

Sauerstoffaktivierung mit Nichthäm- Eisenkomplexen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich–Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Universität Heidelberg

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Matthias Menzel

aus Delmenhorst

2009

Sauerstoffaktivierung mit Nichthäm- Eisenkomplexen

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerald Linti

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2005 bis Oktober 2009 unter Betreuung durch Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung gemäß § 8 Abs. 3 b) und c) der Promotionsordnung

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet, oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Mannheim, im Oktober 2009

Danksagungen

An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Peter Comba für das interessante Thema und seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit,
- Prof. Geoffrey A. Lawrance, für die nette Zusammenarbeit bei der Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen,
- Dr. Marion Kerscher, Dr. Bodo Martin und Maik Jakob für unzählige wissenschaftliche, und administrative Hilfestellungen und so manche Diskussion,
- Dr. Elisabeth Steinbrüggen und Dr. Marion Kerscher für das Korrekturlesen der Arbeit,
- den technischen Angestellten des Fachbereichs für die Durchführung der Analytik,
- Karin Stelzer und Marlies von Schönebeck-Schilli für die Hilfe bei allen bürokratischen Fragestellungen,
- den Mitstreitern der Arbeitsgruppen Comba und Linti für die schöne Zeit und so manches Bier nach Feierabend. Ihr seid inzwischen zu zahlreich, als daß ich alle einzeln aufzählen könnte (Gedächtnis von Zwölf bis Mittag!).
- meiner Familie für die Unterstützung während Studium und Doktorarbeit, ohne die ich meinen Wunsch, Chemie zu studieren, nicht hätte verwirklichen können.
- Mein besonderer Dank geht an Elisabeth und Alfonso Steinbrüggen für ~~den Befehl~~ die Einladung, einen wunderbaren Sommer 2009 in Peenemünde zu verbringen. Ohne Euch wäre diese Arbeit wahrscheinlich nicht mehr entstanden.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xii
Verwendete Liganden und Komplexe	xv
Abstract	xvi
Kurzzusammenfassung	xviii
1 Einleitung	1
1.1 Sauerstoffaktivierende Eisenenzyme	1
1.2 Mechanistische Untersuchungen an Modellverbindungen	4
2 Kenntnisstand	11
2.1 Synthese und Eigenschaften von Bispidin-Liganden	11
2.2 Katalytische Oxidation von Olefinen mit Bispidinkomplexen	13
3 Zielsetzung und Aufgabenstellung	21
4 Untersuchung reaktiver Intermediate	23
4.1 ESR-spektroskopische Untersuchungen	23
4.1.1 Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit verschiedenen Oxidations- mitteln	23
4.1.2 Spin Trapping	30
4.2 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$	33
4.2.1 Einleitung	33
4.2.2 Das UV-Vis-Spektrum von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$	34
4.2.3 Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylhydroperoxid	35
4.2.4 Umsetzung mit Iodbenzoldiacetat	37
4.2.5 Zeitabhängige UV-Vis-Spektroskopie	39
4.2.6 Cyclooctenabhängigkeit der Oxidation mit Iodbenzoldiacetat	48
4.3 Bildung einer violetten Spezies mit $[(L^o)Fe(MeCN)](BF_4)_2 \cdot H_2O$	51
4.4 Massenspektrometrische Untersuchungen	54
4.4.1 Einleitung	54
4.4.2 Massenspektren der Fe^{II} -Komplexe in Acetonitril	54

4.4.3	Untersuchung des Katalysesystems mit dem fünfzähligen Liganden L ^o	56
4.4.4	Untersuchung des Katalysesystems mit dem vierzähligen Liganden L	61
4.4.5	Massenspektrometrische Untersuchung der violetten Spezies	63
4.4.6	Fazit	66
4.5	Zusammenfassung	67
5	Katalytische Oxidation von Olefinen	69
5.1	Wasserabhängigkeit der Cycloocten-Oxidation mit [(L)Fe ^{II} (X) ₂] ²⁺	69
5.1.1	Einleitung	69
5.1.2	Experimente	70
5.1.3	Fazit	72
5.2	Oxidation von Cycloocten mit [(L)Fe(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂ und „Single Oxygen“-Donoren	72
5.3	Effekt des Gegenions auf die gemessene Ausbeute	73
5.3.1	Einleitung	73
5.3.2	Experimente	74
5.3.3	Fazit	78
5.4	Katalyse mit Komplexen von L ^{Me}	78
5.4.1	Einleitung	78
5.4.2	Experimente	79
5.5	Untersuchung der Regioselektivität mit Heptenen als Substrat	83
5.5.1	Einleitung	83
5.5.2	Kalibrierung	83
5.5.3	Experimente	84
5.6	Sauerstoffverbrauch der Oxidation von Cycloocten mit [(L ^o)Fe ^{II} (X) ₂] ²⁺	86
6	Zusammenfassung und Ausblick	89
7	Experimente	93
7.1	Allgemeines	93
7.2	Synthese der verwendeten Liganden	96
7.2.1	Synthese von L [1]	96
7.2.2	Synthese von L ^{Me} [2]	97
7.2.3	Synthese von L ^o [3]	98
7.2.4	Synthese von L ^u [3]	99
7.3	Synthese der verwendeten Komplexe	100
7.3.1	Synthese von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂	100
7.3.2	Synthese von [(L)Fe(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂	100
7.3.3	Synthese von (L ^{Me})FeCl ₂ · H ₂ O	101
7.3.4	Synthese von [(L ^o)Fe(MeCN)(H ₂ O)](BF ₄) ₂ · H ₂ O	101

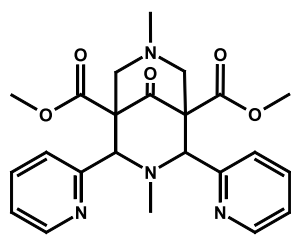
7.3.5	Synthese von $[(L^o)Fe(MeCN)(H_2O)](ClO_4)_2$	102
7.3.6	Synthese von $[(L^u)Fe(MeCN)(H_2O)](BF_4)_2$	102
7.4	Katalytische Oxidation von Olefinen	103
7.4.1	Synthese der GC-Standards für die Untersuchung der Hepten- Oxidation	103
7.4.2	Quantitative Kalibrierung des Gaschromatographen	104
7.4.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift der Katalyseexperimente mit H_2O_2	104
7.4.4	Katalyse mit $(L^{Me})FeCl_2$	105
7.5	ESR-spektroskopische Messungen	105
7.6	Oxidation von Cycloocten mit „Single Oxygen“-Donoren	106
7.7	UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen	106
7.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	106
7.7.2	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel	107
7.7.3	Spektroskopie mit Cycloocten	107
8	Anhang	109
	Literaturverzeichnis	137
	Tabellenverzeichnis	143
	Abbildungsverzeichnis	147

Abkürzungsverzeichnis

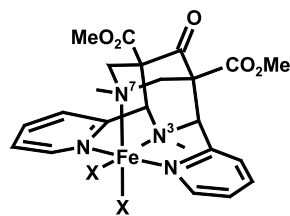
Ac	Acyl
Äq	Äquivalent
amu	Atomare Masseneinheit
Bispidin	3,7-Diazabicyclo[3.3.1]-nonan-9,9'-diol
Bispidon	3,7-Diazabicyclo[3.3.1]-nonan-9-on
bpi	base peak intensity
BPMCN	N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N,N'-dimethyl-trans-1,2-diaminocyclohexan
BPMEN	N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethan
ca.	circa
OAc ⁻	Acetyl
OTf ⁻	Triflat (CF ₃ SO ₃ ⁻)
CT	Charge Transfer
D	Dialkohol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMPO	Dimethylpyrrolidin-N-oxid
E	Epoxid
EI	Elektronen-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
GC	Gaschromatographie
<i>hs</i>	high spin
IS	Interner Standard
LMCT	Ligand- Metall- Charge Transfer
LM	Lösungsmittel
<i>ls</i>	low spin
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
M	Molarität ($\frac{mol}{l}$)
MS	Massenspektrometrie
N4Py	N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-bis(2-pyridyl)methylamin
NADPH	Nicotinamid-Adenosindiphosphat
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Kernspin-Magnetresonanz-Spektroskopie
ÖPV	Ölpumpenvakuum
rt	Retentionszeit (retention time)
RT	Raumtemperatur (25 °C)
Salen	N,N'-Ethylen-bis(salicylimin)
SORCI	Spectroscopically oriented configuration interaction
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid

<i>tert</i>	tertiär
TMC	1,4,8,11-Tetramethylcyclam
TON	Wechselzahl (turn over number)
TPA	Tris-(2-pyridylmethyl)amin
TTPPP	5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-triphenylphenyl)-Porphyrin
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (visible)
X	koordiniertes Lösungsmittelmolekül

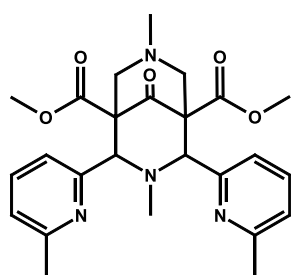
Verwendete Liganden und Komplexe



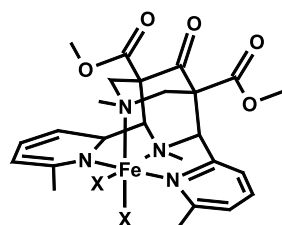
L



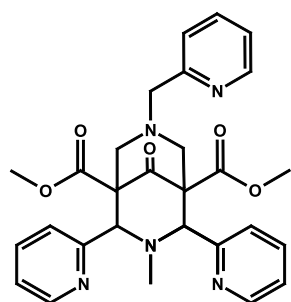
$[(L)Fe(X^1)_2]^{2+}$



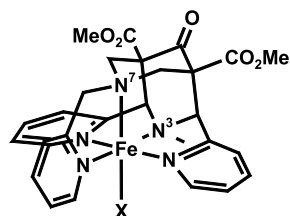
L^{Me}



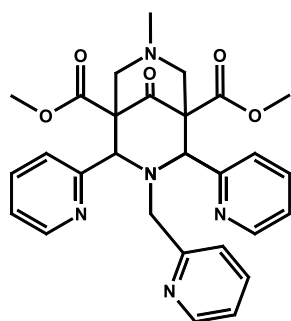
$[(L^{Me})Fe(X)_2]^{2+}$



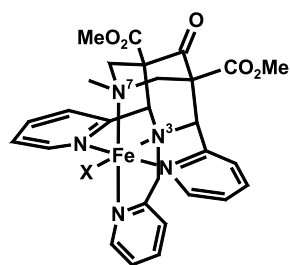
L^o



$[(L^o)Fe(X)]^{2+}$



L^u



$[(L^u)Fe(X)]^{2+}$

¹X = koordiniertes Lösungsmittel-Molekül (H₂O, CH₃CN etc.)

Abstract

In this thesis, intermediates in the catalytic oxidation with non-heme iron complexes of bispidine ligands (substituted 3,7-diazabicyclo[3.3.1]-nonanones) are studied. Because of their interesting catalytic properties, these complexes can serve as model compounds for iron dependent monooxygenases. Among others, they catalyse the oxidation of olefins to epoxides and dialcohols, which is investigated in this thesis.

In the first chapter, the oxidation of the complex $[(L)Fe^{II}(X)_2](OTf)_2$, where L is a tetradentate bispidine ligand is discussed. It is shown that, using mCPBA or TBHP, *ls*-Fe^{III} complexes are formed, which decay into oxoiron(IV) complexes. UV-vis bands at 610 nm (alkylperoxo), 625 nm (acylperoxo) and 768 nm (oxo) are assigned to these oxidants. However, an iron(IV) species is directly formed with a band at 715 nm using PhI(OAc)₂. In presence of cyclooctene this band is shifted to 737 nm. Additionally, the characteristics of the decay changes to an exponential decay.

Furthermore, oxidation with mCPBA and TBHP lead to sharp singulets in the EPR spectra, which probably are due to hydroxyl radicals.

When $[(L^o)Fe(CH_3CN)](BF_4)_2$ is reacted with cyclooctene and an excess of H₂O₂, a long living purple species with a band at 538 nm in its UV-vis spectrum and an *ls*-Fe^{III} EPR signal with $g = 2.1$ appears. This suggests the species to be an Fe^{III} hydroperoxo complex.

The catalytic system with the ligand L^o, cyclooctene as substrate as well as H₂O₂ has been studied via electrospray mass spectrometry. Some of the peaks have been identified, and these can be assigned to derivatives of the metal free ligand. Therefore, a decomposition of the complex must occur. Additionally, hydroperoxo and hydroxo complexes were identified, coordination of cyclooctene has not been detected.

Using the complex $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$, derivatives of the free ligand appeared, including N-oxides of the pyridyl groups, as well as some Fe^{III}-peroxo complexes. In presence of cyclooctene, the species $\{Fe^{n+}, L, \text{cyclooctene}, 2 H_2O\}^+$ has been identified, as well as an oxoiron(IV) complex.

The last chapter is dedicated to a further study of the catalytic oxidation of olefins with respect to its product distribution. By rising the H₂O content of the reacting mixture, the yield of epoxides in the catalysis with L is increased. This indicates that the Fe^{IV} oxo aqua intermediate, which is responsible for epoxidation of the olefin, is favoured in presence of a higher amount of water. The difference between the measured yields in these experiments and published data could be traced back to a quenching effect of the tetrafluoroborate anion, which has been used in earlier experiments.

In catalysis experiments with the methyl-substituted tetradentate bispidine ligand L^{Me}, the product distribution was very similar to that with the unsubstituted ligand. Therefore, partial blocking the coordination *trans* to N³ does not significantly influence the reactivity of the catalyst.

The catalytic system with the pentadentate bispidine ligand L^o was used to study the oxygen consumption using a Clark-type electrode. The oxygen concentration decreased

much faster in presence of cyclooctene than using only the oxidant H_2O_2 . The oxygen concentration decreases to zero in about five minutes.

Finally, the regioselectivity of the catalysis with L° was studied with *cis*-2-heptene as the substrate. The reaction leads to *cis/trans* isomerisation, which confirms the involvement of a carbon-centered radical in the catalytic oxydation.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Intermediate der Nicht-häm-Eisen-Oxidationskatalyse mit den Eisenkomplexen von Bispidinliganden (substituierte 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanone) untersucht. Diese Komplexe besitzen interessante katalytische Eigenschaften, durch die sie als funktionelle Modelle für eisenhaltige Monooxygenasen betrachtet werden können. Unter anderem katalysieren sie die hier beschriebene Oxidation von Olefinen zu Epoxiden und Dialkoholen.

In einem ersten Kapitel wird die Oxidation des Komplexes $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ wobei L ein vierzähliger Bispidinligand ist, mit verschiedenen Oxidationsmitteln beschrieben. Hierbei konnte gezeigt werden, daß mCPBA und TBHP *ls*-Fe^{III}-Alkyl- und Acylperoxo-Komplexe bilden, die zu Oxoeisen(IV)-Komplexen zerfallen. Mittels zeitabhängiger UV-Vis-Spektroskopie konnten ihnen Banden bei 610 nm (Alkylperoxo), 625 nm (Acylperoxo) und 768 nm (Oxo) zugeordnet werden. Mit PhI(OAc)₂ entsteht hingegen direkt eine Fe^{IV}-Spezies mit einer Bande bei 715 nm. Die Anwesenheit von Cycloocten verschiebt diese Bande zu 737 nm. Außerdem ändert sich der Extinktionsverlauf hin zu einem exponentiellen Zerfall.

Weiterhin wurden mit mCPBA und TBHP im ESR Singulett-Signale erhalten, die möglicherweise von Hydroxylradikalen stammen.

Bei der Reaktion von $[(L^o)Fe(X)](BF_4)_2$, wobei L^o ein fünfzähliger Bispidinligand ist, mit Cycloocten und H₂O₂ im Überschuß entsteht eine relativ langlebige violette Spezies mit einer Bande im UV-Vis-Spektrum bei 538 nm sowie einem *ls*-Fe^{III}-Signal im ESR-Spektrum mit g-Werten im Bereich von 2,1. Dies deutet darauf hin, daß es sich um einen Fe^{III}-Hydroperoxokomplex handelt. Diese Zuordnung wird durch ESI-MS-Spektrometrie bestätigt.

Das Katalyse-System mit dem Liganden L^o, Cycloocten als Substrat sowie H₂O₂ wurde mittels ESI-MS untersucht. Es wurde hierbei eine Reihe von Peaks identifiziert, die modifizierten metallfreien Liganden zuordenbar sind, was auf einen Zerfall des Komplexes hindeutet. Weitere Spezies konnten, auch mit Bestätigung durch Markierungsexperimente mit H₂O₂, als Hydroperoxo und Hydroxokomplexe identifiziert werden. Koordiniertes Cycloocten konnte nicht beobachtet werden.

Mit dem Komplex $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ wurden in einem Methanol-Wasser-Gemisch ebenfalls Derivate des freien Liganden detektiert, unter anderem N-Oxide der Pyridylgruppen, sowie einige Fe^{III}-Superoxo-Komplexe. Mit Cycloocten wurde eine Spezies mit $m/z = 640$ beobachtet, die als Verbindung der Form $\{Fe^{n+}, L, Cycloocten, 2 H_2O\}^+$ identifiziert wurde, sowie ein Oxoeisen(IV)-Komplex.

Im letzten Kapitel wird die Produkt-Verteilung der katalytischen Oxidation von Olefinen weiter untersucht. Durch Erhöhung der Wasserkonzentration konnte die Epoxid-Ausbeute mit dem Liganden L gesteigert werden. Die Fe^{IV}-Oxo-Aqua-Zwischenstufe, die das Olefin zum Epoxid oxidiert, wird also mit Wasser bevorzugt gebildet.

Die bei diesen Experimenten festgestellte Differenz der Ausbeuten mit dem Triflatkomplex von L zu literaturbekannten Werten konnte hauptsächlich auf einen dämpfenden

Effekt des Tetrafluoroborat-Anions zurückgeführt werden.

Der Einsatz des an den Pyridylgruppen methylierten, vierzähligen Liganden L^{Me} in der Katalyse ergab keinen deutlichen Unterschied zu den Ausbeuten mit dem Liganden L . Die Blockierung der Koordinationsstelle *trans* zu N^3 hat somit keinen Einfluß auf die Reaktivität.

Mit dem Katalysatorsystem des Liganden L° wurden Messungen der Sauerstoffbilanz mittels einer Clark-Elektrode durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Sauerstoffkonzentration in Anwesenheit von Cycloocten wesentlich schneller abnimmt als bei Durchführung der Reaktion lediglich mit dem Eisenkomplex und H_2O_2 . Die Sauerstoffkonzentration sinkt bereits nach fünf Minuten auf Null.

Durch die katalytische Oxidation von *cis*-2-Hepten wurde abschließend die Regioselektivität und damit die Beteiligung eines kohlenstoffzentrierten Radikals an der Oxidation mit $[(L^{\circ})Fe^{\text{II}}(X)_2]^{2+}$ untersucht. Es wurde dabei *cis/trans*-Isomerisierung beobachtet, was die Beteiligung eines Radikals an der Katalyse unterstützt.

1 Einleitung

1.1 Sauerstoffaktivierende Eisenenzyme

Sauerstoffaktivierende Enzyme spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen des Metabolismus und haben damit eine große Bedeutung in der Umwelt, Medizin und Pharmakologie. Deshalb hat die Erforschung der Mechanismen dieser Reaktionen in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erfahren [4-9]. Enzyme der Cytochrom-P450-Familie als prominente Vertreter der Gruppe der eisenhaltigen Monooxygenasen sind bei Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen für die Metabolisierung endogener und xenobiotischer Substanzen verantwortlich [10].

Beim Menschen sind P-450-abhängige Monooxygenasen vor allem in der Leber aktiv und fungieren als Entgiftungsenzyme, die meist keine große Substratspezifität zeigen [11].

Cytochrome enthalten als gemeinsames Strukturmerkmal eine Porphyrin-Einheit, die zusammen mit dem koordinierten Fe-Ion die prosthetische Gruppe (das katalytisch aktive Zentrum des Enzyms) bildet. Ihren Namen (übersetzt: Zellfarbstoffe) tragen die Enzyme aufgrund ihrer charakteristischen Färbung. Da die Eisen-Porphyrin-Einheit, die die prosthetische Gruppe der Enzyme bildet, zuerst im roten Blutfarbstoff Hämoglobin entdeckt wurde, werden porphyrinhaltige Enzyme als Hämoenzyme bzw. Häm-Enzyme bezeichnet. Entsprechend werden Enzyme, die das Eisen über andere Liganden binden, als Nichthäm-Eisenenzyme bezeichnet.

Eisenhaltige Enzyme katalysieren die Hydroxylierung von Alkanen sowie die Epoxidierung und *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen [10, 13]. Alkan-Hydroxylierung und Olefin-Epoxidierung werden durch eine große Zahl von Häm- und Nichthäm-Enzymen vermittelt. Dihydroxylierungen von Olefinen konnten bisher jedoch ausschließlich bei den Rieske-Dioxygenasen nachgewiesen werden. Rieske-Dioxygenasen und Catechol-Dioxygenasen sind weiterhin am Abbau von Aromaten in der Umwelt beteiligt [4, 9].

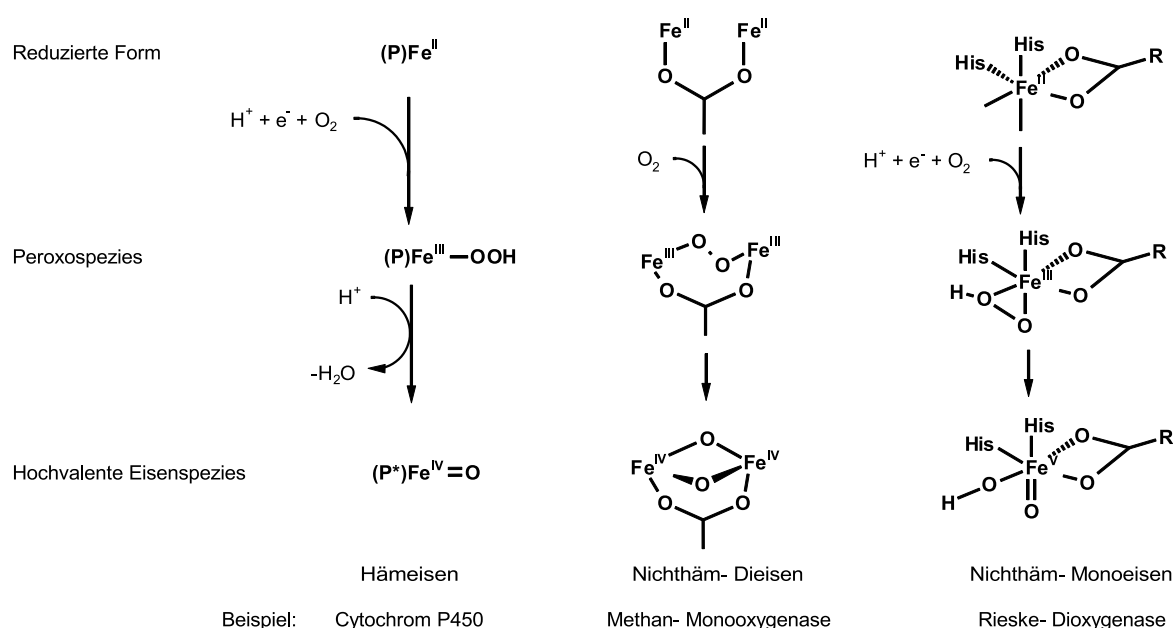


Abbildung 1.1: Vereinfachte Mechanismen der Sauerstoffaktivierung durch prominente Vertreter verschiedener Eisenenzym-Klassen (nach Literatur [12]; P=Porphyrin)

Der genaue Mechanismus der katalytischen Oxidation ist in vielen Fällen noch unklar. Es konnten aber für eine Reihe von Häm-Enzymen $\eta^1 - Fe^{III}$ -alkylperoxo-, hydroperoxo- und Oxoeisen(IV)-Komplexe spektroskopisch charakterisiert werden. Daher geht man inzwischen davon aus, daß der Mechanismus bei allen Enzymen dieser Klasse im Prinzip über die selbe Reihe von Zwischenstufen verläuft. Obwohl das Eisen in den Nichthäm-Enzymen über andere Liganden als das Porphyrinsystem koordiniert wird, verlaufen die von ihnen katalysierten Oxygenierungen über die selben Zwischenstufen.

Die Reaktionsfolge wird in [Abbildung 1.1](#) exemplarisch für die wichtigsten Familien eisenabhängiger Oxidasen gezeigt. Diese Reaktionsfolge wird als Cytochrom P450- bzw. Häm-Paradigma bezeichnet, da an den Cytochromen die ersten und umfangreichsten mechanistischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Das Eisenzentrum des Enzyms liegt präkatalytisch zunächst in der Oxidationsstufe +II vor. Aus dieser entsteht nach Koordination eines Sauerstoffmoleküls und Ein-Elektronen-Reduktion eine (Porphyrin) $Fe^{III}-OOH$ -Spezies. Nach heterolytischer Spaltung der O-O-Bindung entsteht ein hochvalenter (Porphyrinradikal) $Fe^{IV}=O$ -Komplex, der als der eigentliche Sauerstoffüberträger fungiert. Die Bildung dieser Zwischenstufe, in der der Porphyrinli-

gand als Radikalanion vorliegt, ist charakteristisch für Häm-Enzyme. Analoge reduzierte Liganden sind bei Nichthäm-Enzymen nicht bekannt. Die Oxoeisen(IV)-Spezies oxidiert das Substrat und wird dabei selbst zum Fe^{III} reduziert. Abschließend wird durch den Transfer eines zweiten Elektrons der ursprüngliche Fe^{II} -Komplex regeneriert.

Eine einkernige Oxoeisen(IV)-Spezies konnte ebenfalls bei der Reaktion des 2-Oxoglutarat-abhängigen Enzyms Taurin-Dioxygenase (TauD) identifiziert werden [14], und zwar bei der Reaktion des Enzyms mit O_2 unter Beteiligung eines Substrats sowie eines Cofaktors. TauD bildet daher einen Modellfall für die Beteiligung von Oxoeisen(IV)-Spezies in Nichthäm-Eisen-Enzymen, d.h. Enzymen, die das Eisenion im aktiven Zentrum über ein porphyrinfreies Ligandensystem koordinieren.

Ein spezieller Fall sind Peroxidasen wie zum Beispiel die Meerrettich-Peroxidase. Sie aktivieren im Gegensatz zum Cytochrom P-450 und den anderen in [Abbildung 1.1](#) gezeigten Enzymen nicht direkt O_2 , sondern benutzen seine zweifach reduzierte, d.h. peroxidische Form. Diese Peroxide fallen zum Beispiel bei der photosynthetischen Wasseroxidation oder bei unvollständiger Sauerstoffreduktion in der Atmungskette an [15].

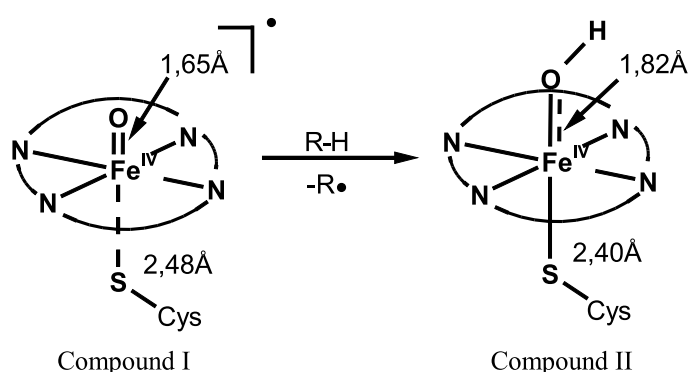


Abbildung 1.2: Strukturdaten der Intermediate I und II der Chlorperoxidase [16]. Der Porphyrinring der Hämeinheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur angedeutet.

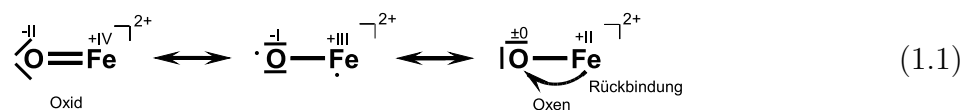
Den in [Abbildung 1.1](#) beschriebenen Enzymen gemeinsam ist ihre hohe Reaktivität. Diese verhinderte bisher in vielen Fällen die röntgenstruktur-analytische Charakterisierung der interessanten Intermediate; experimentelle Daten entstammen daher hauptsächlich spektroskopischen Analysemethoden wie rapid-scan stopped-flow-UV-Vis-, ESR- und Mößbauer-Spektroskopie, die nur indirekte Hinweise auf die beteiligten Zwischenstufen geben.

