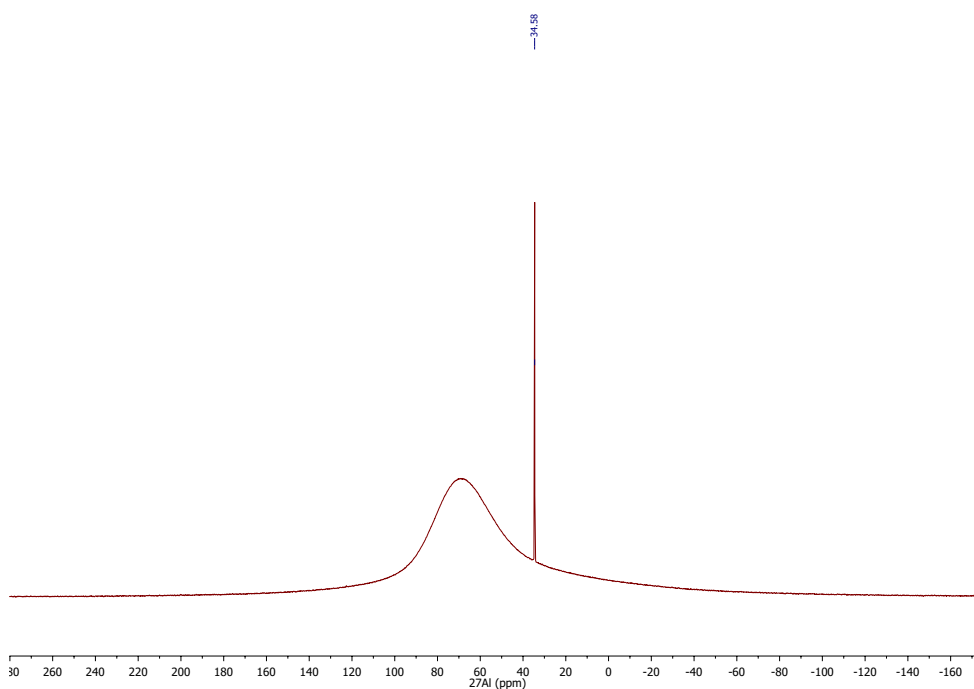
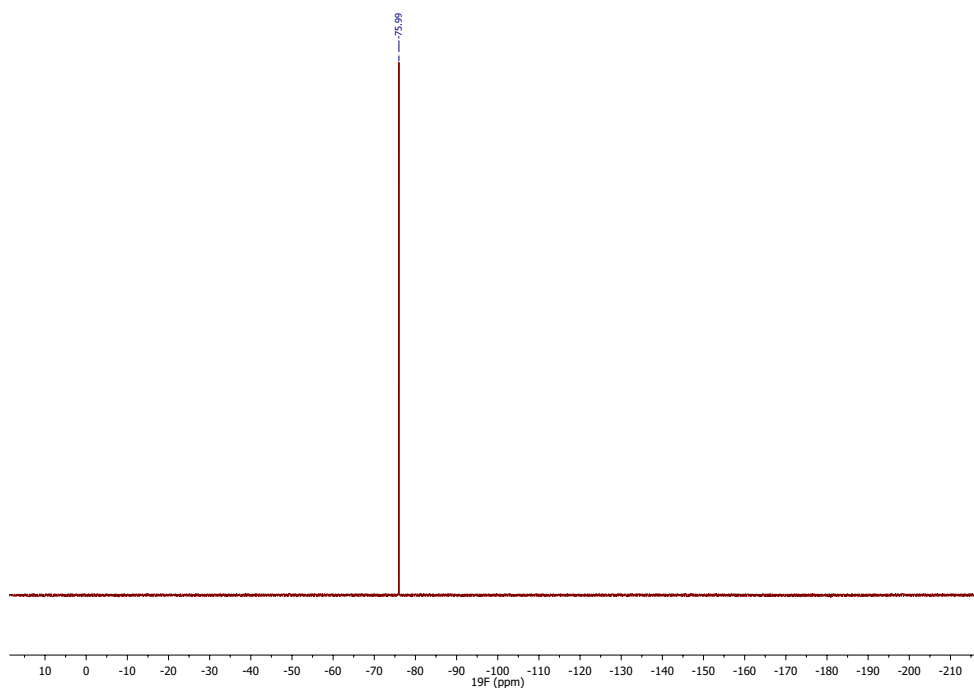
1H -NMR (600.13 MHz, MeOD, 295.2 K) Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR (150.90 MHz, MeOD, 295.2 K) Spektrum (unten) von $N_2py_2EtNH_2$.