Bei Chlorperoxidase gelang die Kristallisation der aktiven Zwischenstufen, da diese eine verhältnismäßig große Halbwertszeit von ca. 1s bei RT besitzen [16]. Die verein-

fachte Struktur ihres $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexes (dem sogenannten *Compound I*) und des Hydroxo-Komplexes (*Compound II*) sind in [Abbildung 1.2](#) dargestellt. Die spektroskopischen Eigenschaften der Chlorperoxidase-Zwischenstufen gleichen denen der Cytochrome. Deshalb ist davon auszugehen, daß die gemessenen Bindungslängen übertragbar sind.

Die formale Oxidationsstufe des Eisens in Compound I des Cytochrom- P-450-Zyklus wird mit +V angegeben, um anzudeuten, daß sie zwei Oxidationsstufen über dem als Fe^{III} vorliegenden Enzym im „Grundzustand“ liegt. Genauere Untersuchungen haben ergeben, daß der elektronische Zustand eher einem Fe^{IV} mit einem auf dem Porphyrinring delokalisierten ungepaarten Elektron oder $\{(\text{Por} \cdot)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ entspricht [15]. Der Ligand kann also besser als Radikalanion beschrieben werden.

Dies verdeutlicht, daß die Oxidationszahl des Metallzentrums aufgrund eines Formalismus zustandekommt. In der Realität ist die elektronische Situation komplizierter; es liegt vielmehr ein Mesomerie-Gleichgewicht der folgenden Art vor (entnommen aus [15]):



Betrachtungen der Redoxpotentiale der möglichen Halbreaktionen sowie röntgenabsorptionsspektroskopischer Daten [17] zeigen, daß neben der allgemein angenommenen Grenzstruktur mit einem an das Fe^{IV} -Zentrum gebundenen O^{2-} -Liganden auch diradikalische sowie die rechts im Gleichgewicht gezeigte „Oxen-Grenzstruktur“ einen wesentlichen Beitrag zur Elektronenstruktur liefern.

1.2 Mechanistische Untersuchungen an Modellverbindungen

Die Isolation von Enzymen und das Studium der durch sie vermittelten Reaktionen ist aufgrund der Komplexität der Enzyme schwierig und ressourcenaufwendig. Dadurch sind umfangreiche mechanistische Untersuchungen, wie z.B. die Charakterisierung der beteiligten Zwischenstufen, nur schwer durchzuführen.

Ein Ziel der bioanorganischen Chemie ist es daher, verhältnismäßig einfache Modellkomplexe zu synthetisieren, die in der Lage sind, Kernaspekte der enzymatischen Reaktionen nachzubilden. Weil die Modellverbindungen in größeren Mengen isolierbar sind, kann auf sie das gesamte Spektrum physikalisch-chemischer Analysemethoden angewendet werden. Neben indirekten Untersuchungen mit verschiedenen spektroskopischen Methoden ist es damit möglich und auch ein erklärtes Ziel, Intermediate zu isolieren und im besten Fall zu kristallisieren, um ihre Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.

Nach Kaim [15] sind bei der Entwicklung von Modellsystemen folgende Stufen der Annäherung an das tatsächliche System zu unterscheiden :

1. Mindestvoraussetzung ist, daß die *bekanntesten strukturell-konstitutiven Besonderheiten* und die *physikalischen Eigenschaften* des natürlichen Vorbildes wiedergegeben werden. Man geht dabei davon aus, daß die wesentlichen Eigenschaften durch die Struktur der ersten Koordinationssphäre bestimmt werden.
2. Die nächste Stufe der Annäherung an die Realität ist die *qualitative Simulation des Reaktionsverhaltens*. Schon dies gelingt nur in wenigen Modellstudien.
3. Angestrebt wird im Optimalfall die annähernde *Simulation der quantitativen Reaktivität*, d.h. Reaktionsgeschwindigkeit, Katalyse und Substratspezifität. Dies ist jedoch selten möglich, da mit einem niedermolekularen System die komplexe Struktur des Enzymes nachgebildet werden müßte, die insbesondere auch den entatischen Zustand des Metallzentrums bedingt.

Die potentielle industrielle Anwendung ist ein weiterer Anreiz zur Forschung auf diesem Gebiet: Sauerstoff und in einem geringeren Umfang Wasserstoffperoxid sind ideale Oxidationsmittel für die chemische Industrie, weil sie gut verfügbar und umweltfreundlich sind. Nachteilig ist bei molekularem Sauerstoff allerdings, daß er ein Vier-Elektronen-Oxidationsmittel ist. Das heißt, daß zusätzlich zu den zwei „erwünschten“ Elektronen aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion zwei weitere Elektronen und zwei Protonen benötigt werden, um das 2. Sauerstoffatom des O_2 zu reduzieren. Bei den meisten bis 1992 beschriebenen katalytischen Oxidationen mit synthetischen Metalloporphyrinen wurden daher externe Elektronendonoren wie Borhydride, NADPH oder auch elektrochemische Elektroden eingesetzt, die zu einer weiteren Verkomplizierung der Reaktion führen [18].

Desweiteren ist der Einsatz von O_2 abhängig von der Verfügbarkeit selektiver Katalysatoren hoher Effektivität: In seinem Triplett-Grundzustandes kann Sauerstoff mit „normalen“ Singulett-Kohlenwasserstoffen aufgrund der Spinerhaltungs-Auswahlregel nicht direkt ohne vorherigen Spin Crossover reagieren. (Daher kann er in dem in der Natur vorliegenden metastabilen Gleichgewicht mit oxidierbaren Substraten koexistieren, ohne daß spontan die energieärmsten Oxidationsprodukte Wasser und Kohlendioxid entstehen.) Um reagieren zu können, müssen dem Sauerstoff geeignete Reaktionspartner angeboten werden, wie z.B. photochemisch erzeugte angeregte Triplettzustände ($S=1$), paramagnetische Übergangsmetallzentren ($S \geq \frac{1}{2}$) oder Radikale ($S = \frac{1}{2}$) [15]. Letztere führen allerdings zu Autoxidations-Reaktionen, die keine sonderlich hohe Selektivität aufweisen und deshalb Produktgemische liefern.

Peroxide wie H_2O_2 und Alkylhydroperoxide haben die Nachteile des Spin-Verbotes und der Notwendigkeit eines externen Reduktionsmittels nicht und werden daher als Oxidationsmittel bevorzugt. Die Verwendung von H_2O_2 in anorganischen Nichthäm-Eisenkomplexsystemen modelliert sozusagen die Substratoxidation der oben erwähnten Peroxidasen.

Wasserstoffperoxid ist z.B. durch das Antrachinonverfahren einfach und günstig aus Luftsauerstoff und H_2 gewinnbar [19]. Wasserstoffperoxid ist für die chemische Synthese und Industrie im Rahmen des Schlagworts „green chemistry“ sehr vorteilhaft, weil es rückstandsfrei unter Bildung von Wasser reduziert wird und somit keine potentiell umweltschädlichen Abfälle anfallen. Es muß jedoch katalytisch aktiviert werden, will man hohe Prozeßtemperaturen vermeiden [20]. Durch eine geeignete Wahl des Katalysators kann außerdem die Selektivität der Reaktion und damit die Natur der Oxidationsprodukte gesteuert werden.

In Ermangelung besserer Alternativen werden selektive *cis*-Dihydroxylierungen von Olefinen in der präparativen Chemie auch heutzutage noch hauptsächlich mit OsO_4 als Sauerstoffquelle durchgeführt [21–23]. Dies möchte man aber vermeiden, weil die Dämpfe des Osmiumtetroxids sehr giftig sind (durch organische Stoffe kann es leicht zum schwarzen Oxid reduziert werden und verursacht dadurch unter anderem schwere Augenerkrankungen [24]). Selektive Epoxidierungen von Olefinen werden meistens mit Persäuren (deren Einsatz auf säurestabile Substrate beschränkt ist) oder als katalytische Epoxidierung mit einem Titan-Weinsäurediethylester-Komplex durchgeführt, die als Sharpless-Epoxidierung [25] bekannt ist. Letztere ist allerdings auf die stereoselektive Synthese von 2,3-Epoxyalkoholen aus Allylalkoholen beschränkt.

Es wird daher nach katalytischen Systemen geforscht, die die katalytische Oxidation unter möglichst milden Bedingungen mit H_2O_2 als Oxidationsmittel ermöglichen, und die nicht die Nachteile der oben genannten Oxidationsmittel aufweisen. Außerdem sollte die Oxidation selektiv, d.h. möglichst ohne unerwünschte Nebenprodukte, ablaufen. Geeignete Kandidaten sind zum Beispiel Eisenkomplexe makrozyklischer N-Donor-Liganden, die viele der gewünschten Eigenschaften aufweisen [23, 26–28].

Als erster Schritt des katalytischen Zyklus der durch diese Komplexe vermittelten Reaktionen wird meist die Oxidation des Eisen(II)-Ausgangskomplexes zu einer Fe^{III} -Hydroperoxoverbindung beobachtet. Bei heterolytischer Spaltung ihrer O–O-Bindung bildet sich formal eine Oxoeisen(V)-Spezies, während die homolytische Spaltung zu Oxoeisen(IV)-Komplexen führt.

Für eine Reihe von Modellkomplexen existieren Untersuchungen, die spektroskopische und strukturelle Hinweise auf die Bildung von $\eta^1 - \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OOH}$ -, $\eta^2 - \text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}_2)$ - und $\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{O}$ -Komplexen geben, wenn die Ausgangskomplexe mit geeigneten Oxidationsmitteln umgesetzt werden [6, 30–37]. Hinweise auf $\{\text{Fe}^{\text{V}} = \text{O}\}$ -Spezies sind hingegen weniger eindeutig.

Einer der ersten strukturell charakterisierten Komplexe mit einem hochvalenten Eisenzentrum war der 1990 von Collins et al. beschriebene Fe^{IV} -Chlorokomplex in [Abbildung 1.3](#) [29]. Dieser konnte stabilisiert werden, indem die Donorstärke der Amid-Stickstoff-Donoren und die Unempfindlichkeit des Liganden gegenüber Oxidation optimiert (d.h. maximiert) wurde. Aufgrund seiner Amido-N-Donor-Funktionen ist der Ligand gut dazu geeignet, Eisen in höheren Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Kristallstruktur zeigt, daß das Metallzentrum fünffach koordiniert ist und $0,42 \text{ \AA}$ oberhalb der Ebene liegt, die durch die vier Stickstoffdonoren aufgespannt wird. Der Komplex ist somit verzerrt quadratisch-pyramidal. Die Mößbauer-Spektren des Komplexes zeigen eine hohe Übereinstimmung mit denen der Ferrylspezies von Hämoenzyme und unterstützen die Oxidationszahl +IV des Eisenions.

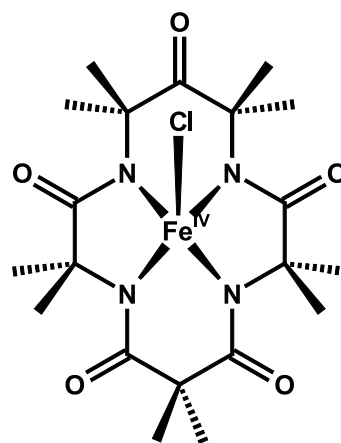


Abbildung 1.3: Struktur des Komplexes $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{Cl})]$ (nach Literatur [29])

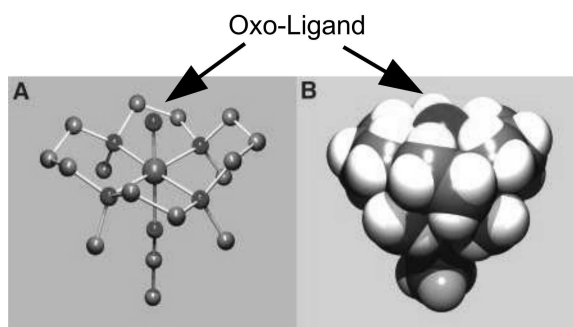


Abbildung 1.4: Struktur des Oxoeisen(IV)-Komplexes $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeCN})]^{2+}$. (A) zeigt die molekulare Struktur des Kations. Im Kalottenmodell (B) ist gut erkennbar, daß der Oxo-Ligand durch die ihn umgebenden H-Atome stabilisiert wird. (Abbildung entnommen aus Literatur [34])

Rohde et al. waren als erste in der Lage, selektiv einen für die Strukturaufklärung ausreichend stabilen Nighthäm- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplex darzustellen [34]. Durch Oxidation von $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$ mit Iodosobenzol erhielten sie bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein grünes Intermediat mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 820\text{ nm}$ ($\epsilon = 400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Das Intermediat konnte durch Elektrospray-Massenspektrometrie nachgewiesen werden (Hauptkomponenten: $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{OTf})]^+$), deren Identität durch Markierung mit ^{18}O bestätigt wurde). Mit H_2O_2 als Oxidationsmittel gelang es, aus MeCN/Diethylether Einkristalle zu erhalten, deren Struktur in [Abbildung 1.4](#) abgebildet ist. Allerdings weist der Komplex nur ein geringes Oxidationsvermögen auf. Er ist also gut für die Strukturaufklärung, aber nur wenig für die Durchführung katalytischer Oxidationen geeignet und somit auch kein gutes funktionelles Modell für Oxidasen.

Ein anderer Oxoeisen(IV)-Komplex, der kristallographisch charakterisiert werden konnte, ist $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ aus der selben Arbeitsgruppe [35]. Strukturell ähneln sich der N4Py- und der oben beschriebene (TMC)-Oxoeisen(IV)-Komplex stark. Insbesondere sind die Fe–O-Bindungen fast gleich lang: Der Abstand beträgt $1,646\text{ \AA}$ im TMC-Komplex und $1,639\text{ \AA}$ im N4Py-Komplex. Damit stimmen die Bindungslängen mit der Bindungslänge des in [Abbildung 1.2](#) dargestellten aktiven Zentrums der Chloroperoxidase überein. Die Komplexe stellen also ein gutes strukturelles Modell des aktiven Zentrums des Enzyms dar.

Wie man in [Abbildung 1.4 \(B\)](#) rechts sehen kann, ist der Oxo-Ligand von Protonen umgeben, die von C-H-Bindungen des Makrozyklus stammen. Auf dieses Strukturmerkmal führen die Autoren die Stabilität des Komplexes zurück.

Kristallstruktur-Daten sind bisher hauptsächlich für terminale Fe^{IV} -Oxo-Einheiten bekannt, die sich von Häm-Proteinen ableiten [34]. Insbesondere sind dies die Strukturen von Chlorperoxidase [16] und Cytochrom P450 [13, 38]. Die Existenz dieser Zwischenstufe, und damit das Häm-Paradigma, wird für gewöhnlich auch auf die Mechanismen der Nicht-Häm-Enzyme ausgeweitet. Es gibt für die Beteiligung hochvalenter Eisen-Oxo-Spezies allerdings bisher nur indirekte Hinweise [34].

Den Einfluß von Porphyrinliganden auf die Eigenschaften der $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ -Einheit haben Solomon und Kollegen untersucht [39]. Überraschenderweise zeigen die Fe^{IV} -Einheiten in Häm- und Nicht-Häm-Komplexen ähnliche spektroskopische und strukturelle Eigenschaften, obwohl die Liganden beider Klassen sich stark unterscheiden. Die Ursache hierfür ist, daß die elektronischen Strukturen und die Fe–O-Bindung in $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ($S=1$) in Häm- und Nicht-Häm-Umgebungen sehr ähnlich sind. Es wurden quantenchemische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, daß das aromatische Porphyrinsystem, verglichen mit aliphatischen N-Donor-Liganden wie TMC, kaum einen Einfluß auf die elektronische Struktur von Fe^{IV} hat, obwohl das π -System des Liganden mit den Eisen- d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen wechselwirken kann. Aufgrund von Fragment-Analysen stellt sich jedoch heraus, daß in diesem Fall keine π -Bindung zwischen Fe und Ligand besteht. Die Reaktivitätsunterschiede zwischen beiden Ligandenklassen werden auf die unterschiedliche Stabilität der $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ -Intermediate zurückgeführt, die bei der Abstraktion des Wasserstoffs des Substrats entstehen. Im Fall eines Porphyrinliganden kann in diesen Komplexen in Modellrechnungen eine Porphyrin- π -Eisen-Wechselwirkung nachgewiesen werden, die elektronische Struktur unterscheidet sich hier also deutlich und könnte die Ursache für die unterschiedliche Reaktivität von Häm- und Nicht-Häm-Oxoeisen(IV)-Komplexen sein.

2 Kenntnisstand

2.1 Synthese und Eigenschaften von Bispidin-Liganden

Bispidone (Derivate des 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]-nonan-9-on) wurden zuerst im Jahr 1930 durch Mannich beschrieben [40], waren zunächst aber hauptsächlich als leicht zugängliche Derivate des Sparteins in der Pharmakologie von Interesse. Ihre Einsatzmöglichkeiten als Liganden in der Koordinationschemie und die Eigenschaften ihrer Übergangsmetallkomplexe wurden erst in der jüngeren Vergangenheit vor allem durch die Arbeitsgruppe Comba intensiv erforscht.¹ Referenzen zu den entsprechenden Veröffentlichungen finden sich in Literatur [42–44].

Die Grundstruktur der Bispidone ähnelt, wie oben erwähnt, der des Sparteins und zeichnet sich daher durch ein adamantananaloges Rückgrat aus, das starr ist und somit nur wenige Freiheitsgrade bietet. In Lösung liegt ein Isomerengleichgewicht verschiedener Konformationen vor, in den Kristallstrukturen ihrer Komplexe wird jedoch fast ausschließlich die in [Abbildung 2.1](#) dargestellte Sessel-Sessel-Konformation gefunden. Anhand von Kristallstruktur-Analysen konnte gezeigt werden, daß die Ketogruppe an C⁹ des Ligandenrückgrats in Bispidin-Komplexen in den meisten Fällen hydratisiert ist, also in 9-Position ein vicinales Diol vorliegt [3].

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bispidone sind relativ einfach durch eine doppelte Mannich-Reaktion darstellbar. Hierbei wird in einem ersten Schritt eine CH-acide Komponente wie Acetondicarbonsäurediethylester mit einem Amin und Pyridincarboxaldehyd zu einem Piperidon umgesetzt. Dieses wird anschließend mit

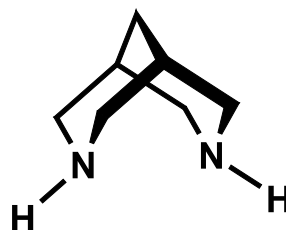


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Bispidingerüsts

¹Über erste Komplexierungen wurde jedoch schon 1969 berichtet [41].

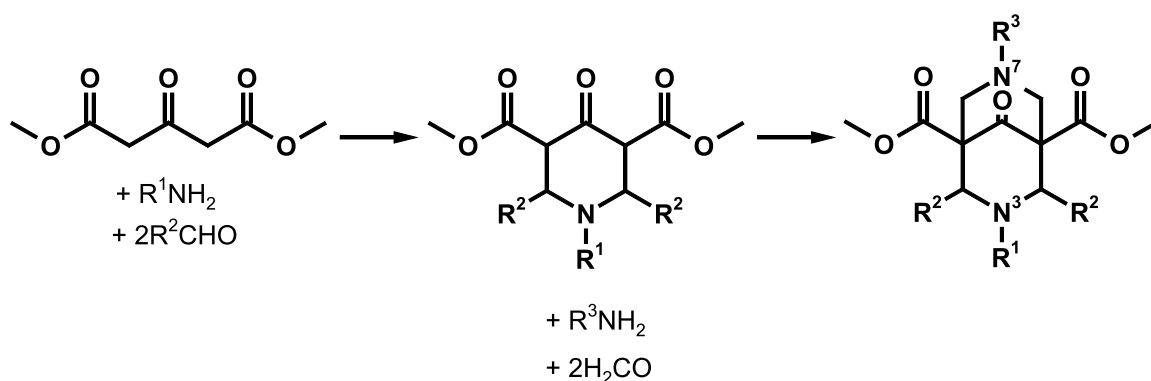


Abbildung 2.2: Synthese der Bispidon-Liganden

Formaldehyd und einem weiteren Amin zum gewünschten Bispidon weiter umgesetzt (siehe [Abbildung 2.2](#)). Durch Variation der Edukte lässt sich eine große Bandbreite verschieden substituierter Bispidone erhalten [42]. Aufgrund der benötigten hohen Reaktivität ist die CH-acide Verbindung jedoch praktisch auf Acetondicarbonsäuredimethylester und -diethylester sowie Dibenzylketon beschränkt [42].

Aufgrund ihres starren Gerüsts weisen Bispidone einen hohen Grad an Präorganisation und Komplementarität auf. Trotzdem bilden sie eine elastische Koordinationssphäre. Dadurch können sie eine Vielzahl von Übergangsmetallkationen in verschiedensten Oxidationsstufen koordinieren und stabilisieren. Mit Bispidinliganden werden hohe Oxidationsstufen des koordinierten Metalls erreicht, wie z.B. Fe^{IV} [42], V^V [45] und Co^{III} [46], was die Komplexe zu hervorragenden Oxidationsmitteln macht. Durch das starre Rückgrat des Liganden wird eine verzerrt-oktaedrische oder quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre erzwungen, wobei je nach Ligand 4-6 Koordinationsstellen belegt werden. An den freien Koordinationsstellen der vier- und fünfzähligen Liganden kann ein großes Spektrum von Koliganden gebunden werden.

Dies prädestiniert die Komplexe für die Verwendung als Katalysatoren. Tatsächlich gehören Fe^{II} -Bispidinkomplexe zu den aktivsten bekannten Katalysatoren ihrer Klasse in Bezug auf Epoxidierung und Dihydroxylierung von Alkenen mit H_2O_2 als Sauerstoffquelle [26, 27]. Außerdem eignen sich ihre Eisenkomplexe zur katalysierten Oxidation nicht-aktivierter Alkane [47] und die Kupferkomplexe zur Aziridinerung von Olefinen [48].

Die beiden isomeren Liganden L^o und L^u zeichnen sich durch ihre unterschiedlichen Koordinationsgeometrie aus (siehe [Abbildung 2.3](#)): Während sich die freie Koordinati-

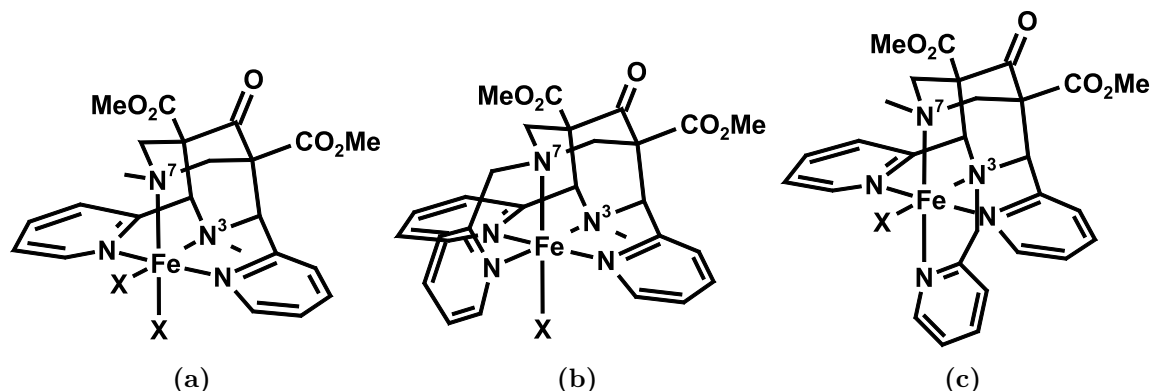


Abbildung 2.3: Strukturen der in diesem Kapitel diskutierten Bispidin-Komplexe $[(L)Fe(X)_2]^{2+}$ (a), $[(L^o)Fe(X)_2]^{2+}$ (b) und $[(L^u)Fe(X)_2]^{2+}$ (c)

onsstelle in L^u *trans* zu N^7 befindet, liegt sie in L^o *trans* zu N^3 . Dies führt aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen dazu, daß der Koligand in Komplexen von L^o schwächer gebunden ist und diese infolgedessen eine höhere katalytische Aktivität (TON bzw. Ausbeute) erreichen.

Beim vierzähligen Liganden L ist die Koordinations-Situation komplizierter, da in seinen Komplexen zwei *syn*-ständige freie Koordinationsstellen vorliegen. Beide stehen zur Verfügung, um Lösungsmittelmoleküle sowie für Katalysen relevante Koliganden zu binden. Dies führt zu einer vielfältigeren Chemie.

2.2 Katalytische Oxidation von Olefinen mit Bispidinkomplexen

Die Eisenkomplexe von Liganden des Bispidin-Typs sind in der Lage, Olefine mit H_2O_2 als Sauerstoffquelle katalytisch zu oxidieren. Hierbei werden selektiv Dialkohole und Epoxide gebildet, wobei je nach Koordinationstyp und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produktverteilungen erhalten werden. Es ist daher von großem Interesse, die katalytischen Mechanismen aufzuklären– auch unter dem Aspekt, ob die Bispidinkomplexe Modellverbindungen für eisenhaltige Oxygenasen darstellen.

Mittels Untersuchung der Produktverteilung bei der Oxidation von Cycloocten sowie anhand spektroskopischer Daten konnten umfassende Erkenntnisse über die Mechanismen gewonnen werden [26, 27, 30]. Um die Ergebnisse mit in der Literatur

bekanntenen Daten vergleichen zu können, wurden die Experimente nach der in [12] beschriebenen Vorschrift durchgeführt:

Es wird eine Lösung des Komplexes und des Olefins in Acetonitril vorgelegt. Hierzu werden mittels einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 30 min 0,3 ml einer 70 mM H₂O₂-Lösung zugegeben, so daß Katalysator, Olefin und Oxidationsmittel nach Zugabe im Verhältnis 1:10:1000 bei einem Gesamtvolumen von 3 ml vorliegen. Die Lösung wird weitere 5 min gerührt, woraufhin die Reaktion durch Zugabe von 1-Methylimidazol gestoppt wird.

Nach Aufarbeitung durch Veresterung des entstandenen Alkohols werden die Reaktionsprodukte mittels Gaschromatographie quantitativ bestimmt.

Die Ausbeuten werden umgerechnet auf den eingesetzten Katalysator als turn over number (TON) angegeben, die folgendermaßen aus den Stoffmengen der Produkte und Edukte berechnet wird:

$$TON = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Katalysator})} \quad (2.1)$$

Die beiden Komplexe mit fünfzähligen Bispidinliganden [(L^o)Fe(MeCN)](BF₄)₂ und [(L^u)Fe(MeCN)](BF₄)₂ unterscheiden sich stark in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten (mit L^u beträgt sie nur $\frac{1}{7}$ der Geschwindigkeit mit L^o [26]), die Stoffmengen-Verhältnisse ihrer Katalyseprodukte sind hingegen fast gleich. Es wird daher davon ausgegangen, daß die katalytische Oxidation von Olefinen bei beiden Komplexen nach dem selben Mechanismus abläuft [26]. Die Ausbeuten mit L^u werden daher in [Tabelle 2.1](#) nicht erwähnt.

Der Komplex des vierzähligen Liganden L liefert hingegen völlig andere Produktverhältnisse, was darauf schließen läßt, daß die Oxidationsreaktionen mit diesem Komplex einem anderen Mechanismus folgen als bei L^o und L^u.

Die Ausbeuten sowie die Ergebnisse von Isotopen-Markierungs-Experimenten mit ¹⁸O-haltigen Verbindungen sind in [Tabelle 2.1](#) zu finden. Auf der Basis dieser Daten sowie weiteren spektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen wurden Reaktionsmechanismen für die katalytische Oxidation aufgestellt. Der Reaktionsmechanismus des Eisenkomplexes von L^o ist in [Abbildung 2.4](#) dargestellt, der des Komplexes von L in [Abbildung 2.5](#). Das Cycloocten ist in den Zeichnungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur angedeutet.

Als erster Schritt des Katalyse-Zyklus mit dem Komplex von L^o erfolgt die oxidative Addition eines H₂O₂-Moleküls an das Eisenzentrum, wobei der an der 6. Koordinations-

Tabelle 2.1: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von *cis*-Cycloocten mit H_2O_2 als Oxidationsmittel. Angegeben sind die Gesamtausbeute in TON, bei der Epoxidierung der Anteil des ^{18}O -markierten Produktes mit Angabe der Quelle der Sauerstoffmarkierung und bei der Dihydroxylierung der Anteil nicht/einfach/zweifach markierter Produkte (nach Literatur [27]).

Produkt	Sauerstoff- quelle	$[(\text{L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})_2]^{2+}$		$[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})]^{2+}$	
		Luft	Ar	Luft	Ar
Diol (TON)		1,6	1,5	0,0	1,0
Epoxid (TON)		2,2	1,0	5,0	1,0
Epoxid ($\%^{18}\text{O}$)	$\text{H}_2^{18}\text{O}_2/\text{H}_2^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$	45/0/55	100/0/0	15/0/85	82/18/0
<i>cis</i> -Diol ($\%^{18}\text{O}$)	$\text{H}_2^{18}\text{O}_2$	0/5/95	0/4/96		0/23/77
	H_2^{18}O	92/8/0	93/7/0		0/30/0
<i>trans</i> -Diol ($\%^{18}\text{O}$)	$\text{H}_2^{18}\text{O}_2$				0/56/44
	H_2^{18}O				0/50/0

stelle koordinierte Koligand (meist ein Lösungsmittel-Molekül) abdissoziiert. Hierbei bildet sich als erste Zwischenstufe der Eisen(III)-Hydroperoxo-Komplex **A**. Durch homolytische Spaltung der O–O-Bindung im $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}\}$ -Intermediat bilden sich der hochvalente Oxoeisen(IV)-Komplex **B** sowie ein Hydroxylradikal, dessen Eigenschaften weiter unten diskutiert werden. Beide Komplexe entsprechen den jeweiligen Intermediaten in den katalytischen Zyklen von Monooxygenasen.

Der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplex bindet elektrophil über seinen Oxoliganden an die Doppelbindung des Substrats, wobei das Intermediat **C** gebildet wird. Dieses Addukt eines oxygenierten Cyclooctens ist ein kohlenstoffzentriertes Radikal, was für seine weiteren Reaktionsmöglichkeiten von großer Bedeutung ist.

C bildet den Ausgangspunkt für die weiteren Reaktionspfade zu den beobachteten Oxidationsprodukten der katalytischen Reaktion. Es kann drei Folgereaktionen eingehen:

- Reaktion mit dem bei der homolytischen Spaltung von **A** entstehenden Hydroxylradikal unter Bildung eines Diols,
- Reaktion mit Disauerstoff aus der Luft unter Bildung eines Epoxids,
- und der Ringschluß unter Bildung eines Epoxids.

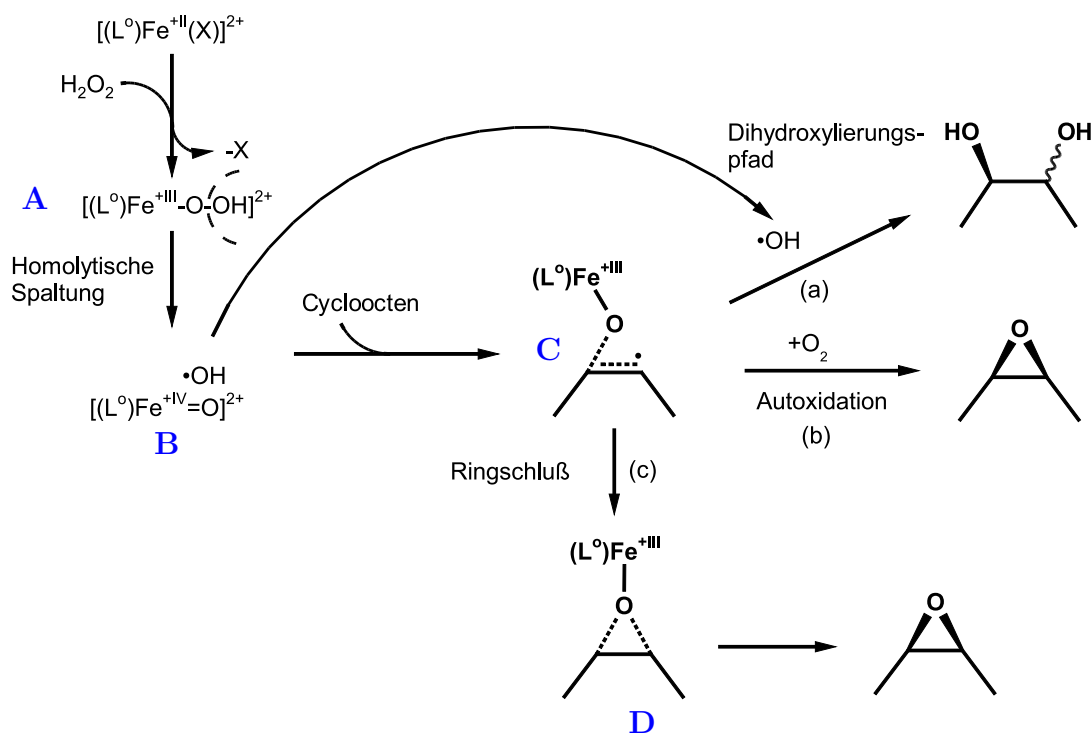


Abbildung 2.4: Mechanismus der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit dem Komplex $[(L^\circ)\text{Fe}(\text{X})](\text{BF}_4)_2$ und H_2O_2 . Der von **B** ausgehende Pfeil soll andeuten, daß es sich im Dihydroxylierungspfad um das bei der homolytischen Spaltung entstandene Hydroxylradikal handelt (nach Literatur [26]).

Bei Durchführung der Katalyse an Luft wird das Intermediat zu 85% durch den Luftsauerstoff abgefangen und damit in den Autoxidationspfad (b) überführt. Der Dihydroxylierungspfad (a) wird dabei vollständig unterdrückt, und als einziges Produkt sind 5,0 TON Epoxid zu beobachten. Parallel zur dominierenden Autoxidationsreaktion reagiert ein Teil von **C** (15%) in Form der Ringschlußreaktion (c) weiter zum noch an das Eisen koordinierte Cyclooctenoxid **D**, das dann schlußendlich abdissoziiert. Dieser Reaktionsmechanismus führt dazu, daß bei Markierungsexperimenten 15% des ^{18}O aus dem H_2O_2 und 85% aus dem Sauerstoff stammen.

Die Bildung von Zwischenprodukten der Form $\{\text{M}-\text{O}-\text{C}-\text{C}\cdot\}$ und $\{\text{M}\cdots\text{Epoxid}\}$ ist auch bei anderen Komplexen bekannt. Beispielsweise treten sie auch als Zwischenstufe

in der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung auf [49], die auf einem Mangan-Salen-Katalysatorsystem basiert. Die Reaktion wird benutzt, um Olefine selektiv zu Epoxiden zu oxidieren.

Bei Durchführung unter Argon verläuft der Ringschluß (c) parallel zur Dihydroxylierung (a), die durch Addition des bei der homolytischen Spaltung von **A** gebildeten Hydroxylradikals erfolgt. Dieses wird innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs stabilisiert, so daß es für die spätere Reaktion noch zur Verfügung steht. Dadurch werden bei Sauerstoffausschluß sowohl Epoxid als auch Diol gebildet, und zwar, wie in [Tabelle 2.1](#) vermerkt, zu gleichen Teilen.

Markierungsexperimente zeigen, daß bei Zugabe von H_2^{18}O ein Teil des Sauerstoffs aus dem Wasser stammt.

Der in die Hydroxylgruppen des Diols eingebaute Sauerstoff stammt hauptsächlich aus dem eingesetzten H_2O_2 und zu 18% aus markiertem H_2^{18}O . Dadurch wird der Befund unterstützt, daß die Dihydroxylierung bei diesen Komplexen ohne Beteiligung einer Autoxidation erfolgt.

Für die Beteiligung eines OH-Radikals an der durch die fünffachkoordinierten Komplexe vermittelten Dihydroxylierung spricht weiterhin:

- Bei Durchführung der Versuche in Methanol wird keine Bildung von Diolen beobachtet. Dies wird mit der Tatsache erklärt, daß Methanol ein guter Radikalfänger, speziell für Hydroxylradikale, ist [26].
- Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre fängt O_2 die Zwischenstufe **C** ab, so daß der Dihydroxylierungspfad unterdrückt wird.
- Die Dihydroxylierung ist nicht stereospezifisch, was für die Beteiligung eines Autoxidationspfades ausgehend vom kohlenstoffzentrierten Radikal am Substrat spricht.

In Literatur [50] wird basierend auf quantenchemischen Rechnungen postuliert, daß das erwähnte Hydroxylradikal aus der homolytischen Spaltung der Sauerstoffbindung des Hydroperoxo-Liganden in Zwischenstufe **B** stammt. Dieses wird innerhalb des Lösungsmittelkäfigs um das reaktive Zentrum stabilisiert und soll daher eine Lebensdauer besitzen, die ausreicht, um das Radikal später mit Zwischenstufe **C** reagieren lassen zu können. Radikalpaare des Typs $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}, \cdot\text{OH}\}$, die durch einen Solvenskäfig

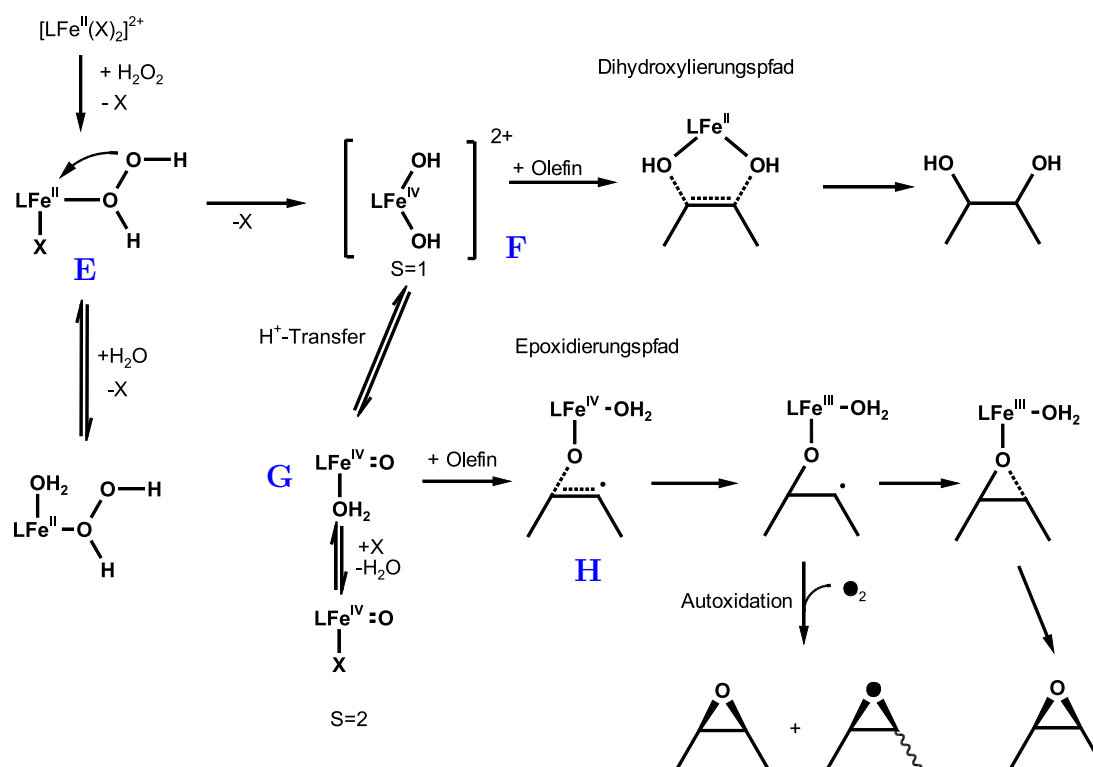


Abbildung 2.5: Mechanismus der katalytischen Oxidation von Olefinen mit dem Eisenkomplex des vierzähligen Liganden L, der auf der Basis von Ausbeuteuntersuchungen mit Cycloocten und DFT-Rechnungen mit Ethen als Modellsubstrat aufgestellt wurde. Der Einbau isotenmarkierten Sauerstoffs im Autoxidationspfad ist durch Einfärbung des Sauerstoffs angedeutet. Nach Literatur [27, 52, 53]

stabilisiert werden, wurden bereits für andere Katalysatorsysteme vorgeschlagen (vgl. z.B. [51]).

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität werden die Hydroxylradikale ohne eine solche Stabilisierung schnell abgefangen, z.B. indem sie mit dem Lösungsmittel (Acetonitril) reagieren. Kinetische Untersuchung in der Gasphase [54] zeigen, daß Acetonitril leicht mit OH-Radikalen reagiert. Es ist demnach in Bezug auf Reaktionen, an denen Radikale beteiligt sind, kein inertes Lösungsmittel. Daraus läßt sich schließen, daß die Radikale außerhalb des oben erwähnten Lösungsmittelkäfigs in unmittelbarer Nähe zum Metallzentrum kaum überlebensfähig sein dürften.

Der Komplex $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ katalysiert die Olefin-Oxidation nach

einem grundlegend anderen Mechanismus, was sich in einem deutlich anderem Reaktionsverhalten sowie anderen Produktverteilungen als bei L° äußert. Dies liegt daran, daß der Ligand L nur vier Koordinationsstellen des Eisens belegt. Es stehen also für die Bindung von Koliganden zwei *syn*-ständige Koordinationsstellen zur Verfügung, was zur Bildung anderer Intermediate als bei fünffachkoordiniertem Eisen führt.

Der Mechanismus, wie er in [Abbildung 2.5](#) dargestellt ist, startet ebenfalls mit der Addition eines H_2O_2 -Moleküls an das Eisen, wobei der Hydroperoxokomplex **E** gebildet wird. Dieser hat an der zweiten Koordinationsstelle noch ein Lösungsmittel-Molekül gebunden, das mit im Ansatz vorhandenem Wasser und weiteren potentiellen Liganden ausgetauscht werden kann.

Im nächsten Schritt dissoziiert vermutlich das Lösungsmittelmolekül, und es bildet sich ein Übergangszustand, in dem das Wasserstoffperoxid η^2 -koordiniert ist. Das Eisenzentrum wird dabei zum Fe^{IV} oxidiert. Durch homolytische Spaltung der O–O-Bindung des H_2O_2 bildet sich anschließend der Dihydroxokomplex **F**. Dieser kann entweder durch Bindung an ein Olefinmolekül in den Dihydroxylierungspfad eintreten, der letztendlich zur Bildung eines Dialkohols führt. Durch H^+ -Transfer kann **F** alternativ eine Umlagerung zum Fe^{IV} -Oxo-Hydroxokomplex eingehen. Dieser *high spin*-Komplex kann theoretisch seinen Aqualiganden mit dem Lösungsmittel austauschen. Im Experiment wird bei Zugabe von $H_2^{18}O$ eine geringe Menge ^{18}O in den Dialkohol eingebaut, aber keines in das Epoxid.

Der Oxoeisen(IV)-Komplex bindet analog dem Mechanismus mit $\{(L^\circ)Fe^{II}\}$ an ein Olefin-Molekül, das über den Epoxidierungspfad zum Oxiran oxidiert wird. Auch hier stammt ein Teil des Produktes über eine Autoxidationsreaktion ausgehend vom kohlenstoffzentrierten Radikal **H** aus dem Luft-Sauerstoff. Dies führt, verglichen mit den Experimenten unter Inertgasatmosphäre, zu erhöhten Epoxidausbeuten an Luft sowie zum Einbau von ^{18}O aus $^{18}O_2$ in Markierungsexperimenten. Diese zeigen, daß der Epoxid-Sauerstoff ungefähr zu gleichen Teilen aus O_2 und H_2O_2 stammt.

Die Diol-Ausbeute bleibt bei Sauerstoffausschluß konstant; es wird also im Dihydroxylierungspfad kein O_2 eingebaut. Dies belegt, daß Dihydroxylierungs- und Epoxidierungspfad, wie im Mechanismus gezeigt, beim Liganden L stark voneinander getrennt sind. Insbesondere gehen die Reaktionspfade, anders als bei $[(L^\circ)Fe(MeCN)](BF_4)_2$, nicht von einem gemeinsamen Radikal-Intermediat aus. Im Fall des fünfzähligen Liganden fängt der Disauerstoff 85% des Radikal-Intermediats **C** unter Bildung von Epoxid ab. Der Sauerstoff des Epoxids stammt dann zu 85% aus dem O_2 und zu 15% aus dem

H_2O_2 , der Pfad (a) in [Abbildung 2.4](#) wird also durch den Disauerstoff unterdrückt. Eine Dihydroxylierungs-Reaktion kann nicht mehr beobachtet werden.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen und quantenchemischer Rechnungen [27, 50] lassen sich zusammenfassend die folgenden Kernthesen aufstellen:

- Mit den fünffach-koordinierten Komplexen wird der eingesetzte Fe^{II} -Komplex durch das eingesetzte H_2O_2 über eine $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}$ -Spezies als Zwischenschritt bis zur Oxidationsstufe +IV oxidiert.
- Im Falle des vierzähligen Liganden L bildet sich durch homolytische Spaltung der O–O-Bindung des H_2O_2 ein Fe^{IV} -Dihydroxokomplex, der das Olefin zum Dialkohol oxidiert.
- Bei den Komplexen des tetradentaten Liganden werden keine $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}$ -Spezies beobachtet, weil die homolytische O–O-Spaltung hier direkt zum Fe^{IV} -Hydroperoxo-Komplex führt.
- Bei beiden Liganden fungiert $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ als Sauerstoffüberträger bei der Bildung des Oxirans.
- Die Beteiligung eines konzertierten Mechanismus, bei dem die Oxogruppe die Doppelbindung angreift und das Epoxid analog der in der organischen Chemie bekannten elektrophilen Additionsreaktion vorgebildet ist, kann auf der Grundlage der experimentellen Daten nicht ausgeschlossen werden, erweist sich aber in den DFT-Rechnungen als nicht begünstigt.

3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Bei den in [Abschnitt 2.2](#) beschriebenen Mechanismen bleibt noch eine Reihe wichtiger Fragen offen.

Einige Zwischenstufen, insbesondere die Radikale **H** und **C** (siehe [Abschnitt 2.2](#)), sind bisher nur durch indirekte Hinweise bekannt. Mittels Spin Trapping sollte versucht werden, diese und weitere an den Katalyse-Mechanismen beteiligten Radikale nachzuweisen. Die katalytische Oxidation unsymmetrischer Substrate wie *cis*-2-Hepten sollte über die Selektivität der Oxidation weitere Hinweise auf die Natur beteiligter Radikale geben.

Durch die Wahl geeigneter Oxidationsmittel ist es möglich, gezielt bestimmte Intermediate zu erzeugen, um sie weiter zu charakterisieren. Dies sollte insbesondere mit den Oxidationsmitteln Ph-I=O, mCPBA und TBHP erfolgen. Mittels dieser Reaktionen sollten weitere Informationen gesammelt werden, um das Gesamtbild des Systems abzurunden. Insbesondere liegen zu Schlüssel-Intermediaten bisher nur spektroskopische Untersuchungen in begrenztem Umfang vor: Mit Ausnahme einer durch Oxidation mit TBHP erzeugten Fe^{III}-Verbindung [53] konnten bisher keine höher oxidierten Eisen-Bispidinkomplexe spektroskopisch nachgewiesen werden. Insbesondere gilt dies auch für {Fe^{IV}=O} als Schlüssel-Intermediat der untersuchten Katalyse-Systeme.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher versucht werden, mittels spektroskopischer Methoden weitere Informationen über den Verlauf des katalytischen Zyklus zu gewinnen. Insbesondere ESI-Massenspektroskopie und ESR-Spektroskopie sollten konkretere Aussagen über die Natur der auftretenden Spezies ermöglichen. Die hier gewonnenen Kenntnisse sollten mittels zeitabhängiger UV-Vis-Spektroskopie unter vergleichbaren Bedingungen vertieft werden. Weiterhin sollte durch Variation des Liganden versucht werden, den Spinzustand des koordinierten Eisens zu verändern und damit gewisse Zwischenstufen zu bevorzugen, die die Produktverteilung beeinflussen müssten.

4 Untersuchung reaktiver Intermediate

4.1 ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die ESR-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode, mit der Informationen über die Natur der chemischen Umgebung von Atomen und Ionen mit ungepaarten Elektronen gewonnen werden können. Da sowohl die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Eisenkomplexe als auch die in den Mechanismen postulierten Radikale ungepaarte Elektronen aufweisen, werden im folgenden die Katalysatorsysteme mit dieser Methode untersucht.

4.1.1 Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit verschiedenen Oxidationsmitteln

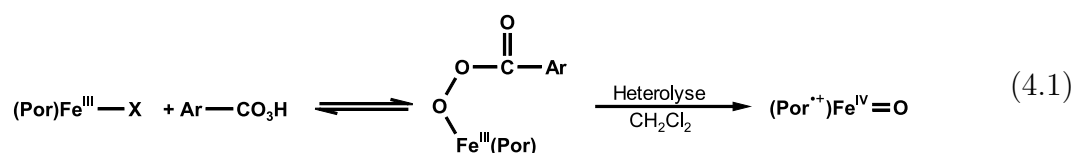
In der katalytischen Oxidation von Olefinen, wie sie in [Abschnitt 2.2](#) beschrieben wird, dient Wasserstoffperoxid als Katalysator. Dies führt dazu, daß in der Reaktionslösung alle möglichen Intermediate parallel vorliegen. Im folgenden wurden daher die Oxidationsmittel mCPBA, TBHP und $PhI(OAc)_2$ verwendet, um die beteiligten Spezies gezielt zu erzeugen.

In [Abbildung 4.1](#) auf Seite 25 ist das ESR-Spektrum der Reaktion einer 1 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in CH_2Cl_2 mit 10 Äquivalenten mCPBA abgebildet. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung gestartet und kurz nach der Mischung in flüssigem N_2 eingefroren. Das Spektrum wurde anschließend bei 130 K und 9,930 GHz gemessen. Es entsteht ein scharfes Singulett bei $g = 2,0096$ mit zwei Satellitenpeaks, wie es für ein Sauerstoffradikal erwartet wird. Der Satellitenpeak rechts des Hauptsignals wird, wie in der Ausschnittsvergrößerung dieses Bereichs zu erkennen ist, durch den rhombischen Peak mit $g = 1,97$ überlagert, der zu einer *low spin*-Eisen(III)-Verbindung gehört.

Hieraus ergibt sich die Asymmetrie des Signals rechts des Hauptpeaks. In der unteren Graphik in [Abbildung 4.1](#) ist das ESR-Spektrum der selben Probe abgebildet, nachdem sie einige Minuten auf Raumtemperatur erwärmt worden ist. Man sieht deutlich, daß das Signal der *hs*-Fe^{III}-Verbindung an Intensität gewinnt. Die beiden herausvergrößerten Signale im Bereich um den Peak bei 2,0096 sind im unteren Spektrum verschwunden, es verbleibt lediglich das scharfe Singulett-Signal mit zwei symmetrischen Satelliten-Peaks.

In der Literatur ist die Oxidation des sterisch stark gehinderten porphyrin-ähnlichen Komplexes (TTPPP)Fe^{III}(OH) mit mCPBA beschrieben [[18](#), [55](#)]. Dabei bildet sich ein Acylperoxo-Eisen(III)-Porphyrin-Komplex, bei dem mCPBA über ihre Hydroperoxogruppe η^1 -koordiniert ist. Der Komplex ist so stabil, daß er bei Raumtemperatur charakterisiert werden konnte [[55](#)].

Insgesamt folgt die Reaktion der folgenden Gleichung (modifiziert nach [[18](#), [56](#)]):



Die Reaktion ähnelt stark der Bildung von Alkylperoxokomplexen mit TBHP, die in [Abschnitt 4.2.3](#) beschrieben wird: Hier wird ein *low spin*-Alkylperoxoeisen(III)-Komplexes mit $g = 2,0096$ gebildet, der zu einer *high spin*-Eisen(III)-Verbindung mit $g = 4,29$ zerfällt. Es läßt sich also schlußfolgern, daß auch bei dem hier untersuchten Komplex [(L)Fe(H₂O)](OTf)₂ ein Acylperoxo-Eisen(III)-Komplex gebildet wird. Sein g -Wert von 1,974 deutet darauf hin, daß es sich um eine rhombische *low spin*-Fe^{III}-Verbindung handelt. Diese Spezies zerfällt dann in einer nachgelagerten Reaktion zu einem *high spin*-Fe^{III}-Komplex, dessen ESR-Signal bei $g = 4,29$ detektiert wird. Über die Bildung einer Oxoeisen(IV)-Spezies lassen sich auf der Grundlage des ESR-Spektrums keine Aussagen machen. Möglicherweise zerfällt die *low spin*-Verbindung analog dem in [[56](#)] ebenfalls erwähnten alternativen Pfad einer Homolyse unter direkter Bildung einer Fe^{III}-Spezies.

Die Lösung wurde anschließend aufgetaut, einige Zeit auf RT gehalten und nochmals eingefroren und gemessen. Wie man im unteren Spektrum in [Abbildung 4.1](#) sieht, bleibt das Singulett weiterhin erhalten, das Schwache Signal bei $g = 1,97$ verschwindet hingegen. Ein Peak im tieferen Feld bei $g = 4,29$, der einer *hs*-Fe^{III}-Verbindung zugeordnet werden kann [[53](#)], gewinnt an Intensität.

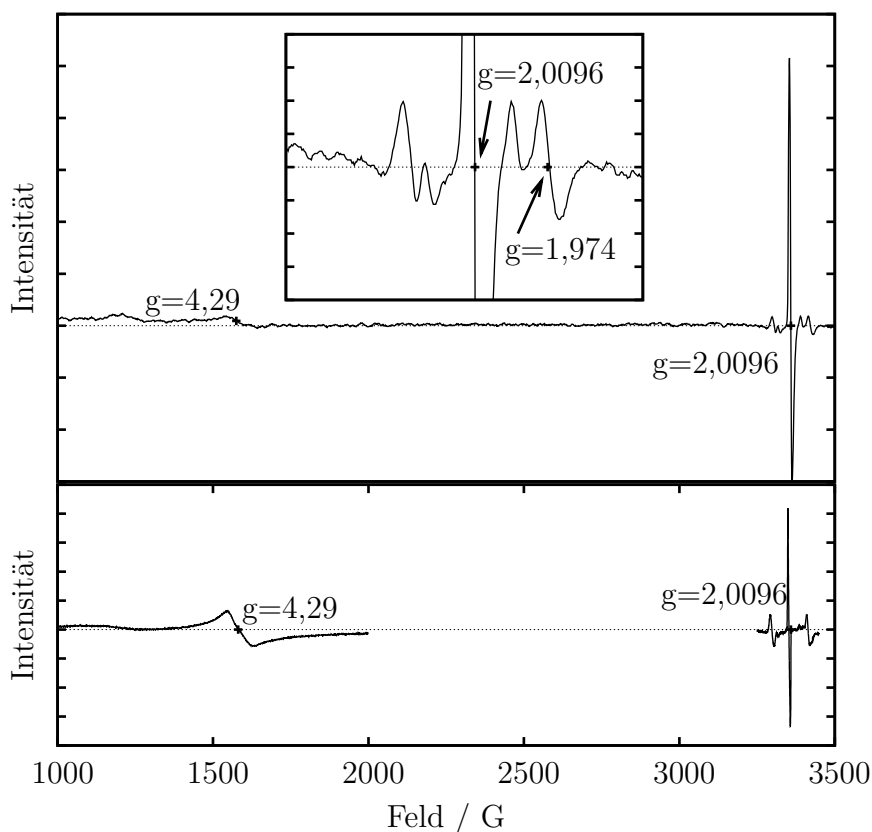


Abbildung 4.1: ESR-Spektren der Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit mCPBA im Verhältnis 1:10 in Methylenchlorid, gemessen bei 130 K. Das obere Spektrum wurde kurz nach dem Start der Reaktion gemessen. Die Einschub-Grafik zeigt eine Vergrößerung des Peaks bei $g = 2,0096$. Für das untere Spektrum wurde die Probe einige Minuten auf RT erwärmt und erneut eingefroren und gemessen.

Interessant ist das Vorliegen des scharfen Singulettts mit $g = 2,0096$. Auf der Basis von g -Faktor und Signalform kann es einem Hydroxylradikal zugeordnet werden. Da diese jedoch kurzlebig sind und mit ihrer Umgebung reagieren, ist zu vermuten, daß es in diesem Fall analog der Situation bei den fünfzähligen Liganden (s. [Abschnitt 2.2](#)) in der Koordinationssphäre des Komplexes stabilisiert wird [26].