$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295.2 K) Spektrum (oben) und $^{13}\text{C-NMR}$ (150.92 MHz, CD_2Cl_2 , 295.2 K) Spektrum (unten) von **$\text{DiN}_2\text{py}_2\text{O}^1$** .



^{19}F -NMR (376.27 MHz, CD_3CN , 296.1 K) Spektrum (oben) und ^{27}Al -NMR (104.20 MHz, CD_3CN , 296.1 K) Spektrum (unten) von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$.



^{19}F -NMR (376.27 MHz, CD_3CN , 296.1 K) Spektrum (oben) und ^{27}Al -NMR (104.20 MHz, CD_3CN , 296.1 K) Spektrum (unten) von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})(\text{MeCN})](\text{pftb})_2$.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit in dieser Form entstanden ist.

Danke, Peter, für die Möglichkeit, bei dir in der Gruppe dieses Thema bearbeiten zu dürfen, bei dem es garantiert nicht langweilig wird. Vielen Dank für deine immer offene Tür und noch viel mehr Dank für die großen Freiräume auch einfach mal probieren zu dürfen, um zu schauen, wo man denn am Ende rauskommt.

Für die Übernahme der Zweitkorrektur möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel danken.

Herrn Prof. Dr. Ingo Krossing und seinen Mitarbeitern, insbesondere Dr. Valentin Radtke, danke ich für die Hilfe am Telefon und per Email und den vielen Ratschlägen zum Thema Redoxchemie.

Ein großes Dankeschön geht ebenfalls an...

...Herrn Dr. Jürgen Gross für die vielen Mess-Sessions.

...den Angestellten der chemischen Institute für das Messen meiner Proben, die Hilfe bei Reparaturen, Reinigungen und allgemeine Hilfsbereitschaft.

...Marlies und Karin für die Hilfe bei allen Verwaltungssachen und Anträgen. Ohne euch hätte ich wahrscheinlich nicht einmal die Formulare gefunden.

...meinen Forschis und Bachelors Conny, Christine, Rebeka, Natalie, Carlo und Maxi, die fleißig an diesen Themen mitgearbeitet haben.

...meinen Korrekturlesern, die Teile der Arbeit oder auch die ganze Arbeit fünf Mal gelesen haben um meine Gedanken in einen allgemein verständlichen Text zu überführen. Danke Jule, Micha, Marion, Saskia und Thomas.

...allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Comba und AK Linti. Ohne euch wäre es nicht so schön gewesen und ich wäre sicherlich nur halb so gerne ins Labor gekommen. Insbesondere an die Skiseminare, Kaffeepausen, Wasserschlachten und alle anderen dummen Aktionen werde ich mich gern erinnern. Und ebenfalls ein großes Danke an alle, die mit mir über die Zeit meinen Bewegungsdrang gestillt haben.

...Bodo, der bei allen IT-bezogenen Probleme immer geholfen hat.

...Marion für die Diskussionen, insbesondere für diese kurz vor knapp und dafür, dass du mir beigebracht hast alles zu hinterfragen.

...Maik, für die Hilfe im Allgemeinen, Aufmunterungs(versuche) und ein immer offenes Ohr.

...Saskia, meiner Eisenschwester. Wir sind zusammen durch alle Höhen und Tiefen gegangen, die während so einer Promotion auftauchen. Danke fürs mitleiden, mitfreuen und Bäume fällen.

Danksagung

...allen Freunden. Danke für eure Unterstützung.

...Thomas. Danke!

...Micha. Danke!

...meiner Familie und meiner Heidelberger Familie. Danke fürs Motivieren, Aufbauen, Lachen und die ein oder andere Essensversorgung. Danke, dass ihr immer für mich da seid und mich unterstützt.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität
Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zum Thema

Mechanistische, spektrometrische und voltammetrische Untersuchungen von Eisen(IV)-
Oxido-Komplexen

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner
unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus
anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder
Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer
unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt
und nichts verschwiegen habe.

.....
Ort und Datum

.....
Unterschrift