In den unter den gleichen Bedingungen gemessenen Spektren mit $PhI(OAc)_2$ und H_2O_2 (siehe [Abbildung 4.2](#)) fehlen die deutlichen Peaks im *low spin*-Eisen-Bereich. Bei der Reaktion mit $PhI(OAc)_2$ ist der *high spin*-Eisen(III)-Peak bei $g = 4,3$ stark ausgeprägt; mit H_2O_2 ist hier nur ein Peak geringer Intensität zu sehen. Der Ansatz

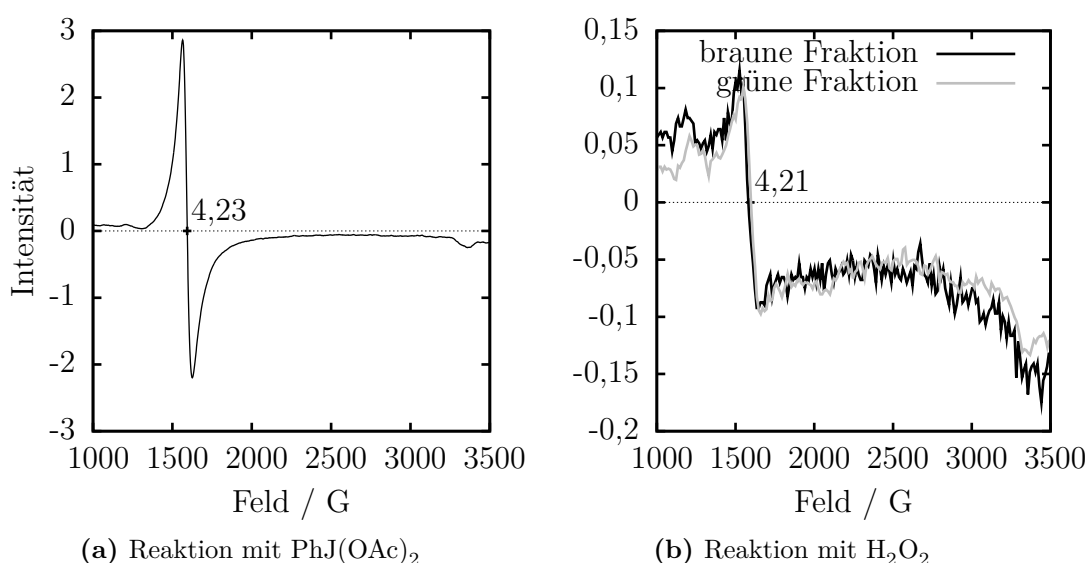


Abbildung 4.2: ESR-Spektren der Reaktionen von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ mit H_2O_2 und $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ in CH_2Cl_2 . Das Konzentrationsverhältnis $\{\text{Fe}\}:\text{Oxidationsmittel}$ ist jeweils 1:10 bei einer Konzentration des Eisenkomplexes von 1 mM. Die Spektren wurden bei 130 K und 9,434 GHz (a) bzw. 9,400 GHz (b) gemessen.

mit H_2O_2 färbte sich nach Zugabe des Oxidationsmittels grün und fing dann an, sich von unten nach oben braun zu verfärben. Die ESR-Spektren beider Fraktionen finden sich in [Abbildung 4.2](#) (b). Trotz dieses deutlichen Unterschieds in der Färbung geben beide Fraktionen identische ESR-Spektren. Außerdem haben die Signale insgesamt nur eine schwache Intensität. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich, daß die ESR-aktiven Intermediate bei der Reaktion mit H_2O_2 deutlich reaktiver und kurzlebiger sind als mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ und deshalb nur in geringer Fließgleichgewichts-Konzentration vorliegen.

In [Abbildung 4.3](#) sind zum Vergleich die ESR-Spektren einer 2 mM Lösung von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril nach der Reaktion mit jeweils 10 Äquivalenten der Ein-Sauerstoff-Donoren TBHP und mCPBA abgebildet. Sie zeigen jeweils den bereits bekannten Peak bei $g = 4,29$. Es sind jedoch keine *low spin*-Eisenverbindungen nachzuweisen.

Dies ändert sich im Falle des TBHP, wenn unter drastischeren Bedingungen gearbeitet wird. Für die Spektren in [Abbildung 4.4](#) wurden 0,1 ml einer 2 mM Lösung von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril mit 0,1 ml unverdünnter wäßriger TBHP-Lösung (7,3 M) umgesetzt. Die Endkonzentrationen betragen damit 1 mM (Eisenkomplex) und

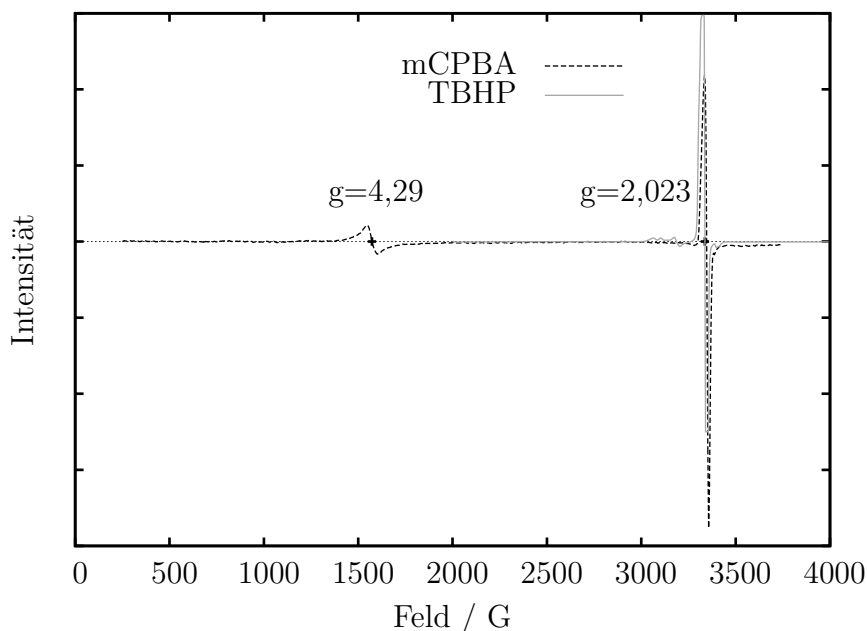


Abbildung 4.3: ESR-Spektren der Produkte der Reaktion einer 2 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril mit jeweils 10 Äquivalenten mCPBA und TBHP, gemessen bei 130 K und 9,40127 GHz.

3500 mM (TBHP). Es bilden sich dabei drei Hauptpeaks: Im Bereich höherer Feldstärken erscheint das typische rhombische Signal einer *ls*- Fe^{III} Verbindung. Bei $g = 4,30$ entsteht das schon bekannte schwache Signal einer *high spin*-Eisen(III)-Verbindung. Weiterhin findet man ein rhombisches Signal mit den g -Werten 2,196, 2,160, 2,107 und 2,069. Dieses gleicht dem ESR-Spektrum von *low spin*- $[(BPMCn)Fe^{III}(OO^tBu)(MeCN)]$ [57]: Für diesen Komplex werden g -Werte von 2,185, 1,165, 2,124 und 1,970 angegeben. Die Identität dieses Komplexes wird durch Resonanz-Raman-Spektren abgesichert, die mit denen des strukturanalogen TPA-Komplexes [57, 58] übereinstimmen. Aufgrund der Übereinstimmung der ESR-Spektren kann davon ausgegangen werden, daß auch die hier erzeugte Spezies ein *low spin*- Fe^{III} -Alkylperoxokomplex ist.

Das ESR-Signal dieser Spezies wird von einem Singulett mit $g = 2,010$ überlagert, das dem weiter oben beschriebenen Signal entspricht (siehe auch [Abbildung 4.3](#)). Dieses wird entsprechend der dortigen Argumentation ebenfalls einem Hydroxylradikal zugeordnet.

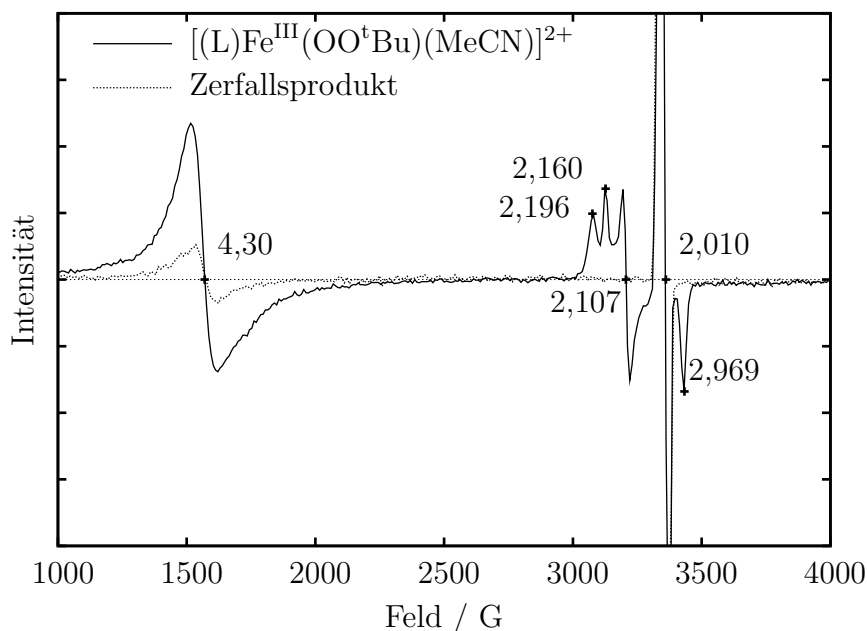


Abbildung 4.4: ESR-Spektren des Komplexes $[(L)Fe^{III}(OO^tBu)(MeCN)]^{2+}$, der durch Reaktion von 1 mM $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril mit 3500 Äquivalenten TBHP bei RT entsteht, sowie seines Zerfallsproduktes. Die Spektren wurden bei 120K und $\nu = 9,456\text{GHz}$ gemessen.

Betrachtet man die Chemie der oben verwendeten Oxidationsmittel, sollten die ESR-Spektren aufgrund der gleichen Intermediate ähnlich aussehen. Dies wird z.B. von Lyakin et al. in [59] beschrieben: Ihre Untersuchungen an Komplexen mit den Liganden TPA und BPMEN mit den Oxidationsmitteln mCPBA, CH_3CO_3H und H_2O_2 ergeben jeweils weitgehend identische X-Band-ESR-Spektren im Bereich von 300 mT. Hieraus schließen die Autoren, daß sie das Spektrum von *low spin*-Oxoeisen(V)-Spezies des Typs $[(L)Fe^V=O(X)]^{3+}$ beobachten konnten, weil diese die einzige in den von ihnen aufgestellten Mechanismen aller untersuchten Komplexe auftretende Spezies ist.

Daß in den hier beschriebenen ESR-Messungen keine hochvalenten Eisenverbindungen detektiert werden konnten, kann mehrere Gründe haben:

- Die Konzentrationen der ESR-aktiven Spezies sind zu gering und können deshalb nicht im ESR detektiert werden. Dies kann der Fall sein, wenn die Oxoeisen(IV)-Verbindung sehr reaktiv ist, wie dies bei den Liganden L und L^o tatsächlich der Fall ist. Die Folge ist, daß die Zerfallsrate des Oxokomplexes groß und die Fließgleichgewichts-Konzentration infolge dessen klein ist.

- Die Oxoeisen(IV)-Verbindungen sind ESR-Inaktiv. Der Grund hierfür kann ein zu großes Zero-Field-Splitting sein: Auch ohne das Magnetfeld des Spektrometers ist die Entartung der für ESR relevanten Orbitale schon aufgehoben und die Energieniveaus liegen relativ weit auseinander. Infolge dessen ist mit der für die Messungen benutzten Mikrowellenstrahlung im X-Band (≈ 10 GHz) keine elektronische Anregung möglich.

4.1.2 Spin Trapping

Wie in [Abschnitt 2.2](#) bereits ausgeführt, wird aus den Ausbeutestudien auf die Beteiligung eines OH-Radikals sowie eines kohlenstoffzentrierten Radikals geschlossen. Diese Radikale konnten allerdings bislang nicht direkt nachgewiesen werden. Die Methode der Wahl wäre ihre direkte Detektierung durch ESR-Spektroskopie, was aufgrund des ungepaarten Elektrons theoretisch möglich wäre. Es ist allerdings bekannt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Radikale durch ihre Umgebung abgefangen werden, zu hoch und damit ihre steady-state-Konzentration zu niedrig ist, als daß die direkte Detektion durch ESR-Spektroskopie möglich wäre [60]. Die in [Abbildung 4.1](#) und [Abbildung 4.3](#) dargestellten Singulettts können zwar mit den Hydroxylradikalen in Verbindung gebracht werden, die Zuordnung muß aber noch durch weitere Analysen untermauert werden.

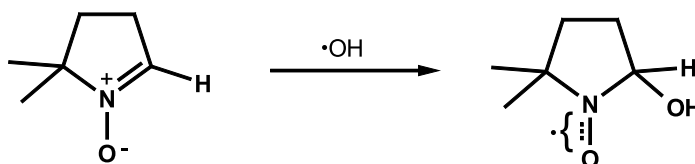


Abbildung 4.5: Abfangreaktion eines Hydroxylradikals mit DMPO

Die Alternative ist daher, das Radikal mit Hilfe geeigneter Moleküle, sogenannter Spin Traps, abzufangen und damit zu stabilisieren, um es dann mittels ESR zu untersuchen [60, 61]. Hierzu kann man zum Beispiel Nitrone benutzen, die mit Radikalen unter Bildung stabiler Nitroxylradikale reagieren. Diese Reaktion ist exemplarisch für den oft benutzten Radikalfänger 5,5-Dimethyl-1-pyrrolidin-N-oxid (DMPO) in [Abbildung 4.5](#) dargestellt: Das zu untersuchende Radikal addiert an die Doppelbindung des Pyrrolidin-Rings, wobei das ungepaarte Elektron in der N–O-Bindung „gespeichert“ und stabilisiert wird. Es steht danach für weitere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung, was insbesondere auch Abfangreaktionen mit dem Lösungsmittel betrifft.

DMPO ist ein weit verbreiteter Radikalfänger für sauerstoffzentrierte Radikale, mit denen es gut und schnell reagiert, wobei die Reaktion diffusionskontrolliert ist; die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt unter physiologischen Bedingungen $k = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [62].

Das Addukt {DMPO/·OH} ist mit einer Halbwertszeit von ungefähr 20 min bei RT relativ langlebig, siehe Literatur [62]. Hier sind auch die numerischen Parame-

ter verschiedenster DMPO-Radikal-Addukte zu finden. In [Abbildung 4.6](#) finden sich berechnete ESR-Spektren abgefangener Hydroperoxo-, Hydroxo- und Methylradikale [63]. Die beiden sauerstoffzentrierten Radikale ergeben jeweils ein Quartett, wobei das Addukt des Hydroperoxo-Radikals zusätzlich eine ausgeprägte Hyperfeinaufspaltung zeigt.

Das Muster der Hyperfeinaufspaltungen ist charakteristisch für das jeweils abgefangene Radikal, was eine leichte Identifizierung ermöglicht.

Die ESR-Spektren von DMPO-Radikal-Addukten sind also gut geeignet, um aus ihnen strukturelle Informationen über das abgefangene Radikal abzuleiten. Die g -Werte der Addukte liegen im selben Bereich wie der eines freien Elektrons ($g_e = 2,0023$).

Eine große Einschränkung ist jedoch, daß Nitrone empfindlich gegenüber nucleophilen Angriffen sind. Dadurch können sie unter bestimmten Umständen zum Nitroxid oxidiert werden, was mit dem Abfangen eines Radikals verwechselt werden kann [64].

Ein ESR-Spektrum der Umsetzung eines Bispidin-komplexes mit H_2O_2 in Gegenwart von DMPO wird in [Abbildung 4.7](#) gezeigt. Es zeigt bei $g = 4,25$ ein Signal, das – wie schon weiter oben erwähnt – auf einen $hs-Fe^{III}$ -Komplex hindeutet. Außerdem findet sich ein scharfes, intensives Singulett mit $g = 1,991$.

Das scharfe Quartett-Signal, das für das abgefangene und sauerstoffzentrierte radikalische Elektron zu erwarten wäre, ist jedoch nicht zu sehen.

Dies kann daran liegen, daß sich das OH-Radikal innerhalb eines Lösungskäfigs bildet und in der Nähe des Eisenzentrums lokalisiert bleibt. Durch sterische Abschirmung des Radikals durch den Liganden und wohl auch seine schnelle Weiterreaktion kann das DMPO-Molekül nicht in seine Nähe gelangen und das Radikal somit auch nicht abfangen werden. Diese Idee wurde schon von Anastasi et al. aufgrund von Dichtefunktional-Rechnungen entwickelt [65]. Mekmouche et al. schließen aus ihren Katalyseexperimenten ebenfalls

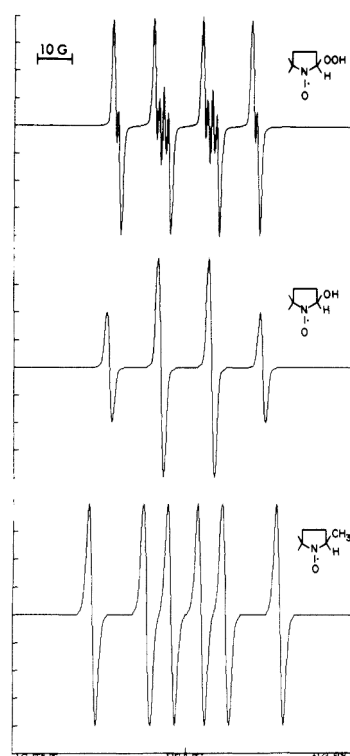


Abbildung 4.6: Berechnete ESR-Spektren von DMPO-Radikal-Addukten (entnommen aus Literatur [63])

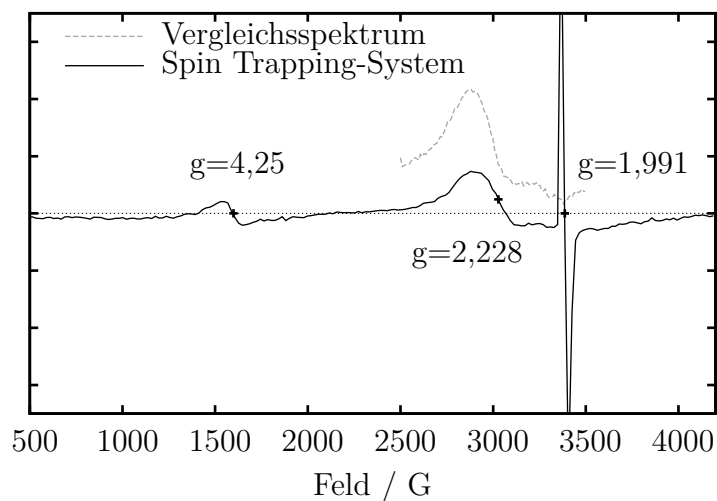


Abbildung 4.7: ESR-Spektrum eines Spin Trapping-Versuchs mit DMPO. Hierzu wurde eine 1 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit einem Äquivalent DMPO in Acetonitril vorgelegt mit 100 Äq Cycloocten sowie 10 Äq H_2O_2 umgesetzt. Die Reaktion wurde bei RT an Luft durchgeführt, die ESR-Messung erfolgte bei 130 K und 9,448 GHz.

auf die Beteiligung eines durch das Lösungsmittel käfigartig eingeschlossenen Radikal-Paars vom Typ $\{Fe^{IV}=O, \cdot OH\}$ [51]. Eine weitere Möglichkeit wäre auch hier, daß die Konzentration der Radikale zu gering ist, um sie mit der verwendeten Methode nachzuweisen.

Ein weiteres Hindernis ist, daß DMPO als Ligand an die Eisenkomplexe koordinieren kann. Dies würde zu einer Deaktivierung des Komplexes führen. Tatsächlich gibt es hierauf Hinweise: Zugabe von 22 μ l (0,2 mmol) DMPO zu 1 ml einer 2,1 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril (entsprechend ca. 100 Äquivalenten DMPO) führt zu einer intensiveren Gelbfärbung der Lösung. [Abbildung 8.1](#) im Anhang auf Seite 130 zeigt das dazugehörige UV-Vis-Spektrum, aufgenommen bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$: Es bildet sich eine intensive Bande bei 390 nm ($\epsilon \approx 130\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ bei geschätzter 100%iger Umsetzung des Eisenkomplexes aufgrund des hohen DMPO-Überschusses), die auf die Bildung eines $\{(L)Fe\text{-DMPO}\}$ -Komplexes hindeutet.

4.2 UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen an $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$

4.2.1 Einleitung

Spektroskopische Untersuchungen von Oxoeisen(IV)-Komplexen mit Bispidin-Liganden wurden zuerst von Bukowski durchgeführt [30]: Bei $[(L^u)Fe^{II}(MeCN)](BF_4)_2$ führt die Zugabe von 10 Äquivalenten H_2O_2 zu einer violetten Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 561$ nm, das analog der Situation bei $[(N4Py)Fe^{III}(OOH)]^{2+}$ dem LMCT-Übergang von der Hydroperoxogruppe zugeordnet wird. Das ESR-Spektrum dieser Hydroperoxoverbindung zeigt Linien bei g-Werten von 2,18, 2,12 und 1,95, die bei Deprotonierung durch eine Linie bei $g = 5,9$ ersetzt werden. Dies wird mit der Umsetzung der Hydroperoxo-Eisen(III)-Verbindung (*ls*) zu einem Peroxo-Eisen(III)-Komplex (*hs*) mit einem η^2 -gebundenen Peroxoliganden erklärt.

Eine systematische Untersuchung der Oxidation von Eisen-Bispidonkomplexen mit den Liganden L, L^o und L^u und H_2O_2 als Oxidationsmittel bei Temperaturen zwischen 10°C und 35°C wurde von Brem [68] mittels einer stopped-flow-Apparatur durchgeführt. Hierbei konnten Bildungs- und Zerfallskinetiken für den intermediär auftretenden $[(L^u)Fe^{IV}=O]^{2+}$ -Komplex bestimmt werden. Hierzu wurde seine Absorptionsbande bei $\lambda = 721$ nm untersucht. Bautz et al. [67] geben auf der Grundlage von Mößbauer- und UV-Vis-Spektren für diese Oxoeisen(IV)-Verbindung einen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 400 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ an.

Eine Übersicht über die spektroskopischen Eigenschaften einiger literaturbekannter Oxoeisen(IV)-Komplexe ist in [Tabelle 4.1](#) gegeben. Hierbei fällt auf, daß die Banden

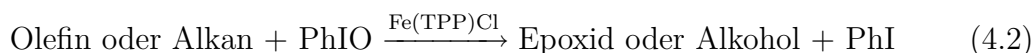
Tabelle 4.1: Spektroskopische Parameter ausgewählter *low spin* Oxoeisen(IV)-Verbindungen

Verbindung	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Literatur
$[(TMC)Fe^{IV}(O)(NCCH_3)]^{2+}$	820	400	[34]
$[(TPA)Fe^{IV}(O)(NCCH_3)]^{2+}$	724	300	[66]
$[(N4Py)Fe^{IV}(O)(NCCH_3)]^{2+}$	695	400	[36]
$[(BPMC)Fe^{IV}(O)(NCCH_3)]^{2+}$	753	280	[57]
$[(L^u)Fe^{IV}(O)]^{2+}$	715	400	[67]

der strukturell ähnlichen Komplexe mit den Liganden TPA, BPMEN, N4Py und L^u– bei allen Komplexen ist ein Stickstoffdonor *trans* zum Oxo-Liganden koordiniert – im Wellenlängenbereich um 720 nm liegen. Die Komplexe mit dem makrozyklischen Liganden TMC ($\lambda_{\max} = 820$ nm) und dem pentadentaten N4Py ($\lambda_{\max} = 693$ nm) weichen deutlich hiervon ab.

Zur genaueren Untersuchung von potentiellen Oxo-Spezies werden Sauerstoffquellen benötigt, die selektiv nur ein einzelnes Sauerstoffatom übertragen. Geeignete Kandidaten sind hierfür Persäuren wie mCPBA und Alkylhydroperoxide wie TBHP.

Ein weiteres klassisches Oxidationsmittel, das zuerst von Groves et al. zur katalytischen Oxidation von Alkanen und Olefinen eingesetzt wurde, ist Iodosobenzol [69]:



Die Oxidation mit PhIO ähnelt mechanistisch dem „shunt pathway“ der Cytochrom-P450-Enzyme [15], bei dem aus der Ausgangs-*hs*-Fe^{III}-Verbindung direkt durch ein starkes Oxidationsmittel wie Periodat der hochvalente Fe^{IV}=O-Komplex gebildet wird, statt dem sonst im Metabolismus üblichen längeren Reaktionspfad über verschiedene Fe^{II}- und Fe^{III}-Zwischenstufen verlaufenden Reaktionspfad zu folgen.

PhIO eignet sich für UV-spektroskopische Untersuchungen allerdings nicht direkt, weil es in den gängigen Lösungsmitteln nicht löslich ist und außerdem den Nachteil hat, daß es thermisch zu PhI und PhIO₂ disproportioniert. Alternativ ist es aber möglich, die normalerweise zur Synthese von PhIO benutzte Vorstufe Iodbenzoldiacetat zu verwenden, die ähnliche Oxidations-Eigenschaften hat. PhI(OAc)₂ wurde zum Beispiel verwendet, um einen Fe^{III}-Porphyrin-Komplex zum Oxo-Porphyrin-Eisen(IV)-Radikalkation [(TMP·)Fe^{IV}=O]⁺ zu oxidieren [70]. Dieses konnte als definierte Verbindung gewonnen werden und wurde weiter als Oxidationsmittel zur Untersuchung der katalytischen Oxidation von Olefinen und Alkanen eingesetzt.

4.2.2 Das UV-Vis-Spektrum von [(L)Fe(H₂O)](OTf)₂

Wie schon weiter oben erwähnt, befinden sich die untersuchten Eisen-Bispidonkomplexe an der Grenze zum Spin-Crossover. Dies spiegelt sich im UV-Vis-Spektrum des Komplexes wider, das in [Abbildung 4.8](#) dargestellt ist: Beim Abkühlen einer Lösung des

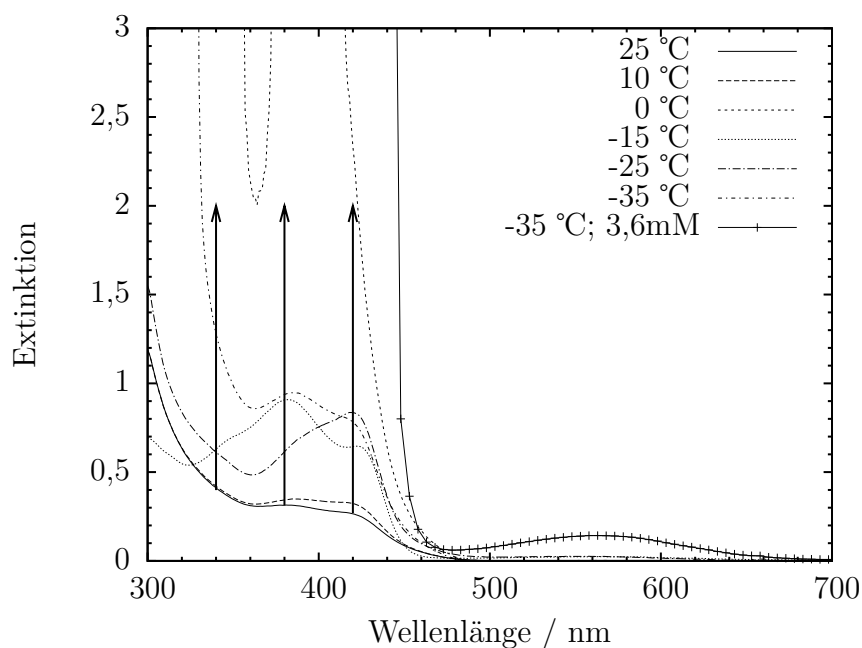


Abbildung 4.8: UV-Vis-Spektrum einer 0,5 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril beim Abkühlen von 25 °C auf -35 °C sowie das Spektrum einer 1,6 mM Lösung des Komplexes bei -35 °C

Komplexes $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril von 25 °C auf -35 °C kommt es zu einer Verstärkung der CT-Banden im Bereich von 300-450 nm. Die bei RT in diesem Bereich befindliche Schulter löst sich beim Abkühlen in drei Banden bei $\lambda = 340$ nm, 380 nm und 420 nm auf. Die erste Bande wird einem LMCT-Übergang der Pyridin-Donoren zugeordnet; die Absorption mit $\lambda = 420$ nm ist ein d-d-Übergang des Zentralatoms. Gleichzeitig entsteht eine zusätzliche Absorptionsbande bei 563 nm, die aber erst bei größeren Konzentrationen nennenswerte Intensität erreicht. (Zur Verdeutlichung ist in [Abbildung 4.8](#) das Spektrum einer 1,6 mM Komplexlösung bei -35 °C mit eingetragen.)

4.2.3 Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid

Mit TBHP als Oxidationsmittel wurde (abgesehen von den Charge Transfer-Banden) bis $\lambda = 400$ nm lediglich ein Absorptionsmaximum bei 589 nm beobachtet; eine *low spin*- Fe^{IV} -Bande konnte nicht detektiert werden. Eine solche wäre nach den Daten in [Tabelle 4.1](#) bei 715 nm zu erwarten. Unter den für die Messung der Spektren in [Abbildung 4.9](#) benutzten Konditionen ($c([(L)Fe(H_2O)](OTf)_2) = 1$ mM, $c(TBHP) =$

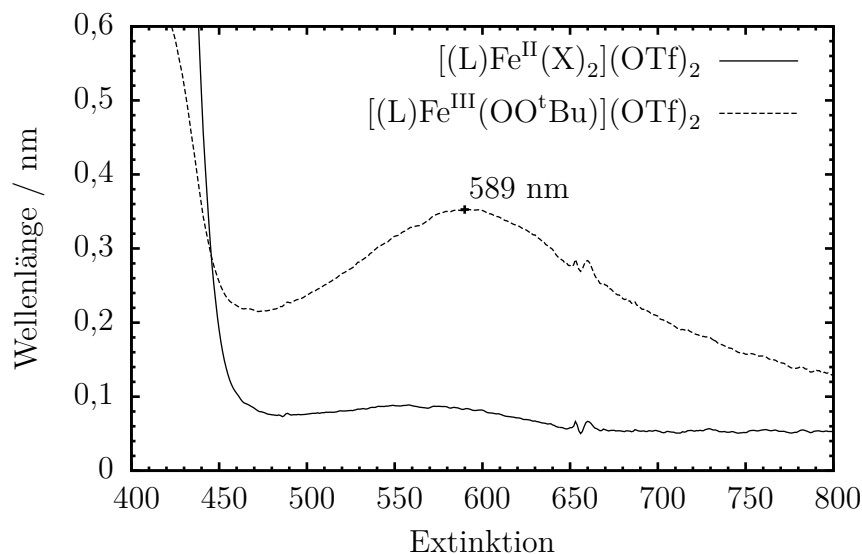


Abbildung 4.9: Bildung eines Alkylperoxo-Komplexes bei der Oxidation einer 1 mM $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ -Lösung in Acetonitril mit 20 Äquivalenten TBHP bei -35 °C

20 mM, $T = -35\text{ °C}$, kein Substrat) erreicht die Bande ihr Maximum nach 10 min und verschwindet binnen 20 min. Durch den Vergleich mit der Literatur [32] kann die Bande bei 589 nm einer Fe^{III} -Alkylperoxo-Spezies zugeordnet werden. Sie entsteht durch die Oxidation des Fe^{II} -Komplexes mit zwei Äquivalenten TBHP (Gleichung 4.3):

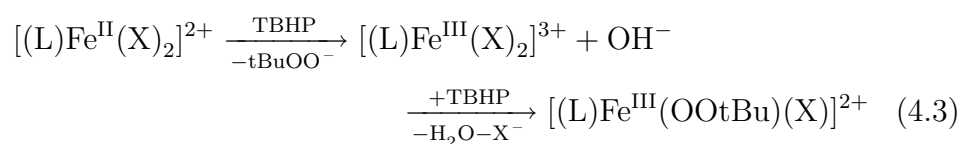
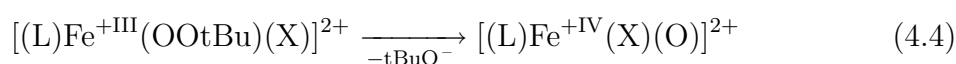


Tabelle 4.2: Beobachtete Absorptionsbanden bei der Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit den angegebenen Oxidationsmitteln bei -35 °C in Acetonitril (ohne CT-Banden)

Oxidationsmittel	Beobachtete Banden	
	$(\lambda_{max} / [nm])$	
mCPBA	625	768
TBHP	610	768
PhI(OAc) ₂	483	715
H ₂ O ₂	563	910

Der hierbei gebildete Fe^{III} -Alkylperoxo-Komplex enthält einen η^1 -gebundene Alkylperoxo-Liganden, dessen CT-Übergang zu einer typischen Absorption im Allgemeinen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen $\lambda = 500 - 600$ nm führt [32]. Die molaren Extinktionskoeffizienten dieser Alkylperoxo-Banden werden mit $\varepsilon = 1000 - 2000 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ angegeben. Überträgt man diesen Literaturwert auf das hier untersuchte System, ergibt sich für $[(L)Fe^{III}(OOtBu)(X)]^{2+}$ über das Lambert-Beersche Gesetz $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$ (mit der Extinktion E, der Konzentration der Spezies c und der Schichtdicke d, die in diesem Versuch 1cm betrug) eine maximale Konzentration von 0,17 mM – 0,35 mM entsprechend einer Ausbeute von 17–35%.

Die Alkylperoxo-Spezies zerfällt wahrscheinlich analog zu dem von Kaizer et al. [71] beschriebenen Komplex $[(TPA)Fe^{III}(OOtBu)(MeCN)]^{2+}$ durch homolytische Spaltung der O–O-Bindung des Alkylperoxo-Liganden, wobei sich ein Oxoeisen(IV)-Komplex bildet:



Dieser Folgereaktion wird im UV-Vis-Spektrum als Verschwinden der Alkylperoxo-Bande beobachtet. Eine Bande im Bereich von $\lambda = 700 - 750$ nm, die dem Oxoeisen(IV)-Komplex zuzuordnen wäre, wurde jedoch weder in der vorliegenden Arbeit noch durch Bautz et al. [53] nachgewiesen.

4.2.4 Umsetzung mit Iodbenzoldiacetat

Die Oxidation von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit Iodbenzoldiacetat führt zum Entstehen einer Bande bei 765 nm, die in [Abbildung 4.10](#) abgebildet ist. Sie wurde bei der Oxidation einer 2 mM Eisenkomplexlösung mit 6,6 mM Iodbenzoldiacetat (die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Endkonzentrationen nach Mischung des Ansatzes; das Konzentrationsverhältnis von Komplex zu Oxidationsmittel beträgt somit 1:3,3) bei -35 °C am Extinktionsmaximum aufgenommen. [Abbildung 4.10b](#) zeigt den zeitlichen Verlauf der Bande unter diesen Bedingungen. Der Vergleich mit [Tabelle 4.1](#) bestätigt, daß es sich hierbei um das Spektrum einer $Fe^{IV}=\text{O}$ -Spezies handelt. Ihre Bildung ist, wie schon in [Abschnitt 4.2.1](#) beschrieben wurde, Hauptmerkmal der Oxidation mit Iodosobenzol als Ein-Sauerstoff-Donor.

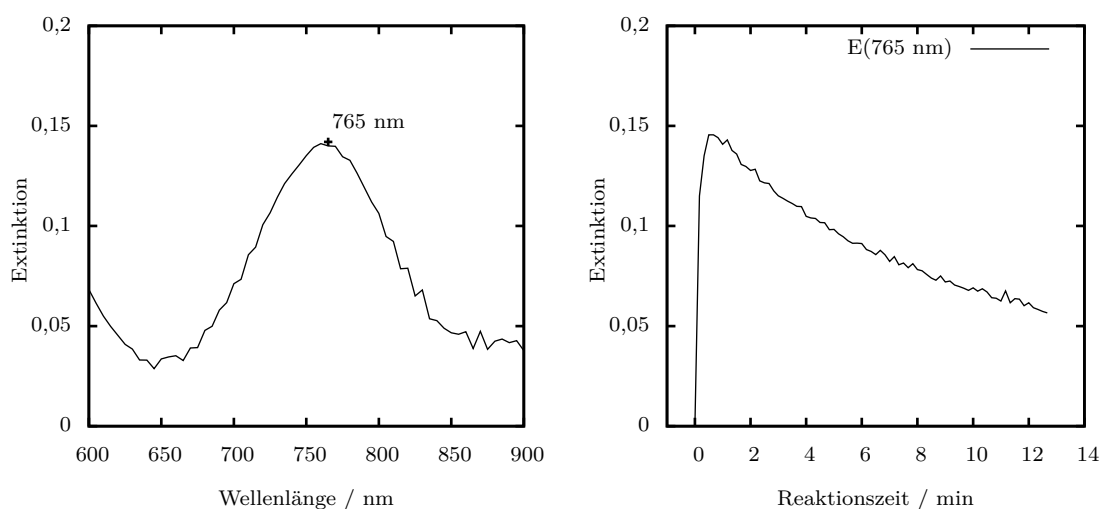


Abbildung 4.10: UV-Vis-Spektren der Reaktion einer 2 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril mit 3,3 Äquivalenten $PhI(OAc)_2$ bei $-35^\circ C$ an Luft. $^\circ C$

Unter der Annahme, daß der Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 400 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ beträgt [67], läßt sich $E_{\text{max}} = 0,15$ und $c(\text{Komplex}) = 2 \text{ mM}$ die Ausbeute der Fe^{IV} -Bildung mit ungefähr 20% abschätzen.

Bildung und Zerfall der Spezies erfolgen unter diesen Bedingungen recht schnell. Das Maximum der Extinktion wird nach ca. 42 s erreicht, die Intensität verringert sich danach innerhalb von 10 min auf $\frac{1}{3}$ ihres Maximalwertes. Die Extrapolation der Kurve läßt naturgemäß einen Zerfall auf 0 erwarten, wenn das gesamte Oxidationsmittel verbraucht ist.

4.2.5 Zeitabhängige UV-Vis-Spektroskopie

4.2.5.1 Einleitung

Die Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit den Oxidationsmitteln mCPBA, TBHP, $PhI(OAc)_2$ und H_2O_2 wird im folgenden unter Verwendung zeitabhängiger UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Reaktion folgt dabei je nach Oxidationsmittel unterschiedlichen Reaktionspfaden, die sich in den Spektren widerspiegeln sollten. Die Verbindung $PhI(OAc)_2$ [72] ist ein Ein-Sauerstoff-Überträger, die den Eisenkomplex direkt zum Oxoeisen(IV)-Intermediat oxidiert. TBHP als Vertreter der Stoffgruppe der Alkylhydroperoxide ergibt zunächst einen Fe^{III} -Alkylperoxo-Komplex, der unter Bildung der Oxoeisen(IV)-Spezies zerfällt. Die Reaktionsgleichung hierzu ist in Gleichung 4.3 (siehe Abschnitt 4.2.3) angegeben. Nach einem analogen Mechanismus verläuft die Reaktion mit mCPBA, bei der der Oxoeisen(IV)-Komplex über ein Acylperoxo-Intermediat gebildet wird (siehe Abschnitt 4.1.1 und Literatur [61]).

Die Reaktion mit H_2O_2 ist komplexer und folgt dem in Abbildung 2.5 dargestellten Mechanismus, an dem die potentiell im UV-Vis-Bereich beobachtbaren Intermediate $[(L)Fe^{II}(\eta^1-(H_2O_2)(X))]^{2+}$ **E**, $[(L)Fe^{IV}(OH)_2]^{2+}$ **F** und $[(L)Fe^{IV}(O)(OH_2)]^{2+}$ **G** beteiligt sind. Bildung und Zerfall dieser Intermediate sollten spektroskopisch in Form von sich aufbauenden und zerfallenden Banden detektierbar sein.

Der zeitliche Verlauf der Spektren wurde mittels eines Diodenarray-UV-Vis-Spektrometers von J&M aufgezeichnet. Dieses ist in der Lage, die Intensität des Spektrums an 1024 Punkten gleichzeitig mit kurzer Messungsdauer zu messen. Es kann so der zeitliche Verlauf von Spektren erfaßt werden, wobei in festgelegten zeitliche Abständen ein Spektrum aufgenommen und abgespeichert wird. Aus den so erhaltenen Tabellen wurden einige Spektren ausgewählt und übereinandergelegt.

Mittels einer thermostatisierten externen Meßzelle konnten die Reaktionen so weit verlangsamt werden, daß sie sich gut spektroskopisch untersuchen ließen. Die Küvette wurde dabei auf die maximal mit dem verwendeten Kryostaten erreichbare Temperatur von -35 °C gekühlt. Die Konzentration der Eisenkomplexe wurde mit 3 mM gewählt, was ein guter Kompromiß zwischen relativ langsamer Reaktion, aber ausreichend intensiven Banden der entstehenden kurzlebigen Spezies ist. Es wurden jeweils 2 ml einer Lösung des Komplexes in Acetonitril verwendet, die mit weiterem MeCN versetzt wurde, so daß sich nach Zugabe von 0,1 des gelösten Oxidationsmittels ein Gesamtvolumen von 3,1 ml ergab. Die verwendeten Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid,

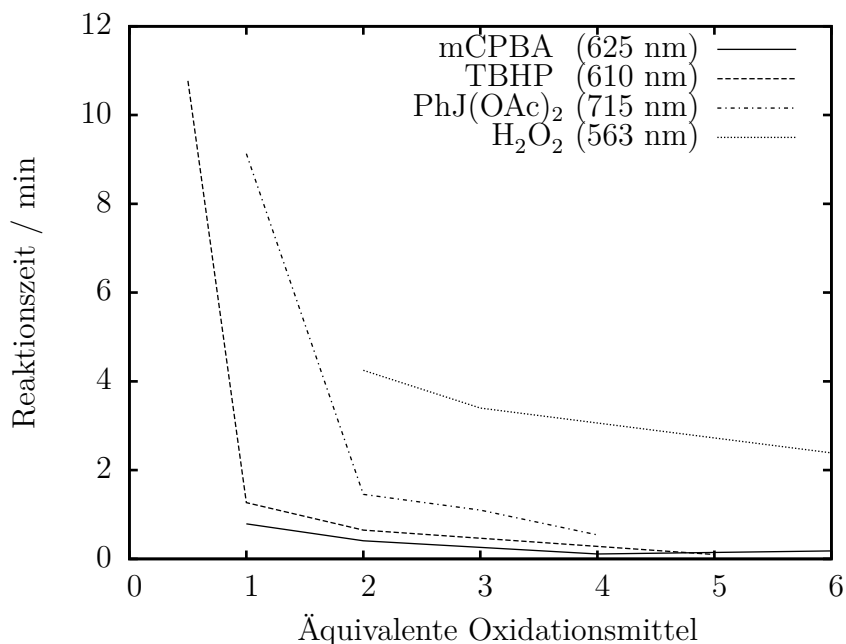


Abbildung 4.11: Benötigte Zeit bis zum Erreichen des Absorptionsmaximums bei der Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit verschiedenen Oxidationsmitteln bei der jeweils angegebenen Wellenlänge; $c([(L)Fe^{II}(X)_2]^{2+}) = 3 \text{ mM}$, Reaktionstemperatur $-35 \text{ }^\circ\text{C}$

meta-Chlorperbenzoesäure, *tert*-Butylhydroperoxid und Iodobenzoldiacetat wurden als konzentrierte Lösung in Acetonitril angesetzt und vor der Zugabe zum Eisenkomplex im Kryostaten auf die Reaktionstemperatur vorgekühlt. Während der gesamten Dauer der Messung wurde die Reaktionslösung mittels eines Magnetrührstäbchens gerührt.

4.2.5.2 Einfluß der Konzentration des Oxidationsmittels auf die Reaktionszeit

Die Reaktionszeit bis zum ersten Maximum der Banden in Abhängigkeit von den Äquivalenten Oxidationsmittel ist in [Abbildung 4.11](#) dargestellt. Da diese Zeit für die beobachteten Banden einer Reaktion ungefähr gleich sind, wurde der Übersichtlichkeit halber jeweils der zeitliche Verlauf von nur einer Bande pro Oxidationsmittel dargestellt. Die übrigen Daten finden sich im Anhang ([Tabelle 8.12](#)). Erwartungsgemäß verkürzt sich die Reaktionszeit mit steigender Konzentration des Oxidationsmittels. Dies führt dazu, daß die Reaktionsdauer exponentiell abnimmt und schnell Werte im Sekundenbereich erreicht. Infolge dessen kann auch der Überschuß des für die Reaktion verwendeten Oxidationsmittels nicht beliebig gesteigert werden, will man noch eine halbwegs gute Auflösung des Reaktionsverlaufes erhalten.

4.2.5.3 Zeitlicher Verlauf der Spektren

Die in diesem Abschnitt abgebildeten Graphiken zeigen jeweils die Überlagerung von UV-Vis-Spektren, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Reaktion aufgenommen wurden. Der Verlauf wichtiger Banden wird durch Pfeile angedeutet. Die kleinen Einschub-Graphen zeigen den zeitlichen Verlauf der Extinktion an Wellenlängen, die für die jeweiligen Banden repräsentativ sind.

Oxidation mit mCPBA

Die Reaktion mit mCPBA ([Abbildung 4.12](#)) geht vom Spektrum des Eisen(II)-Komplexes mit einer Bande bei 567 nm aus. Diese wird schnell von den sich aufbauenden Banden der Oxidationsprodukte überlagert, die Extinktionsmaxima bei 625 nm und 768 nm aufweisen. Wie die Einschubgraphik zeigt, bauen sich diese Banden schnell auf und erreichen 8,4 s (0,14 min) nach Zugabe der mCPBA ihr Maximum. Es erfolgt anschließend ein langsamerer Zerfall, wobei die Banden nach 1,15 min verschwunden sind. Die Bande bei 768 nm erreicht nach 8,4 s ihr Maximum, bleibt aber im Gegensatz zu der bei 625 nm bestehen und verliert lediglich an Intensität. Insgesamt ist zu den Spektren zu bemerken, daß außerdem eine Drift der Basislinie auftritt, die zu einer allgemeinen Zunahme der Extinktion führt. Diese hat zur Folge, daß nach Abnahme der Intensität der beiden Banden auf einen Minimalwert wieder ein Anstieg erfolgt.

Zwischen den beiden Banden befindet sich vermutlich ein isosbestischer Punkt, der aber wegen der erwähnten Basislinien-Drift nicht scharf lokalisiert zu sein. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, daß die beiden Banden bei 625 nm und 768 nm zu verschiedenen Spezies gehören.

In [Abschnitt 4.1.1](#) wurde bereits die Bildung eines Acylperoxo-Komplexes bei der Oxidation von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ beschrieben. Dieser bildet sich analog der in Literatur [\[55\]](#) beschriebenen Reaktion mit dem porphyrinanalogen Komplex $(TTPPP)Fe^{III}(OH)$. Der TTPPP-Komplex weist Absorptionsmaxima bei $\lambda = 440$ nm und 505 nm auf. Bei Zugabe von mCPBA im großen Überschuß bildet sich der hochvalente grüne Komplex $(Por^+)Fe^{IV}(O)$, der den in der Einleitung beschriebenen Compound I- Modellen entspricht (die Wellenlänge der Absorptionsbande wird in Literatur [\[55\]](#) nicht angegeben). Diese Oxoeisen(IV)-Verbindung kann auch durch Heterolyse des Acylperoxokomplexes entstehen [\[18\]](#). Analog zu diesem literaturbekannten Komplex kann die Absorptionsbande bei 625 nm auch in dem hier beschriebenen System mit dem Komplex

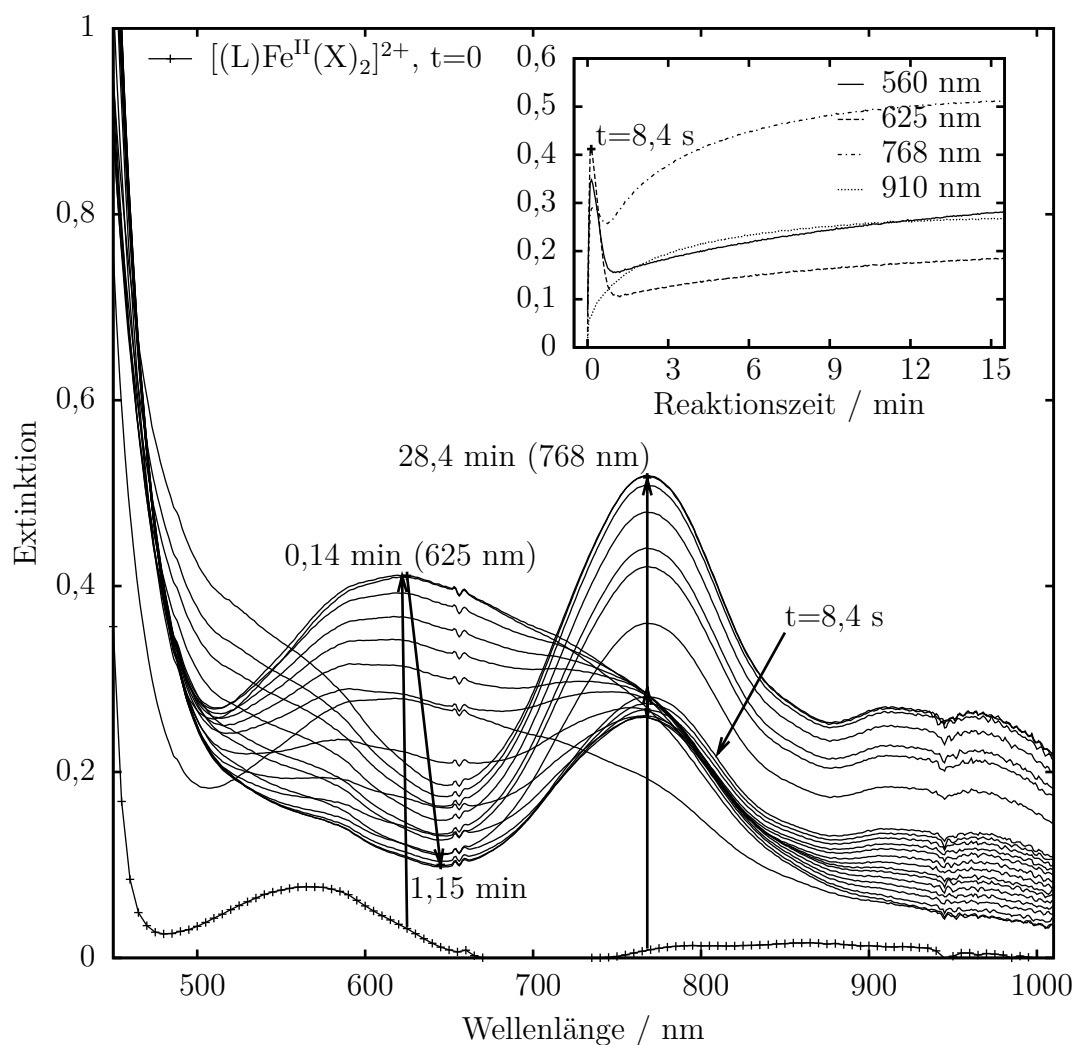


Abbildung 4.12: Zeitabhängige UV-Vis-Spektren bei der Reaktion einer 3 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril mit 4 Äquivalenten mCPBA bei $-15^\circ C$ an Luft. Das Extinktionsmaximum der Banden wird jeweils nach 8,4 s erreicht.

$[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ einem Acylperoxo-Intermediat zugeordnet werden. Die starke Verschiebung der Bande hat ihre Ursache in den unterschiedlichen verwendeten Ligandensystemen. Die Soret-Banden von Porphyrinkomplexen und ihren Modellverbindungen sind allgemein stark abhängig von der Koordinationssphäre und sind daher für ihre Identifizierung geeignet. Die Bande bei 768 nm liegt im für Oxoeisen(IV)-Verbindungen typischen Bereich, was die Analogie zu der in [55] beschriebenen Oxidation eines Porphyrin-Komplexes mit mCPBA vervollständigt.

Oxidation mit TBHP

Der zeitliche Verlauf der UV-Spektren bei der Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit TBHP ist in [Abbildung 4.13](#) dargestellt. Die Reaktion ist wesentlich schneller als mit mCPBA, und auch die beobachteten Extinktionen sind wesentlich größer. Die Bande bei 567 nm erreicht nach kurzer Zeit Extinktionswerte weit über dem Anzeigebereich des Instruments ($E \gg 8$). (Aufgrund der Vereinfachungen des Lambert-Beerschen Gesetzes sind Extinktionen > 1 nicht mehr proportional zur Konzentration der gemessenen Spezies, werden aber vom Spektrometer noch aufgezeichnet.) Zusätzlich ist eine Bande bei 768 nm zu sehen, die unter den Bedingungen, unter denen das Spektrum in [Abbildung 4.9](#) gemessen wurde, nicht auftritt.

Es bildet sich eine weitere Bande bei 610 nm, die der Bande bei 589 nm in [Abbildung 4.9](#) entspricht. Die Ursache dieser Verschiebung des Maximums ist unklar, sie

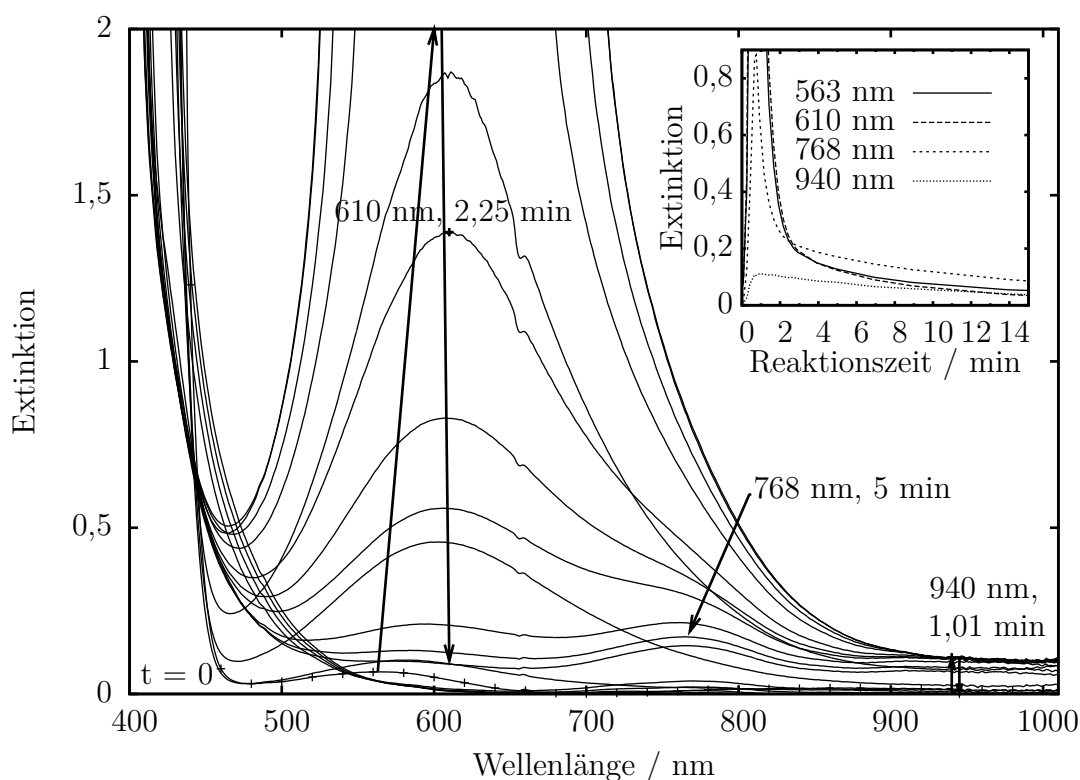


Abbildung 4.13: Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit TBHP. Das Extinktionsmaximum wird jeweils nach 0,73 min erreicht. Reaktionsbedingungen: $c([(L)Fe^{II}(X)_2]^{2+}) = 3$ mM, $c(TBHP) = 7$ mM, -35 °C, MeCN.

entspricht aber der Tatsache, daß für die Bande in Literatur [73] eine Wellenlänge von $\lambda = 605$ nm angegeben wird. Nach 1,5 min erreicht sie $E = 1,86$ (nicht gezeigt), der nächste Meßpunkt bei 1,75 min liegt schon außerhalb des anzeigbaren Bereiches.

Die Bande bei 768 nm wird relativ rasch von der entstehenden, sehr intensiven Bande bei 610 nm überlagert. Nach kurzer Zeit wird sie aber wieder sichtbar.

Wie die Inset-Graphik zeigt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit beim Aufbau der Banden wesentlich kleiner als bei mCPBA: Während dort das Extinktionsmaximum bereits nach 8,4 s erreicht ist, dauert dies bei der Reaktion mit TBHP 0,73 min. Dies ist nicht mit der um nur 25 % geringeren Konzentration des TBHP zu erklären. Weiterhin zeigt sich hier auch ein anderer Kurvenverlauf: Bei der mCPBA ist dieser davon geprägt, daß die Banden schnell zerfallen, und dann langsam wieder zu einem zweiten Maximalwert hin steigen. Beim TBHP hingegen zerfallen die Banden stetig mit einem exponentiellen Verlauf.

Im Gegensatz zu [Abbildung 4.9](#) kann hier also eine Oxoeisen(IV)-Spezies beobachtet werden. Die Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen: Bei der Reaktion in [Abbildung 4.9](#) wurde das TBHP in großem Überschuß zugegeben (20 Äquivalente pro eingesetztem Molekül Eisenkomplex), während hier nur 2,3 Äquivalente verwendet wurden. Da die Extinktion der Oxoeisen(IV)-Bande kleiner ist als die der Alkylperoxobande, wird sie bei der Verwendung von 20 Äquivalenten Oxidationsmitteln einfach überlagert und ist daher nicht sichtbar.

Oxidation mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$

Verglichen mit den in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Spektren ist das zeitabhängige Spektrum mit Iodbenzoldiacetat ([Abbildung 4.14](#)) wesentlich weniger komplex. Abgesehen von der Absorption des nicht reagierten Komplexes bei $\lambda = 563$ nm werden hier nur zwei weitere Banden beachtet: Bei 483 nm entsteht eine Bande in CT-Bereich, die einen großen Extinktionskoeffizienten besitzt und schnell den Meßbereich des Spektrometers übersteigt. Wie die kleine Inset-Graphik zeigt, steigt ihre Intensität exponentiell an und erreicht nach 0,25 min sprunghaft die Meßbereichsgrenze von $E = 8$. Analog zu der Bande von $(\text{TMP}^{\cdot+})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ bei 405 nm [18] handelt es sich hierbei wahrscheinlich um die Soret-Bande des Oxoeisen(IV)-Komplexes. Soret-Banden – benannt nach ihrem Entdecker – liegen im blauen Wellenlängenbereich und sind die intensivsten Banden von Chlorophyllen [74]. Sie haben eine große Bedeutung in der

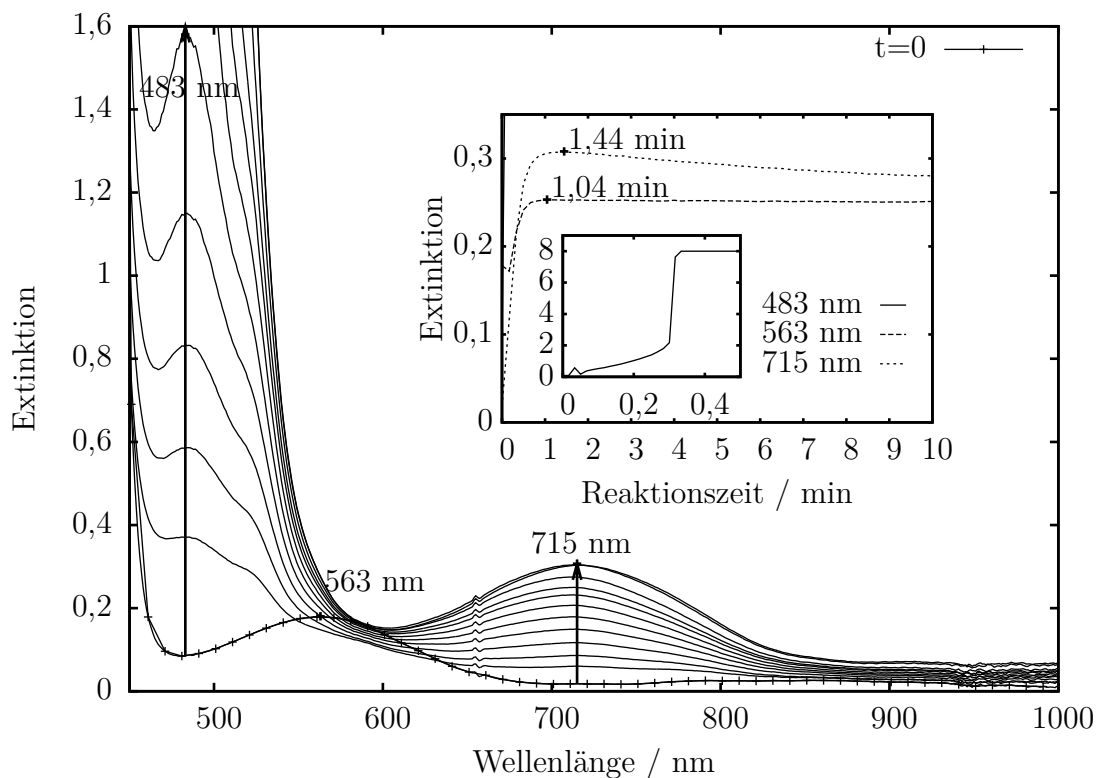


Abbildung 4.14: Reaktion einer 1 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril mit 3 Äquivalenten $PhI(OAc)_2$ bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$

Absorptionsspektroskopie von porphyrinhaltigen Komplexen und Enzymen wie den Cytochromen. Eine zweite Bande bei $\lambda = 715\text{ nm}$ erreicht ihr Maximum nach 1,44 min und zerfällt dann wieder langsam. Es handelt sich hierbei ebenfalls um eine Absorption der Oxoeisen(IV)-Spezies, die wie erwartet bei der Reaktion von Eisenkomplexen mit der Ein-Sauerstoff-Quelle $PhI(OAc)_2$ als einziges Oxidationsprodukt entsteht [70, 72].

Oxidation mit H_2O_2

Die Oxidation mit H_2O_2 wurde bei einer Reaktionstemperatur von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, indem zu 1 ml einer 2 mM Lösung von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril 1 ml einer 8 mM H_2O_2 -Lösung gegeben wurde, so daß das Konzentrationsverhältnis von 1:4 war.

Diese Reaktion wird von einer Hydroperoxo-Spezies mit einer Bande bei 563 nm dominiert, die allerdings eine wesentlich geringere maximale Extinktion aufweist

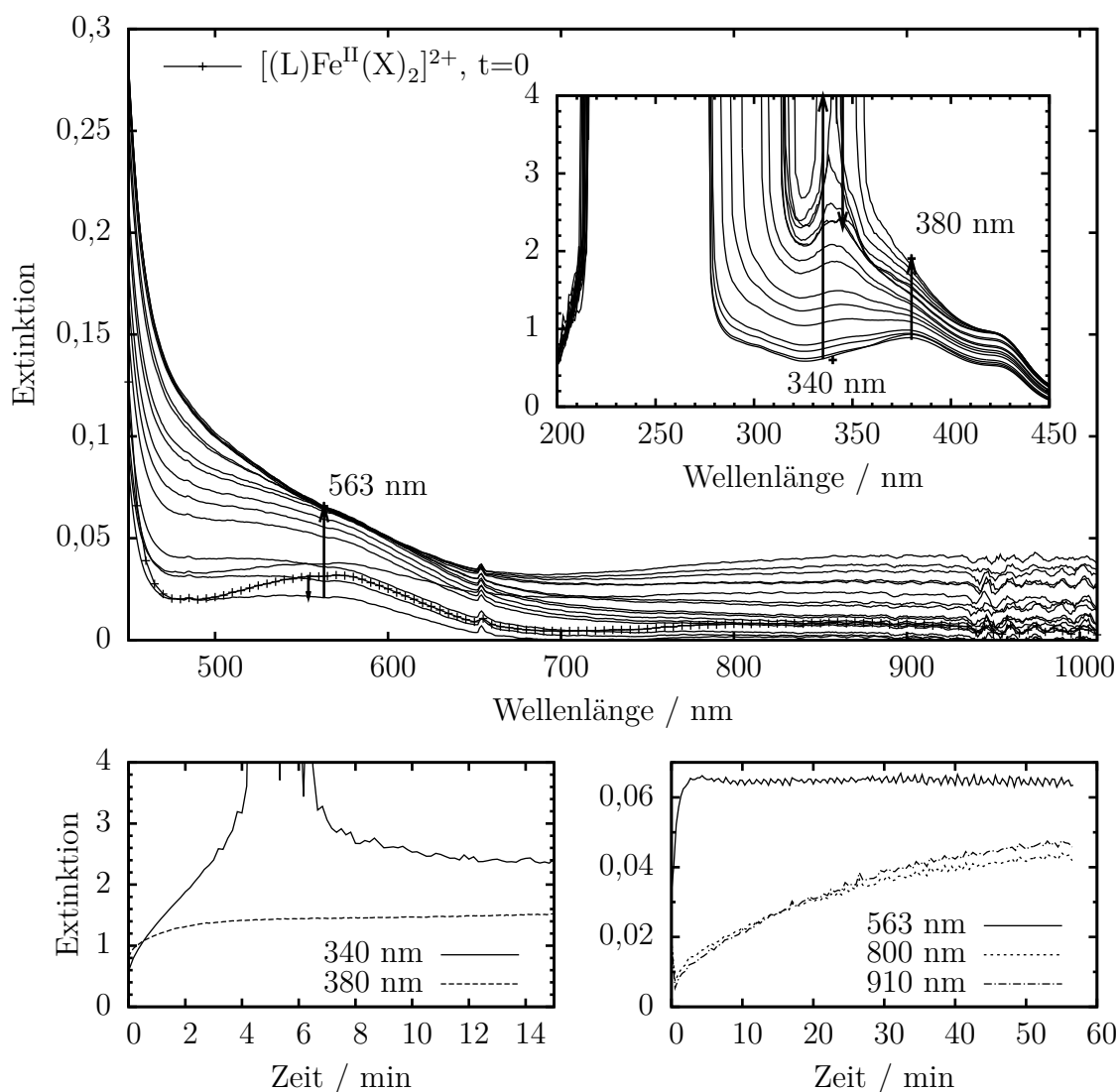


Abbildung 4.15: Zeitabhängige UV-Vis-Spektren der Reaktion einer 1 mM Lösung von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril mit 4 Äquivalenten H_2O_2 bei -35°C an Luft.

als die weiter vorne beschriebenen Acyl- und Alkylperoxobanden. Aus $E_{\max} = 0,07$ und der verwendeten Komplexkonzentration von 1 mM kann berechnet werden, daß $\varepsilon < 70 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist. (Der Wert gilt für eine Umsetzung von 100% des Komplexes $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$.) Durch Erhöhung der Komplex- bzw. Oxidationsmittelkonzentration konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden. Dies deutet auf eine niedrige steady-state-Konzentration der Hydroperoxo-Spezies hin. Eine erhöhte Konzentration des Oxidationsmittel führt lediglich zu einer Beschleunigung der Reaktion.

Literaturbekannt sind die Hydroperoxo-Komplexe der fünfzähligen Bispidinliganden L^o und L^u [30]. Für den Komplex $[(L^o)Fe(OOH)(MeCN)]^{2+}$ wird eine Bande bei $\lambda = 561 \text{ nm}$ mit $\varepsilon = 1260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ angegeben, für $[(L^u)Fe(OOH)(MeCN)]^{2+}$ eine Wellenlänge von $\lambda = 561 \text{ nm}$ und $\varepsilon = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Wellenlängen der Banden dieser Komplexe stimmen mit der hier gemessenen gut überein. Daraus kann geschlossen werden, daß es sich bei der hier entstehenden Verbindung um den Hydroperoxokomplex $[(L)Fe^{III}(OOH)]^{2+}$ handelt.

Die Bande bei 563 nm erreicht, wie im Verlaufsdiagramm unten rechts zu sehen ist, nach 3 min ihr Maximum und bleibt dann auf einem Niveau von $E = 0,06$ stabil. Die Extinktion steigt bei 870 nm und 910 nm nur relativ langsam an. Innerhalb der Meßzeit können weder Stabilisierung noch Rückgang dieser Absorption detektiert werden.

Die für einen Oxoeisen(IV)-Komplex erwartete Bande bei 768 nm ist nicht zu erkennen, statt dessen jedoch eine äußerst schwache bei 870 nm.

Die verringerte Eisenkonzentration ermöglicht hier, das Spektrum im Bereich des nahen UV näher zu betrachten, in dem bei höheren Konzentrationen – wie schon weiter oben erwähnt – bei tiefen Temperaturen schnell die Grenze des Meßbereiches des Spektrometers überschritten wird. Eine Bande bei 340 nm übersteigt rasch den Meßbereich des Spektrometers, um dann wieder abzunehmen und sich bei $E = 3$ zu stabilisieren. Eine weitere Bande bei 380 nm mit einer Schulter bei 420 nm hingegen nähert sich im Vergleich dazu langsam und asymptotisch einem Wert von $E = 1,6$.

Ob bei der Reaktion weitere Spezies mit im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden elektronischen Übergängen auftreten, ist unklar. Der Bereich höherer Wellenlängen ab 700 nm wird von einer allgemeinen Lichtabsorption geprägt, die den gesamten genannten Bereich abdeckt. Bei genauerer Betrachtung der ersten Spektren der Messung könnte man vermuten, daß ungefähr bei 800 nm eine weitere schwache Bande entsteht, die aber schnell überdeckt wird. Es ist daher unklar, ob hier der erwartete Fe^{IV} -Komplex beobachtet wurde.

4.2.6 Cyclooctenabhängigkeit der Oxidation mit Iodbenzoldiacetat

Wie in [Abschnitt 2.2](#) beschrieben wurde, ist bei der katalytischen Oxidation von Olefinen mit $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ die Oxoeisen(IV)-Spezies **G** (siehe [Abbildung 2.5](#)) ein Schlüssel-Intermediat. Diese Zwischenstufe aktiviert Olefine, indem sie über den Oxoliganden an die Doppelbindung des Olefins bindet und das Substrat unter Bildung des postulierten Radikal-Intermediats **H** aktiviert. Dieses und das durch Ringschluß gebildete Intermediat, bei dem das Cyclooctenoxid noch an den Eisenkomplex gebunden ist, sollten spektroskopisch beobachtbar sein.

Tatsächlich beobachtet man bei Zugabe von Cycloocten eine Veränderung des UV-Vis-Spektrums. Ohne Olefin beobachtet man die schon beschriebene Bande mit einem Extinktionsmaximum bei 715 nm, die dem Oxoeisen(IV) zugeordnet wird. Der gemessene Ansatz enthielt Eisenkomplex und $PhI(OAc)_2$ im Verhältnis 1:1 (jeweils 0,5 mM). Die Messungen wurden an Luft durchgeführt.

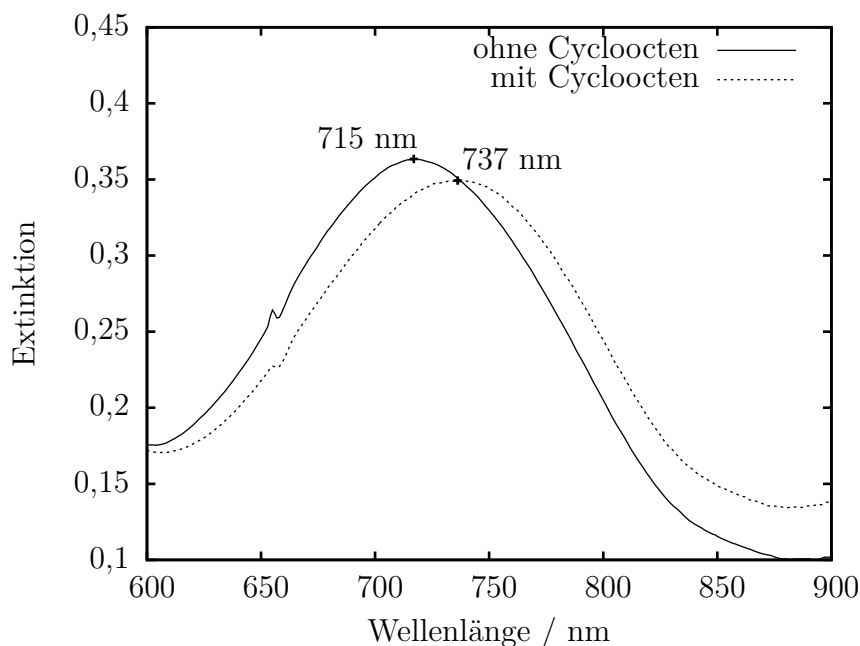


Abbildung 4.16: Verschiebung des Extinktionsmaximums der Oxoeisen(IV)-Spezies $[(L)Fe^{IV}(O)]^{2+}$ mit Cycloocten. Ohne Cycloocten befindet sich das Extinktionsmaximum bei 715 nm, mit Cycloocten wird eine Verschiebung nach 737 nm beobachtet.

Wiederholt man die Messung unter den selben Bedingungen, aber unter Zugabe von 10 Äquivalenten Cycloocten, tritt eine Verschiebung dieser Bande nach $\lambda = 737$ nm auf (siehe [Abbildung 4.16](#)). Statt der in [Abschnitt 4.2.5](#) beschriebenen Bildung und des Zerfalls der Oxoeisen(IV)-Bande bei $\lambda = 715$ nm wird jetzt eine sich verändernde Bande bei $\lambda = 737$ nm beobachtet.

Ebenso verändert sich der zeitliche Verlauf der Extinktion bei Zugabe von Cycloocten. In [Abbildung 4.17](#) (a) sind die entsprechenden Graphen abgebildet. Ohne Cycloocten ergibt sich der bereits beschriebene Verlauf, bei dem die Bande sich schnell aufbaut und danach langsam wieder verschwindet. Gibt man hingegen 10 Äquivalente Cycloocten hinzu, verändert sich der Kurvenverlauf deutlich: Statt des schnellen Aufbaus und langsamen Zerfalls der Bande geht die Kurve hier nach einem schnellen Anstieg in einen quasi-exponentiellen Verlauf über. Sie stabilisiert sich nach ca. 40 min auf einem Niveau von $E = 0,23$, was mit der schon in den vorherigen Messungen beobachteten Basislinien-Drift zusammenhängt. Aus den Kurvenverläufen lassen sich zwei Schlüsse ziehen:

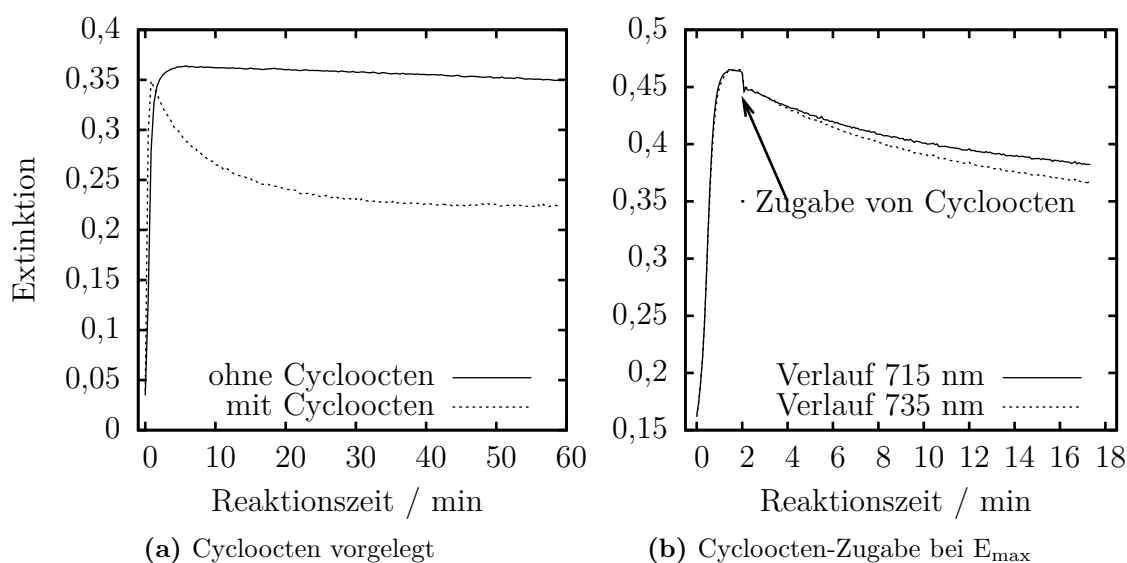


Abbildung 4.17: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Extinktion bei der Oxidation einer 0,5 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ in Acetonitril mit 1 Äq $PhI(OAc)_2$. In (a) wurde eine Lösung des Eisenkomplexes mit 10 Äq Cycloocten vorgelegt, in (b) wurde die Reaktion durch Zugabe von H_2O_2 gestartet und das Cycloocten (10 Äq) beim Erreichen der maximalen Extinktion zugegeben.

1. Bei Zugabe von Cycloocten kommt es naturgemäß zu einer anderen Folge- bzw. Zerfallsreaktion als bei der Oxidation des Komplexes ohne Beteiligung eines Substrats.
2. Die Zerfallsreaktion ist mit Cycloocten wesentlich schneller als ohne Cycloocten.

In [Abbildung 4.17](#) (b) ist der Verlauf der Oxoeisen(IV)-Bande bei einem leicht abgewandelten Versuch dargestellt. Es wurde hier wie in (a) zunächst der Komplex mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ oxidiert. Bei Erreichen der maximalen Intensität der Bande bei 715 nm wurde Cycloocten zu der Reaktionslösung gegeben, um zu sehen, ob dies die Bande direkt beeinflusst. Da sich die Oxoeisen(IV)-Bande in Anwesenheit von Cycloocten bekanntermaßen von 715 nm zu 735 nm verschiebt, sind in dem Graphen die Kurven beider Wellenlängen dargestellt: Zunächst steigt die Extinktion schnell ab und erreicht das Plateau mit maximaler Extinktion. Zugabe von 0,1 ml Cycloocten führt (neben einem sprunghaften Abfall der Extinktion aufgrund des Verdünnungseffektes- dazu, daß der Kurvenverlauf die in (a) abgebildete Charakteristik annimmt. Es wird also in beiden Fällen die gleiche Folgereaktion beobachtet. Aus der Tatsache, daß sich bei Zugabe von Cycloocten zu dem schon gebildeten Oxoeisen(IV)-Komplex der Kurvenverlauf verändert, läßt sich schließen, daß dieser direkt mit dem Cycloocten reagiert, wie dies schon im Mechanismus in [Abschnitt 2.2](#) beschrieben ist. Durch die Reaktion mit Cycloocten wird der Komplex aktiv aus der Reaktionslösung entfernt, statt nur von sich aus zu zerfallen. Dies führt zu einer verringerten Konzentration und der beobachteten beschleunigten Verringerung der Extinktion.

Außerdem ist anzumerken, daß die Charakteristik der Veränderung des Kurvenverlaufs mit den in [Abschnitt 5.6](#) beschriebenen Messungen des Sauerstoffverbrauchs der katalytischen Oxidation korreliert. Es scheinen also mit beiden Meßmethoden die gleichen Reaktionen erfaßt zu werden, auch wenn sie mit unterschiedlichen Liganden durchgeführt wurden.

4.3 Bildung einer violetten Spezies mit $[(L^{\circ})\text{Fe}(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bei der Reaktion einer Lösung des Eisenkomplexes von L° und Cycloocten in Methanol mit H_2O_2 im Überschuß wurde eine transiente, violette Spezies beobachtet, die innerhalb weniger Minuten wieder verschwindet. Durch Steigerung der Menge des zugegebenen H_2O_2 konnte die Lebensdauer der violetten Färbung bis auf eine Stunde ausgedehnt werden.

Die Eigenschaften dieses Intermediats werden im folgenden mittels ESR- und UV-Vis-Spektroskopie weiter untersucht. Hierzu wurde eine 1 mM Lösung des Komplexes $[(L^{\circ})\text{Fe}(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ mit 100 Äquivalenten Cycloocten in Methanol angesetzt und mit H_2O_2 umgesetzt. Es bildete sich praktisch sofort die violette Färbung der Lösung aus.

Ihr UV-Vis-Spektrum (siehe [Abbildung 4.18](#)) zeigt eine intensive Bande bei 538 nm, die nach längerer Zeit wieder verschwindet. Die intensive Absorption im CT-Bereich bleibt dabei bestehen; die Reaktionslösung ist dementsprechend gelblich-braun.

Unter der Annahme, daß der Komplex aufgrund des großen H_2O_2 -Überschusses praktisch vollständig umgesetzt wird, kann für die Bande bei 538 nm der molare Extinktionskoeffizient abgeschätzt werden:

$$\varepsilon = \frac{E}{cd} = \frac{1,05}{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \approx 1000 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (4.5)$$

Von der violetten Lösung wurde ebenfalls ein ESR-Spektrum aufgenommen (siehe [Abbildung 4.19](#)). Hierzu wurde eine Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend das Spektrum bei 130 K und $9,43848 \cdot 10^9$ Hz gemessen.

Ein bereits bekannter Hydroperoxokomplex mit einem Bispidinliganden ist die Verbindung $[(L^u)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ [30]. Dieser hat eine Charge-Transfer-Bande bei $\lambda = 561$ nm ($\varepsilon = 1300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und ESR-Signale bei $g = 2,18, 2,12$ und $1,95$. Der isomere Komplex $[(L^{\circ})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ zeigt ebenfalls eine Bande bei 561 nm ($\varepsilon = 1260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie ESR-Signale bei $g = 2,19, 2,13$ und $1,96$. Die Werte entstammen jeweils Messungen in Methanol. Der Vergleich dieser literaturbekannten Werte mit der in dieser Arbeit untersuchten violetten Spezies zeigt eine große Übereinstimmung der ESR-Spektren. Daraus kann geschlossen werden, daß hier ebenfalls ein Hydroperoxokomplex beobachtet wurde. Die im Vergleich mit den Beobachtungen von Bukowski et al. [30]

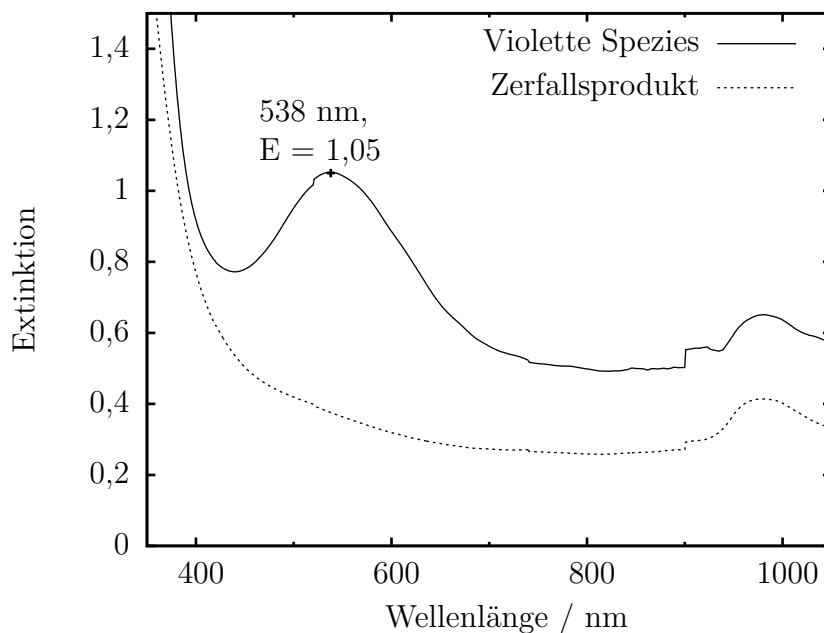


Abbildung 4.18: UV-Vis-Spektrum einer violetten Spezies, die sich bei der Reaktion einer 1 mM Lösung von $[(L^{\circ})Fe(MeCN)](BF_4)_2$ in Methanol mit Cycloocten und H_2O_2 im Überschuß an Luft bei Raumtemperatur bildet (durchgezogene Linie). Das gestrichelte Spektrum zeigt ihr Zerfallsprodukt, das sich bei der Verfärbung der Lösung von violett nach braun bildet.

große Lebensdauer der Spezies, die in der Literatur nur bei tiefer Temperatur ($-40^{\circ}C$) untersucht werden konnte, kann daher nur mit dem großen Überschuß des Oxidationsmittels erklärt werden. Ein weiterer Unterschied ist die in der vorliegenden Arbeit zu 538 nm verschobene Charge Transfer-Bande des Hydroperoxokomplexes. Da die UV-Vis-Spektren der Eisenkomplexe stark temperaturabhängig sind, ist zu vermuten, daß die Verschiebung ebenfalls aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen auftritt: Während in [30] bei $-40^{\circ}C$ gemessen wurde, beträgt die Temperatur hier $25^{\circ}C$. Die Bande liegt damit im Bereich des für den Komplex $[(N4Py)Fe(OOH)](ClO_4)_2$ publizierten Wertes von $\lambda = 548\text{ nm}$ ($\varepsilon = 1100\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [75].

Die Linie bei $g = 4,3$ kann einer *high spin*- Fe^{III} -Verbindung zugeordnet werden. Dieses schon im Kapitel über ESR-Spektroskopie mehrfach erwähnte Signal ist das Zerfallsprodukt des Hydroperoxo-Komplexes, konnte aber bisher nicht identifiziert werden.

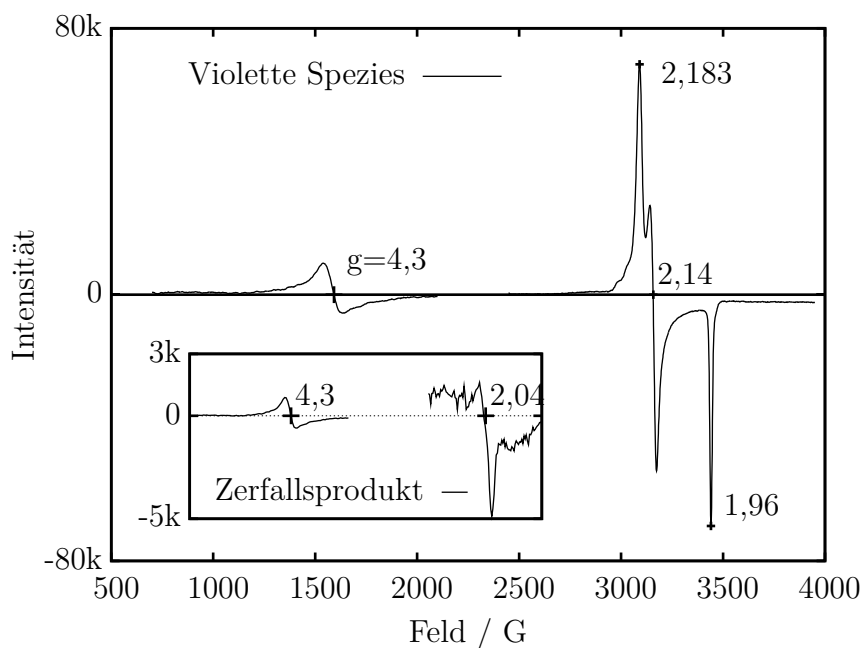


Abbildung 4.19: ESR-Spektrum einer violetten Spezies, die durch Umsetzung von $[(L^\circ)Fe(MeCN)](BF_4)_2$ und Cycloocten mit H_2O_2 im Überschuß gebildet wird. (Mit eingezeichneten g-Werten, Intensitäten im Tieffeld-Bereich um den Faktor 10 vergrößert). Die kleine Graphik zeigt ihr Zerfallsprodukt nach 1h bei RT. Die Spektren wurden bei 130 K und $\nu = 9,438$ GHz aufgenommen.

Die violette Spezies ist ebenfalls in Acetonitril beobachtbar, unter sauerstofffreien Bedingungen entsteht sie jedoch nicht. An der Bildung der Hydroperoxoverbindung ist also offenbar ein sauerstoffabhängiger Oxidationsschritt beteiligt.

Interessant ist an dieser Beobachtung ebenfalls, daß mit dem Liganden L° , der dafür bekannt ist, daß er die Oxidation von Cycloocten mit großen Umsatzraten katalysiert, eine derart langlebige intermediäre Spezies erzeugt werden kann, indem er mit einem großen Überschuß an Oxidationsmittel versetzt wird.

4.4 Massenspektrometrische Untersuchungen

4.4.1 Einleitung

Eine gute Methode, um zusätzliche Informationen über die an einer chemischen Reaktion beteiligten Moleküle zu bekommen, ist Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie (ESI-MS). Ihr Grundprinzip ist, daß die zu untersuchende Probe mittels einer elektrisch geladenen Metallkapillare zerstäubt wird, wobei sich geladene Tropfen in Form eines Aerosols bilden.

Nach dem Verdampfen der LM-Moleküle liegen die enthaltenen Spezies isoliert vor und können mittels eines an die ESI-Quelle gekoppelten Massenspektrometers analysiert werden. Vorteilhaft an dieser Methode ist, daß die Ionisierung verglichen z.B. mit EI schonend ist, so daß kaum Fragmentationen auftreten. Es wird so ein recht genaues Bild von den in der Lösung enthaltenen Analyten erhalten. Typischerweise werden Quasi-Molekülonen wie $[M-H]^+$ detektiert. Außerdem kommt es zur Bildung von Addukten mit dem verwendeten Lösungsmittel sowie mit den in der Lösung enthaltenen Ionen. Auch mehrfach geladene Ionen sind nicht ungewöhnlich.

Aufgrund seiner schonenden Ionisierungsmethode wird ESI-MS erfolgreich in der Untersuchung von Biomolekülen und Koordinationsverbindungen eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Intermediate des katalytischen Zyklus analysiert, unter der Prämisse daß sie stabil genug sind, um die Ionisierung ohne Fragmentation zu überstehen. Zur weiteren Absicherung der Zuordnung der Massen zu chemischen Verbindungen werden markierte Sauerstoffquellen benutzt.

Den im folgenden verwendeten Massenberechnungen liegen stets die Keto-Formen der Liganden zugrunde. Das Hydratwasser wird als „zusätzlicher Aqualigand“ angegeben, um nicht an C⁹ hydratisierte Spezies konsistent berücksichtigen zu können.

4.4.2 Massenspektren der Fe^{II}-Komplexe in Acetonitril

ESI-MS-Experimente werden normalerweise mit Elektrolyt-Konzentrationen im Bereich von $\approx 10^{-4} - 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ durchgeführt. Dieser Wert liegt nahe an der bisher in Katalyseexperimenten verwendeten Komplexkonzentration von $7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, so daß das katalytische System bei einer Absenkung der Konzentration auf diesen Wert nur leicht verändert wird. Die folgenden Experimente wurden daher mit $c(\text{Fe}) = 0,1 \text{ mM}$ durchgeführt.

Tabelle 4.3: Massenspektren der in diesem Abschnitt untersuchten Bispidin-Komplexe $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$, $[(L^u)Fe(MeCN)](BF_4)$ und $[(L^o)Fe(MeCN)](BF_4)$, aufgenommen in Acetonitril. Die Intensität I ist relativ zur Intensität des größten Peaks angegeben (% bpi).

m/z	I (% bpi)	Zuordnung
256,0	100	$[Fe^{II}(L)(OH_2)]^{2+}$
256,5	15	$[Fe^{II}(L)(OH_2)(H)]^{2+}$
531,4	4	$[Fe^{II}(L)(OH_2)_2(H)]^+$
589,5		$[Fe^{II}(L)(H_2O)(CH_3CN)]^+ \cdot 2 H_2O$
294,5	100	$[Fe^{II}(L^u)(OH_2)]^{2+}$
295,1	12	$[Fe^{II}(L^u)(F)]^{2+}$
303,0	20	$[Fe^{II}L^u(OH)(OH_2)]^{2+}$
606,0	8	$[Fe^{II}L^u(H^-)(OH_2)_2]^+$
702,0	67	$\{Fe^I(L^u)(CH_3CN)\} \cdot (OH_2)_5^+$
294,6	70	$[Fe^{II}(L^o)(OH_2)]^{2+}$
303,6	25	$[Fe^{II}(L^o)(OH_2)_2]^{2+}$
606,0	60	$[Fe^{II}(L^o)(OH)]^+$
624,0	100	$[Fe^{II}(L^o)(OH)(OH_2)]^+$
638,0	55	$[Fe^{II}(L^o)(OH)(OH_2)]^+ + 14 \text{ amu}$

Hauptpeaks der verwendeten Bispidinkomplexe und ihre Zuordnung, gemessen in Acetonitril, sind in [Tabelle 4.3](#) aufgelistet.

Sie entsprechen den berechneten Isotopen- und Massenverteilungen der angegebenen Formeln. Es ist dabei auffällig, daß die Komplexe keine Addukte mit dem verwendeten MeCN bilden. Der Grund hierfür ist, daß in dem verwendeten Acetonitril genügend Wasser enthalten ist, um die Komplexe koordinativ abzusättigen. Da die Affinität von H_2O zu Eisen größer ist als die des CH_3CN , bleibt es während des ESI-Trocknungsprozesses bevorzugt koordiniert.

Der Komplex von L^o zeigt Hauptpeaks mit $m/z = 606$ und 624 , die zu seinem Hydroxokomplex $[(L^o)Fe^{II}(OH)]^+$ ($m/z = 606$) sowie dessen Monohydrat $[(L^o)Fe^{II}(OH)(OH_2)]^+$ passen. Zusätzlich werden zweifach positive Aquakomplexe ($m/z = 294,6$ und $303,6$) beobachtet. Außerdem enthält das Spektrum einen signifikanten Peak mit einer um 14 amu erhöhten Masse. Diese wird nicht in Wasser beobachtet.

Eine mögliche Erklärung ist die Addition einer CH₂-Gruppe. Zum Beispiel könnte ein Acetonitril-Molekül in CH₃⁺ und CN⁻ aufgespalten werden. Das CH₃⁺-Ion könnte dann mit einer Hydroxylgruppe des Liganden reagieren, wobei eine OCH₃-Gruppe sowie ein HCN-Molekül (mit dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe) entstehen würde.

Der Eisenkomplex von L^u generiert im wesentlichen die selben Spezies wie L^o. Nicht gefunden wurde hier die +14 amu-Spezies, dafür aber eine mit 5 koordinierten Wassermolekülen.

Im Massenspektrum von [(L)Fe(H₂O)(MeCN)](BF₄)₂ werden als Hauptpeaks der hydratisierte Komplex-Kern {(L)Fe^{II}} sowie die [(L)Fe^{II}(CH₃CN)(OH₂)⁺·2H₂O mit einem koordinierten Acetonitril-Molekül beobachtet.

4.4.3 Untersuchung des Katalysesystems mit dem fünfzähligen Liganden L^o

In diesem Abschnitt wird das Katalysesystem mit dem Komplex [(L^o)Fe(MeCN)](BF₄)₂ in Acetonitril massenspektrometrisch untersucht. Um es untersuchen zu können, wurde es folgendermaßen modifiziert: Die Konzentration des Eisenkomplexes wurde auf 10⁻⁴ M reduziert, die Konzentration des Cyclooctens auf 0,01 M (100 Äquivalente bezogen auf den Komplex). Die Konzentration des H₂O₂ beträgt 2 mM (20 Äquivalente), wo bei es, anders als bei den Ausbeutestudien, in einem Schritt zugegeben wurde.

Eine Auflistung der wichtigen Peaks findet sich für L^u in [Tabelle 8.5](#) und für L^o in [Tabelle 8.6](#) im Anhang.

Die Zugabe von H₂O₂ verändert das Massenspektrum des reinen Komplexes, wie es in [Abschnitt 4.4.2](#) angegeben wurde, deutlich: Es erscheint eine Vielzahl an neuen Peaks, wobei die Ausgangsverbindungen jedoch in allen aufgenommenen Spektren die dominierenden Spezies bleiben.

Zur Untersuchung des Katalyse-Systems wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, bei denen 20 Äquivalente Wasserstoffperoxid zu einer 0,1 mM Lösung des Eisenkomplexes in Acetonitril (ohne bzw. mit 100 Äquivalente Cycloocten) gegeben wurden. Um die Zuordnung sauerstoffhaltiger Spezies zu stützen, wurden die Experimente außerdem mit isotopenmarkiertem H₂¹⁸O₂ sowie unter ¹⁸O₂-Atmosphäre und in Anwesenheit von H₂¹⁸O durchgeführt. Pro eingebautem Sauerstoffatom aus den ¹⁸O-Quellen sollte es zu einer Verschiebung von Peaks um 2 amu für einfach geladene sowie um 1 amu für zweifach geladene Komplexe kommen.

In einer Reihe von Spektren finden sich Cluster von Peaks hoher Intensität, deren Massen sich um jeweils 1 amu unterscheiden. Die Ursache dafür könnte zum Beispiel die Protonierung von Pyridylgruppen des Liganden sein (siehe [Abbildung 4.20](#)). Die Reaktion findet in Anwesenheit eines milden Oxidationsmittels leicht statt [76].

Im Bereich um $m/z = 531$ finden sich eine Reihe von Spezies, die verschiedenen Derivaten des protonierten Liganden entsprechen. „Frei“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß es sich um den metallfreien oxidierten Liganden handelt. Die große Intensität ist ein Hinweis darauf, daß diese Dekomposition des Komplexes unter den hier vorliegenden Bedingungen ein signifikanter Reaktionspfad ist. Ob dies von Bedeutung für die Katalyse-Studien ist, ist jedoch unklar, weil dort durch die Zugabe der H_2O_2 -Lösung mittels einer Spritzenpumpe die Konzentration des Oxidationsmittels niedrig gehalten wird.

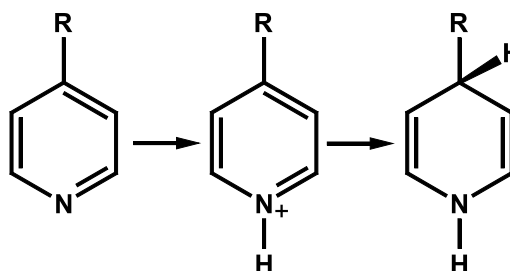


Abbildung 4.20: Mögliche Protonierungen von Pyridylgruppen. R steht hier für den Rest des jeweiligen Liganden.

Bei der Benutzung von $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ sind einige Peaks um $m/z = 2$ verschoben, die Mehrheit der Peaks verändert sich aber nicht. Die sich verschiebenden Massen sind in [Tabelle 4.4](#) aufgelistet. Eine Gegenüberstellung der Massenspektren der Reaktionen mit normalem sowie isotoopenmarkiertem H_2O_2 (jeweils 20 Äquivalente bezogen auf den Eisenkomplex) ist zusätzlich in [Abbildung 4.21](#) abgebildet; in [Abbildung 4.22](#) finden sich die entsprechenden Massenspektren der Reaktion in Anwesenheit von 100 Äquivalenten Cycloocten.

Die Spezies mit $m/z=437,2$ kann einem Hydroperoxokomplex mit zwei angelagerten BF_4^- -Ionen, $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeCN})(\text{OOH})(\text{BF}_4)_2]^{2+}$, zugeordnet werden, dessen Masse sich zu 874,22 amu (entsprechend $\frac{m}{2} = 437,11$ amu) berechnet.

Die weiteren Peaks, bei denen bei Zugabe von H_2O_2 eine Massenverschiebung auftritt, müssen Derivaten des freien Liganden zugeordnet werden. Der Peak bei 514,2 entspricht der hydratwasser-freien Form von L° . Die Natur der Spezies mit $m/z = 500,2$ ist unklar, steht aber aufgrund der Massenverschiebung mit der Oxidation des Komplexes in Zusammenhang.

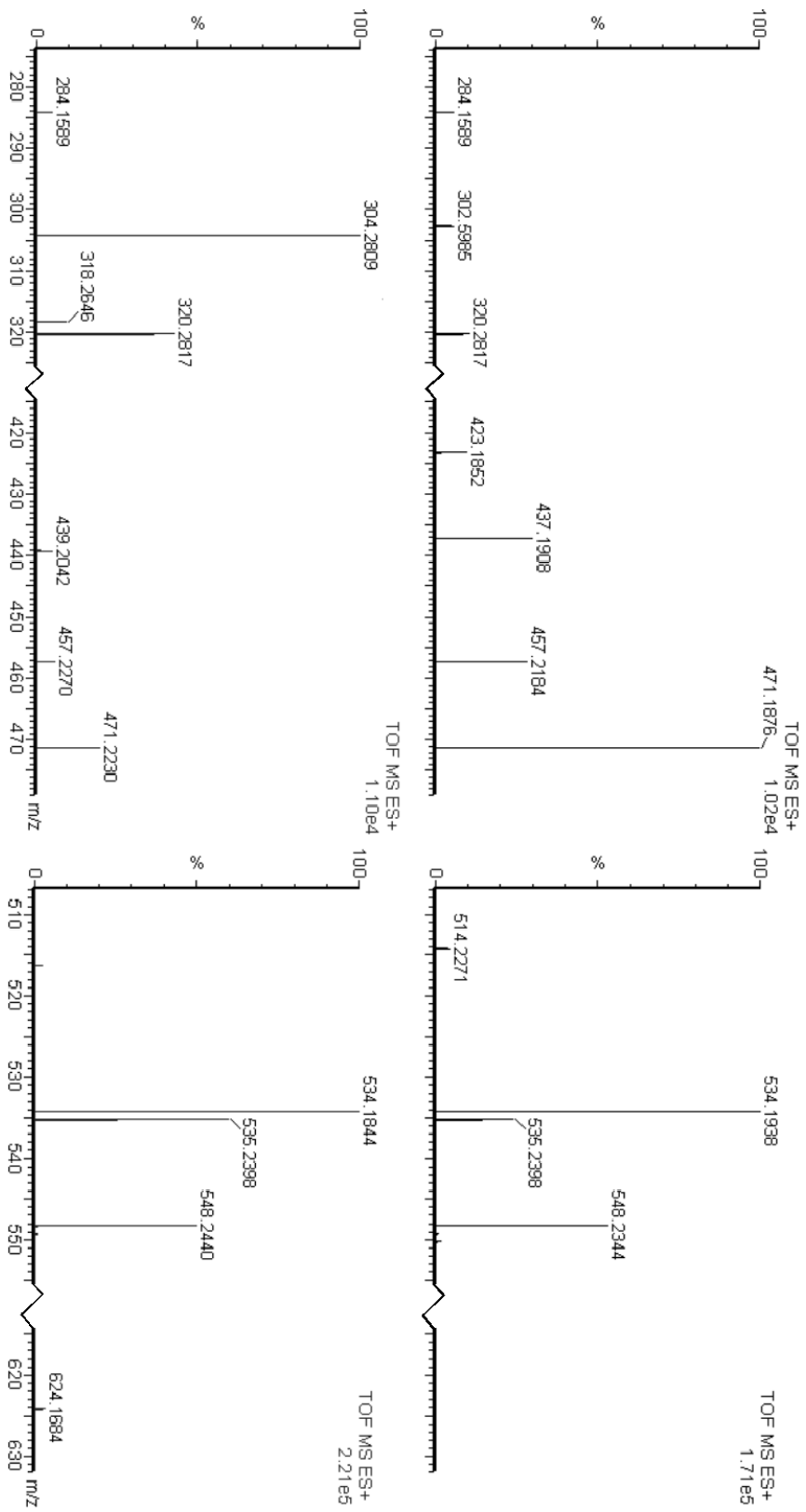


Abbildung 4.21: Massenspektren der Reaktion von $[(L^o)Fe^{II}(X)_2]^{2+}$ mit Wasserstoffperoxid. Die Reaktion im unteren Spektrum wurde mit $H_2^{18}O_2$ durchgeführt, im oberen Spektrum finden sich zum Vergleich die Daten der Reaktion mit nicht markiertem H_2O_2 . Die Skalierung der Spektren rechts ist um den Faktor 20 größer als die der linken Spektren.

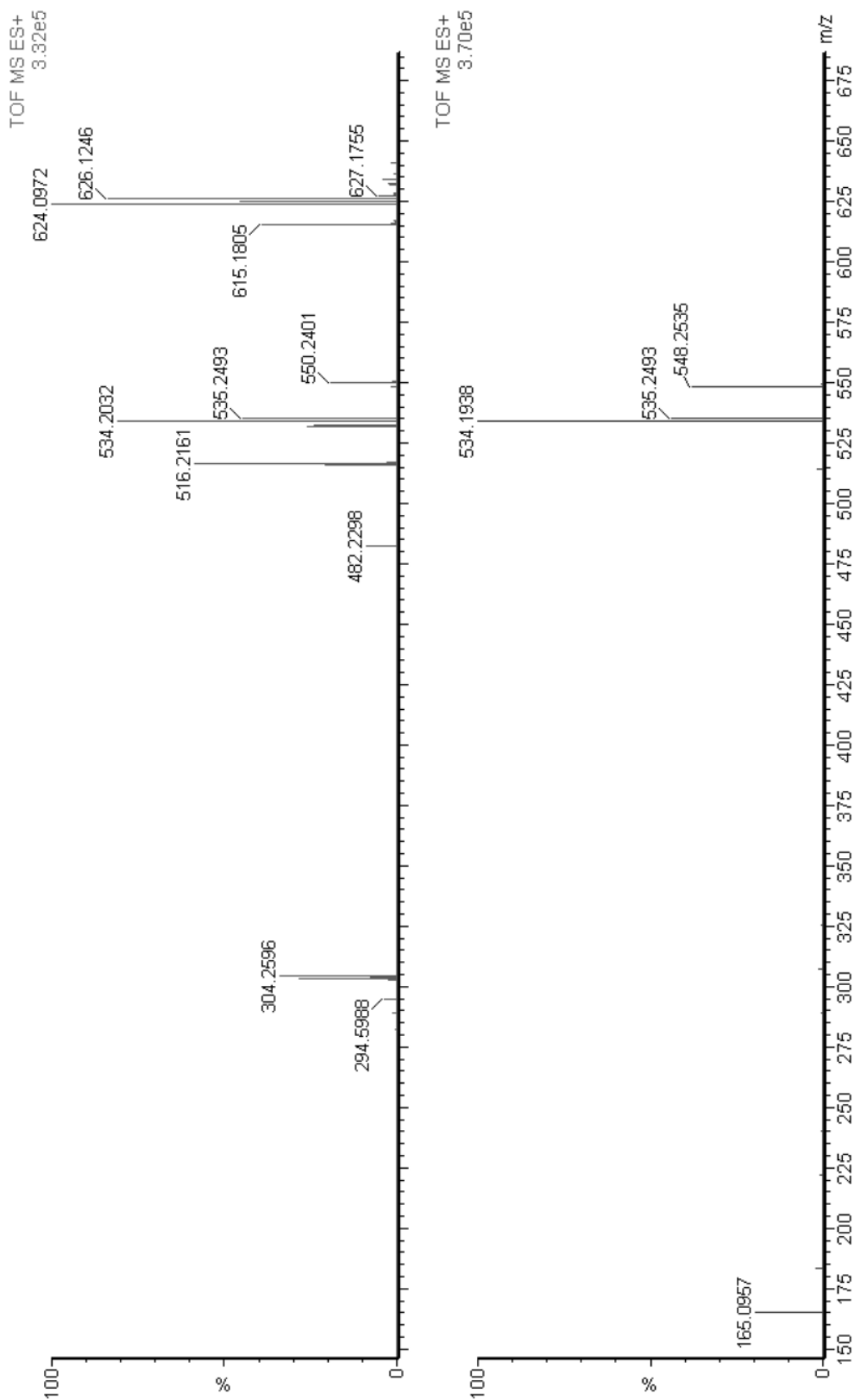


Abbildung 4.22: Massenspektren der Reaktion von $[(L^o)Fe^{II}(X)_2]^{2+}$ mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Cycloocten als Substrat. Die Reaktion im unteren Spektrum wurde mit $H_2^{18}O_2$ durchgeführt, im oberen Spektrum finden sich zum Vergleich die Daten der Reaktion mit nicht markiertem H_2O_2 .

Tabelle 4.4: Auflistung von Peaks, die sich bei Durchführung der Reaktion von $[(L^\circ)Fe(X)](BF_4)$ und Cycloocten mit H_2O_2 verschieben

Ohne Cycloocten		Mit Cycloocten		Zuordnung
H_2O_2	$H_2^{18}O_2$	H_2O_2	$H_2^{18}O_2$	
437,2	439,2			$[(L^\circ)Fe(H_2O)_3(MeCN)(OOH)(BF_4)_2]^{2+}$
500,2	502,3			unklar
514,2	516,2	514,2	516,2	L°
		548,3	550,2	$L^\circ + 2O + H$
			624,1	$\{[(L^\circ)Fe^{2+}(H_2O)(OH)] \cdot (H_2O)\}^+$
			+626,1	

Eine Spezies mit Peaks bei 624,097 und 626,125, die nur im Experiment mit Cycloocten und markiertem $H_2^{18}O_2$ auftritt, kann mit ziemlicher Sicherheit der Verbindung $\{[(L^\circ)Fe^{2+}(H_2O)(OH)] \cdot (H_2O)\}^+$ zugeordnet werden. Der erste Peak gehört dabei zum einfach markierten, der zweite zum zweifach markierten Derivat des Komplexes. Dies läßt darauf schließen, daß eine zwischenzeitlich gebildete $\{Fe(OH_2)(OH)\}$ -Spezies Wasser mit ihrer Umgebung austauscht. Dementsprechend sollte bei Zugabe von $H_2^{18}O$ bei der Oxidation mit nicht markiertem H_2O_2 ebenfalls einen Ligandenaustausch und damit eine Massenverschiebung stattfinden, die in entsprechendem Experiment jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Mit ziemlicher Sicherheit war hierzu die Restwasser-Konzentration durch die Benutzung von wäßriger H_2O_2 -Lösung zu hoch.

Der Peak der Masse 514,2 paßt am besten zum freien Liganden L° abzüglich der Masse eines H. Es bleibt dabei aber offen, warum sich in Anwesenheit von $H_2^{18}O_2$ die Masse um zwei Einheiten verschiebt. Es muß sich naturgemäß um eine oxidierte Version des Liganden handeln. Nähere Informationen sind alleine aus der Massenspektroskopie aber nicht ableitbar. Gleiches gilt für die Masse 548,3, die dem hydratisierten Liganden plus einem Sauerstoffatom zuordenbar ist (berechnete Masse: 548,21 amu). Auch hier ist die Struktur der Spezies alleine aus dem Massenspektrum nicht ermittelbar, d.h. es ist unklar, ob und wo der Ligand oxidiert ist. Um eine Hydroperoxogruppe handelt es sich nicht, weil die Masse der Spezies sich bei der Reaktion mit $H_2^{18}O_2$ nur um 2 Einheiten erhöht. Da es sich um eine einfach positiv geladene Spezies handelt, wären für eine OOH-Gruppe 4 amu zu erwarten.

Die Durchführung der Reaktion unter Argonatmosphäre unter Zugabe von $^{18}O_2$

führt ebenfalls nicht zu großen Veränderungen. Es werden hier bisher unbekannte niedermolekulare Massen mit $m/z = 170,16, 222,117$ und $282,314$ beobachtet, die zu höher geladenen Komplexen mit koordiniertem, oxidierten Cycloocten gehören könnten. Eine exakte Zuordnung gelang bisher allerdings nicht.

Umkristallisieren von $[(L^{\circ})Fe(X)](BF_4)_2$ aus D_2O unter milden Bedingungen (RT, evaporieren im ÖPV) führt zu einem kleinen Peak bei $295,733$, der dem Komplex $[(L^{\circ})Fe^{2+}(OD_2)]$ zugeordnet werden kann. Weitere D_2O -abhängige Änderungen sind in dem Spektrum nicht zu erkennen.

4.4.4 Untersuchung des Katalysesystems mit dem vierzähligen Liganden L

Bei den im folgenden beschriebenen Experimenten wurden zu einer Lösung des Komplexes $[(L)Fe^{II}(X)_2](BF_4)_2$ in Acetonitril, die auf eine Konzentration von 1 mM eingestellt war, 20 Äquivalente H_2O_2 gegeben. Bei den Versuchen mit Cycloocten betrug die Konzentration des Substrats 100 mM (entsprechend 100 Äquivalenten). Die Reaktion wurde in einem Methanol-Wasser-Gemisch durchgeführt.

Nach der Zugabe des Wasserstoffperoxid verschwinden die Peaks des freien Komplexes und 3 neue Spezies erscheinen (siehe [Tabelle 4.5](#)).

Die Spezies mit $m/z = 544$ kann dem Peroxokomplex $[(L)Fe(O_2)]^+$ zugeordnet werden. Ein weiterer Peak bei $m/z = 471$ entspricht dem freien protonierten N-Oxid des Liganden, dessen Struktur in [Abbildung 4.23](#) dargestellt ist. Eine solche Bildung von N-Oxiden wurde bei den fünfzähligen Liganden nicht beobachtet.

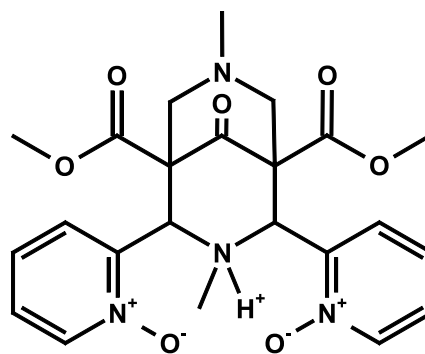


Abbildung 4.23: Struktur des protonierten N-Oxids des Liganden L

Diese Bildung eines N-Oxids hat das Potential, die katalytische Aktivität des Komplexes zu begrenzen. Allerdings muß auch darauf hingewiesen werden, daß die Katalyseexperimente, wie sie in [Abschnitt 2.2](#) beschrieben werden, unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden: Durch die langsame Zugabe des Oxidationsmittels mittels einer Spritzenpumpe wird die H_2O_2 -Konzentration gering gehalten, während

Tabelle 4.5: Beobachtete Spezies bei der Reaktion von $[(L)Fe^{II}(X)_2]^{2+}$ mit H_2O_2 und Cycloocten in Wasser/MeOH.

m/z	+H ₂ O ₂		+H ₂ O ₂ +Cycloocten	
	Zuordnung	I(%BPI)	Zuordnung	I(%BPI)
393	L-CO ₂ ^a	< 1	L-CO ₂	8
471	protoniertes L-N-Oxid	100	L-N-Oxid	93
544	$[Fe^{III}(L)(OH_2)(O_2^{2-})]^+$	25	$[Fe^{III}(L)(OH_2)(O_2^{2-})]^+$	100
558	-		$[Fe^{II}(L-N-Oxid)(O_2^{2-})]^+$	78
640	-		$\{Fe^{n+}, L, Cycloocten, 2 OH_2\}^+$	5

^aDecarboxylierter Ligand

im ESI-MS-Experiment sofort das gesamte H_2O_2 zugegeben wird. Die Konzentration des Oxidationsmittels und damit auch sein Redox-Potential ist damit wesentlich höher, was dann zu einer oxidativen Dekomplexierung führen kann.

Ein weiteres Zerfallsprodukt mit $m/z = 393$, das in geringen Mengen nachweisbar ist, ist wahrscheinlich der einfach decarboxylierte Ligand.

Bei Durchführung der Oxidation in Anwesenheit von Cycloocten (Bedingungen siehe oben) wurden zwei neue Spezies detektiert: Ein Peroxokomplex, bei dem der Ligand zum N-Oxid oxidiert ist, sowie ein Komplex der Zusammensetzung $\{Fe^{n+}, L, \text{oxidiertes Cycloocten}, (OH_2), O, 2H\}$. Das Cycloocten muß über ein Sauerstoffatom an das Zentralatom des Komplexes koordiniert sein, sonst wäre die Spezies nicht stabil genug für die Detektion. Es liegt daher nahe, den Sauerstoff dem Cycloocten zuzuordnen, so daß es als Oxobrücke für die Koordination dient. Es könnte sich somit um eines der Intermediate des Epoxidierungspfades handeln, wie er in der Erläuterung des katalytischen Mechanismus in [Abbildung 2.5 \(Abschnitt 2.2\)](#) eingeführt wurde.

4.4.5 Massenspektrometrische Untersuchung der violetten Spezies

In [Abschnitt 4.3](#) wurde bereits über die Untersuchung einer violetten langlebigen Spezies mittels ESR- und UV-Vis-spektroskopie berichtet: Bei der Zugabe von H_2O_2 in großem Überschuß zum System $\{[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2/\text{Cycloocten}\}$ in einem Wasser/Methanol-Gemisch wurde eine intensive Violettfärbung der Lösung mit einem Extinktionsmaximum bei $\lambda = 538$ nm beobachtet, die über mehrere Minuten stabil war und dann einer Braunfärbung wich. Um nähere Informationen über die Reaktion und die beteiligten Intermediate zu bekommen, wurde die Spezies massenspektrometrisch untersucht. Hierzu wurden dem Ansatz in der Art einer „kinetischen Untersuchung“ mehrere Proben entnommen und im Massenspektrometer gemessen.

Die Konzentration der Komplexlösung betrug bei diesen Versuchen 10^{-4} M. Zugegeben wurden 100 Äquivalente Cycloocten und 20 Äquivalente H_2O_2 . Die MS-Daten finden sich im Anhang in [Tabelle 8.7](#). Die identifizierten Spezies sind nochmals in [Tabelle 4.6](#) zusammengefaßt.

In der violettfarbenen Probe (aufgenommen wenige Minuten nach der Zugabe von H_2O_2) tritt eine ganze Reihe von Peaks neu auf. Eine Spezies schwacher Intensität (5%) mit $m/z = 302$ kann $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ zugeordnet werden.

Sie wird in den späteren Proben nicht mehr beobachtet, im Gegensatz zu dem Peak bei 302,5. Diese bleibt mit hoher Intensität (50%) präsent und verschwindet erst am

Tabelle 4.6: Komplexe, die im Verlauf des Zerfalls der violetten Spezies identifiziert werden konnten

Zuordnung	m/z
$[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	294,5
$[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$	302
$\{[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$	302,6
$\text{LO-CO}_2\text{CH}_3 + 2 \text{H}^+$ (decarboxylierter L°)	457,23
$[\text{L}^\circ - \text{H}]^+$	534
$[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$	606
$[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{F})]^+$	608
$\{(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{n}+}(\text{H}_2\text{O}), \text{O}, \text{Cycloocten}\} + 2 \text{ amu}$	717

nächsten Tag. Der Masse nach könnte man ihn einer Oxoeisen(IV)-Spezies zuordnen, was jedoch ihrer bekannt hohen Reaktivität widerspricht.

Der noch nicht abreagierte Komplex $[(L^{\circ})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})_2]^{2+}$ tritt sowohl als freies, zweifach geladenes Kation als auch mit zwei koordinierten Wassermolekülen auf. Außerdem werden einige oxidierte Spezies gefunden. Die Eisen(III)-Verbindung $[(L^{\circ})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)]^+$ mit $m/z = 621$ tritt am Anfang der Reaktion auf. Spätere Messung der selben Reaktionslösung enthalten diese Spezies nicht mehr, was wahrscheinlich auf das Abdampfen der koordinierten Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen ist.

In den Proben bei 60 min und später wird ein kleiner Peak mit $m/z = 717$ beobachtet, der ein Addukt von $\{(L^{\circ})\text{Fe}\}$ und oxidiertem Cycloocten sein könnte. Ein Peak mit $m/z = 457,23$, der in vielen Messungen mit H_2O_2 auftritt, läßt sich dem einfach decarboxylierten Liganden mit zwei zusätzlichen Wasserstoffatomen zuordnen. Eines der H-Atome sollte die CO_2Me -Gruppe ersetzen, das andere dürfte an ein freies Elektronenpaar des Liganden gebunden sein und dort für die einfach positive Ladung des Ions sorgen.

Eine weitere Spezies, die in den Spektren identifiziert wurde, ist ein Oxoeisen(IV)-Komplex mit $m/z = 302,69$, was zu der Formel $\{[(L^{\circ})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ paßt.

Auch hier repräsentieren die Hauptpeaks des Spektrums die nicht oxidierten Ausgangskomplexe. Der Peak bei $m/z = 608$ kann außerdem dem Fluorokomplex $[(L^{\circ})\text{Fe}-\text{F}]^+$ zugeordnet werden. Dieser kann durch die in [Abschnitt 5.3](#) beschriebene Fluorid-Übertragung vom als Gegenion benutzten Tetrafluoroborat entstehen.

Die violette Spezies wurde ebenfalls in reinem Methanol untersucht, wobei der Reaktionslösung vor der Messung etwas NaOH zugesetzt wurde. Die beobachteten Hauptspezies sind in [Tabelle 8.10](#) im Anhang tabelliert.

Dieser leicht veränderte Versuchsaufbau ändert am Verlauf der Reaktion bzw. ihren Massenspektren auf den ersten Blick nicht viel. Es werden die schon bekannten Hydroperoxo-, Hydroxo- und Oxo-Spezies gebildet. Es zeigt sich aber, daß die Zugabe von NaOH anscheinend die Bildung der in [Abschnitt 4.4.3](#) beschriebenen Cluster von Spezies mit jeweils 1 amu Massendifferenz unterdrückt. Diese Beobachtung unterstützt die Interpretation, daß es sich um Produkte einer Protonierungsreaktion handelt.

Cycloocten-Addukte wurden in diesen Versuchen nicht detektiert.

Nach 24 h nimmt die Zahl der Peaks deutlich ab. Es sind nun viele Signale im Bereich von $m/z = 100-200$ vorhanden. Diese liegen in dem Bereich, in dem man Cyclooctanderivate erwarten würde (siehe [Tabelle 8.1](#)). Mit den vorliegenden Informationen sind sie

jedoch nur schwer zuzuordnen. Der Peak bei 109 könnte z.B. deprotoniertes Cycloocten sein, der bei 125 ein methyliertes Derivat. Ohne weitere strukturgebende Methoden sind solche Zuordnungen jedoch spekulativ. Insbesondere ist es, wie schon weiter oben erwähnt, in den Experimenten mit ^{18}O -Quellen nicht gelungen, markierte Cyclooctanderivate nachzuweisen. Dies wäre aber wichtig gewesen, um hier die Zuordnungen zweifelsfrei zuordnen zu können.

Relativ sicher sind damit am ehesten die Zuordnungen der cyclooctenfreien Spezies in [Tabelle 8.8](#) anzusehen.

4.4.6 Fazit

In den diskutierten ESI-Spektren können eine Reihe von Intermediaten gefunden werden, die für die Katalyse-Mechanismen diskutiert werden. In der Hauptsache sind dies Oxoeisen(IV)-Komplexe, Hydroperoxokomplexe, aber auch verschiedene Hydroxospezies. In einigen Spektren konnten Peaks identifiziert werden, die auf die Koordination von oxygeniertem Cycloocten hinweisen.

Die Spektren enthalten aber auch viele Peaks, die nicht zugeordnet werden können. Außerdem zeigen viele Peaks von Messung zu Messung stark schwankende Intensitäten. Dies macht es schwer, die Spektren miteinander zu vergleichen. Möglicherweise liegt dies daran, daß ESI-MS eine äußerst empfindliche physikalische Methode ist, die auch geringe Mengen geladener Teilchen detektieren kann. Da die Intensität der Peaks auch maßgeblich von der Fluggeschwindigkeit (d.h. letztendlich auch der Masse) der Teilchen im System ist, ist sie nur ein sehr grobes Maß für die Konzentration der beteiligten Spezies. Dies kann dazu führen, daß Verunreinigungen des Spektrometers und Produkte von Nebenreaktionen vom Massendetektor überbewertet werden, aber für die Interpretation eigentlich keine Bedeutung haben.

Anionische Spezies konnten bei allen durchgeführten Experimenten nicht detektiert werden.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Intermediate der katalytischen Oxidation von Olefinen mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Hierbei war das Hauptziel, die in [Abschnitt 2.2](#) beschriebenen Intermediate der Oxidationsmechanismen nachzuweisen, indem sie durch die Verwendung geeigneter Oxidationsmittel direkt erzeugt wurden.

Mittels der Oxidation von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ durch mCPBA und TBHP konnten Fe^{III} -Acyl- und Alkylperoxoverbindungen generiert werden, deren Nachweis durch ESR-Spektroskopie gelang (siehe [Abschnitt 4.1.1](#)). Ihre g-Werte im Bereich um 2,0 deuten darauf hin, daß es sich um *low spin*-Eisen(III)-Verbindungen handelt, und liegen im Bereich der für andere Peroxo-Komplexe mit N-Donor-Liganden publizierten Werte [[56](#), [57](#)]. Beide Peroxoverbindungen zerfallen zu einer *low spin*- Fe^{III} -Verbindung mit $g \approx 4,3$. Mittels zeitabhängiger UV-Vis-Spektroskopie konnte mit beiden Oxidationsmitteln bei tiefer Temperatur eine Bande bei 768 nm beobachtet werden, die durch Vergleich mit der Literatur (siehe [Tabelle 4.1](#)) einer Oxoeisen(IV)-Spezies zugeordnet werden konnte. Mit mCPBA gibt es eine weitere Bande bei 625 nm, die von dem Acylperoxokomplex stammt, und mit TBHP eine Bande bei 610 nm, die dem Alkylperoxokomplex zugeordnet wird.

Mit dem Komplex des fünfzähligen Liganden L° , $[(L^\circ)Fe(MeCN)(H_2O)](BF_4)_2$, wurde bei der Umsetzung mit H_2O_2 im großen Überschuß (ca. 3500 Äquivalente) in einem Gemisch aus Methanol und Wasser bei Anwesenheit von Cycloocten eine violette Spezies beobachtet, die relativ langlebig ist mit einer Lebensdauer im Bereich einer Stunde. Im UV-Vis-Spektrum zeigt sie eine intensive Bande bei 538 nm. Anhand dieses Wertes sowie ihres ESR-Spektrum, das charakteristische Peaks im Bereich einer *low spin*-Eisen(III)-Verbindung zeigt, konnte die violette Spezies durch Vergleich mit der Literatur als der Hydroperoxokomplex $[(L^\circ)Fe^{III}(OOH)]^{2+}$ identifiziert werden. Diese Zuordnung konnte durch Untersuchung der violetten Lösung mittels ESI-MS bestätigt werden. Hier wurde eine Spezies mit $m/z = 302$ beobachtet, die mit der Masse dieses Hydroperoxokomplexes übereinstimmt und im Laufe wiederholter Messungen der selben Probe schnell verschwindet.

In ESI-Spektren der violetten Spezies wurde ebenfalls eine Oxoeisen(IV)-Spezies mit $m/z = 302,59$ beobachtet.

Hydroperoxokomplexe wurden mit $[(L^\circ)Fe(MeCN)(H_2O)](BF_4)_2$ ebenfalls in ESI-MS-Experimenten ohne Cycloocten beobachtet, wobei ihre Identität durch Isotopenmarkierungs-Experimente mit $H_2^{18}O_2$ bestätigt wurde.

Die Oxidation von Eisenkomplexen mit Iodbenzoldiacetat resultiert direkt in der Bildung einer Oxoeisen(IV)-Spezies mit einer Bande im elektronischen Spektrum bei 715 nm. Mit Wasserstoffperoxid wird eine Bande bei 563 nm beobachtet, die dem Hydroperoxokomplex $[(L)Fe^{III}(OOH)(MeCN)]^{2+}$ zugeordnet werden kann.

Die Eisen(IV)-Bande des mit $PhI(OAc)_2$ oxidierten Komplexes verschiebt sich in Anwesenheit von Cycloocten nach $\lambda = 737$ nm. Gleichzeitig ändert sich der Kurvenverlauf der zeitabhängigen Messung bei diesen Wellenlängen (s. [Abbildung 4.17](#)). Dies deutet auf die Bindung der Oxoeisen(IV)-Spezies an die Doppelbindung des Cyclooctens hin, wie es im Epoxidierungspfad der katalytischen Oxidation von Cycloocten (siehe [Abbildung 2.5](#)) mit Intermediat **H** und den nachfolgenden Spezies postuliert ist. Ein solches Intermediat wurde ebenfalls im ESI-MS-Spektrum bei der Umsetzung von $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ mit Cycloocten und H_2O_2 beobachtet (siehe [Abschnitt 4.4.4](#)), nicht jedoch mit den Komplexen der fünfzähligen Bispidinliganden.

Eine Eisen(IV)-Verbindung konnte mit $PhI(OAc)_2$ und H_2O_2 ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden: Es wird mit beiden Oxidationsmitteln lediglich ein *high spin*- Fe^{III} -Signal mit $g = 4,3$ beobachtet, wie es auch bei mCPBA und TBHP entsteht. Diese Eisen(III)-Verbindung ist ein allgemeines Zerfalls- bzw. Oxidations-Produkt der reaktiven (Bispidin)Fe-Intermediate, konnte bisher aber nicht identifiziert werden.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß in diesem Kapitel eine Reihe oxidierter Eisen-Bispidinkomplexe beobachtet werden, die als Zwischenstufen der in [Abschnitt 2.2](#) beschriebenen Katalyse-Mechanismen auftreten. Die Mechanismen waren bisher hauptsächlich auf der Grundlage von Ausbeutestudien aufgestellt worden und konnten in der vorliegenden Arbeit durch die Untersuchung mit spektroskopischen und spektrometrischen Methoden unterstützt werden.

5 Katalytische Oxidation von Olefinen

5.1 Untersuchung der Wasserabhängigkeit der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$

5.1.1 Einleitung

Wie schon in [Abschnitt 2.2](#) beschrieben wurde, ist am Mechanismus der katalytischen Oxidation mit dem Eisenkomplex von L ein Gleichgewicht zwischen den Zwischenstufen $[(L)Fe^{IV}(O)(OH_2)]^{2+}$ **G** und $[(L)Fe^{IV}(OH)_2]^{2+}$ **F** beteiligt, die jeweils den Ausgangspunkt für den Dihydroxylierungs- und den Epoxidierungspfad bilden. Dies führte zu der Idee, dieses Gleichgewicht mit folgender Methode zu untersuchen: Der Komplex wird unter möglichst wasserfreien Bedingungen selektiv zur Zwischenstufe **F** oxidiert. Dies führt wie beschrieben zur selektiven Epoxidierung des Olefins. Durch Zugabe von Wasser sollte sich ein Teil von **F** in **H** umwandeln lassen, was sich in der Produktverteilung widerspiegelt.

Weil absolutes, wasserfreies H_2O_2 nur durch Destillation zu erhalten und aufgrund seiner Explosivität schwer zu handhaben ist, wurde eine alternative wasserfreie Wasserstoffperoxid-Quelle gesucht. Die Wahl fiel auf das kommerziell erhältliche $H_2O_2 \cdot CO(H_2N)_2$, das lange bekannt und als Oxidationsmittel gut geeignet ist [77]. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen, daß es sich bei der Verbindung um ein wasserstoffgebundenes Addukt handelt [78]. H_2O_2 -Harnstoff zeichnet sich durch eine hohe Langzeitstabilität bei einem gleichzeitig hohem Gehalt an aktivem H_2O_2 von 35% aus. Trotzdem ist seine Handhabung relativ ungefährlich, wie Untersuchungen der Explosivität gezeigt haben [77].

5.1.2 Experimente

Die Präsenz von Harnstoff in der Reaktionslösung birgt das Risiko, daß die katalytischen Eigenschaften der Eisenkomplexe verändert werden. Blindexperimente mit Wasserstoffperoxid-Lösung in Anwesenheit von Harnstoff haben jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Tabelle 5.1: Wasserabhängigkeit der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$. Angegeben sind, außer bei 20 μ l, die Mittelwerte von drei Experimenten sowie ihrer Standardabweichung σ .

Oxidationsmittel	Zugabe H ₂ O		TON E	$\sigma(E)$	TON D	$\sigma(D)$
	μ l	Äq				
H ₂ O ₂ -Harnstoff	0	0	0,67	0,07	6,11	0,45
	10	300	0,74	0,01	7,90	0,03
	20	600	0,72	0,00	5,20	0,00
	40	1200	0,79	0,03	5,72	1,38
H ₂ O ₂ (aq) (60%)	0	12	0,77	0,14	2,22	0,19

Die Experimente wurden mit in absolutem Acetonitril unter Inertgasatmosphäre und mit über CaH₂ getrocknetem und destilliertem Cycloocten durchgeführt. Als Katalysator kam $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ zum Einsatz, das aus wasserfreiem Eisentriflat und dem Liganden unter Inertgasbedingungen synthetisiert wurde (siehe [Abschnitt 7.3.1](#)). 1 ml einer 1,91 mM Lösung des Eisenkomplexes mit 0,3 ml Cycloocten wurden in Acetonitril vorgelegt und mit 1,7 ml einer 4,39 mM Lösung von H₂O₂·CO(NH₂)₂ (bezogen auf das enthaltene Wasserstoffperoxid), jeweils in Acetonitril, versetzt. Damit liegen die Edukte in einem Konzentrationsverhältnis von 1:7:1200 ($[(L)Fe^{II}(X)_2]^{2+}$:H₂O₂:Cycloocten) vor.

Der Ansatz wurde 35 min gerührt und dann wäßrig analog der Vorschrift in [Abschnitt 7.4.3](#) aufgearbeitet. Um den Wassereinfluß besser herausarbeiten zu können, wurden die Ansätze mit verschiedenen Mengen an destilliertem, entgastem Wasser versetzt. Die Ergebnisse finden sich in [Tabelle 5.1](#).

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist eine gewisse Wasserabhängigkeit der Ausbeute erkennbar. Mit steigendem Wassergehalt des Ansatzes ist eine Erhöhung der Epoxid-Ausbeute von 0,67 auf 0,77 TON zu erkennen, die signifikant größer ist als die ebenfalls angegebenen Standardabweichungen vom Mittel mehrerer Experimente. Die

Diol-Ausbeute verhält sich hingegen uneinheitlich und schwankt um einen Wert von 5,2 TON. Der Wert von 7,9 TON bei einer Zugabe von 10 μ l Wasser ist wahrscheinlich ein Ausreißer.

40 μ l H_2O entsprechen einer Stoffmenge von 2,2 mmol, was 1200 Äquivalenten Wasser bezogen auf die Menge des im Ansatz enthaltenen Eisenkomplexes ($1,91 \cdot 10^{-6}$ mol) entspricht. 10 μ l Wasser sind immerhin noch 300 Äquivalente.

Die Experimente mit H_2O_2 (wäßrige Lösung mit einem H_2O_2 -Gehalt von 60%) wurden unter den in [Abschnitt 7.4.3](#) beschriebenen Bedingungen durchgeführt, wobei die Mutterlösung mit 34 μ l Wasserstoffperoxid auf 10 ml Acetonitril angesetzt wurde. Die Benutzung von 0,3 ml dieser Lösung pro Versuch bedingt die Einbringung von 25,1 μ mol Wasser, was 12 Äquivalenten H_2O pro Molekül Eisenkomplex entspricht.

Tabelle 5.2: Wassergehalt verschiedener Chemikalien. Der Wassergehalt von Cycloocten und Acetonitril wurden durch Karl-Fischer-Titration bestimmt, alle weiteren aus den Hersteller-Angaben berechnet.

Stoff	$c(H_2O) / \frac{\mu g}{g}$	$c(H_2O) / mM$
Cycloocten	5	$4,59 \cdot 10^{-2}$
Acetonitril	1300	12,7
Acetonitril wasserfrei (99,9%)		0,44
H_2O_2 (60%)		$26,6 \cdot 10^3$

Das selbstgetrocknete Acetonitril enthielt laut Bestimmung des Wassergehalts mittels eines Karl-Fischer-Titrators 1300 $\mu g/g$ Wasser (siehe [Tabelle 5.2](#)), was sich aufgrund seines stark hygroskopischen Charakters mit der üblichen Laborausstattung kaum verringern läßt [79]. Die Messungen wurden daher mit Acetonitril (wasserfrei, 99,8%) von Sigma-Aldrich durchgeführt, das laut Spezifikation 0,001% Wasser enthält. Dies sind umgerechnet auf einen Versuchsansatz, der 2,7 ml Acetonitril enthält, 1,5 μ mol H_2O .

Das getrocknete Cycloocten enthielt 5 $\mu g/g$ H_2O , was $2,28 \cdot 10^{-8}$ mol H_2O in 0,3 ml Cycloocten entspricht. Sein Wassergehalt hat somit kaum einen Einfluß auf den Fortgang der Reaktion.

5.1.3 Fazit

Aus diesen Betrachtungen läßt sich schlußfolgern, daß auch bei den „wasserfreien“ Versuchen, aufgrund der eingesetzten Chemikalien schon signifikante Mengen an Wasser vorhanden waren. Diese liegen unter idealen Bedingungen in der Größenordnung der Menge an eingesetztem Eisenkomplex, sind aber vermutlich etwas größer. Die Zugabe von H₂O zu den oben beschriebenen Versuchen vergrößert also lediglich den Wasserüberschuß. Dies ist eine Erklärung dafür, daß keine deutliche Abhängigkeit meßbar war.

Ein weiterer deutlicher Fakt, der in [Tabelle 5.1](#) auffällt, ist die deutliche Abweichung der gemessenen Turn-Over Numbers von den in der Literatur bekannten [27], auch wenn man berücksichtigt, daß hier unter anderen Bedingungen gearbeitet wurde. Diese Beobachtung wird im Folgenden näher untersucht.

5.2 Oxidation von Cycloocten mit [(L)Fe(H₂O)(MeCN)](BF₄)₂ und „Single Oxygen“-Donoren

Tabelle 5.3: Katalytische Oxidation von Cycloocten mit verschiedenen Oxidationsmitteln. Die Oxidationen wurden in Acetonitril an Luft bei 25°C durchgeführt, die Konzentration des Eisenkomplexes beträgt jeweils 0,7 mM.

Oxidationsmittel	TON (Epoxid)	Bedingungen
TBHP	20,0	Luft, 35 min, Verhältnis 1:20:1000
Ph-I=O	0,8	Luft, 35 min, Verhältnis 1:10:1000
Ph-I=O	26,0	Luft, 15 h, Verhältnis 1:10:1000
PhI(OAc) ₂	2,25	Luft, 35 min, Verhältnis 1:10:1000

Die Oxidationsmittel TBHP und Iodosobenzol zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Gegensatz zu H₂O₂ jeweils nur ein Sauerstoffatom auf den Eisenkomplex übertragen können und dabei den Hydroperoxokomplex als Zwischenstufe überspringen. Es ist daher interessant zu untersuchen, wie sich dieser mechanistische Unterschied auf die Ausbeute der katalytischen Oxidation auswirkt.

All diesen Oxidationsmitteln ist gemeinsam, daß sie an Luft als einziges Oxidationsprodukt Cyclooctenoxid liefern. Es findet also keine Dihydroxylierungsreaktion statt. Dies ist im Einklang mit dem Mechanismus in [Abbildung 2.5](#): Der Dialkohol wird durch Reaktion des Olefins mit dem Dihydroxokomplex **F** (siehe [Abschnitt 2.2](#), [Abbildung 2.5](#)) gebildet, die durch Umlagerung einer OH-Gruppe des H_2O_2 im vorgelagerten Hydroperoxo-Komplex **E** entsteht. Da diese Zwischenstufen nur bei der Reaktion mit H_2O_2 entstehen können, kann der Dihydroxylierungspfad mit den in diesem Abschnitt besprochenen Oxidationsmitteln nicht durchlaufen werden.

Aufgrund dieser Tatsache konnte auf die standardmäßige wäßrige Aufarbeitung der Katalyse-Ansätze verzichtet werden. Die Reaktion wurde statt dessen durch Entfernung des Eisenkomplexes mittels einer kurzen Silicagelsäule gestoppt, nachdem in Vorversuchen das Fehlen von Alkoholen im Produktspektrum verifiziert wurde.

Die in [Tabelle 5.3](#) zusammengefaßten Ergebnisse und Versuchsbedingungen zeigen, daß die Oxidationsmittel äußerst unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Mit 20 Äquivalenten Oxidationsmittel und 35 min Reaktionszeit ergibt sich für TBHP bei Durchführung der Reaktion an Luft eine Ausbeute von 20,85 TON. Iodosobenzol ergibt unter diesen Bedingungen lediglich 0,8 TON Epoxid. Dies kann damit zusammenhängen, daß Iodosobenzol in Acetonitril fast nicht löslich ist und die Konzentration des freien Oxidationsmittels nur gering ist. Wahrscheinlich findet die Reaktion deshalb ausschließlich im Bereich der Phasengrenze statt. Dies wird durch die Beobachtung unterstützt, daß nach 15 h Reaktionszeit die Ausbeute schon auf 26 TON anwächst. Außerdem ergibt sich mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ als Oxidationsmittel, das eine homogene Lösung bildet, eine Ausbeute von 2,25 TON.

Zusammenfassend läßt sich also zeigen, daß durch die direkte Bildung der Oxoeisen(IV)-Spezies die Produktion von Dialkoholen unterdrücken läßt. Dies steht im Einklang mit den publizierten Mechanismusvorschlägen.

5.3 Effekt des Gegenions auf die gemessene Ausbeute

5.3.1 Einleitung

Wie in [Abschnitt 5.1.3](#) schon erwähnt wurde, treten mit $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ als Katalysator deutliche Abweichungen bei den gemessenen Ausbeuten (angegeben als TON) im Vergleich zu den veröffentlichten Werten [\[27\]](#) auf. Unter Inertgasatmosphäre werden 1,5 TON Dihydroxocycloocten und 1 TON 1,2-Epoxycycloocten angegeben (siehe

auch [Tabelle 2.1](#)), während in den Experimenten zur Wasserabhängigkeit Werte in der Größenordnung von 0,6 TON (Epoxid) und 6 TON (Dialkohol) ermittelt wurden (siehe [Tabelle 5.1](#)).

Die Katalyseexperimente in [\[27\]](#) wurden mit dem Tetrafluoroborat-Salz des Komplexes durchgeführt, während in dieser Arbeit das Triflat-Salz verwendet wurde, um die Wasserfreiheit des Komplexes zu garantieren. Die Vermutung liegt daher nahe, daß die unterschiedlichen Ergebnisse ihre Ursache in der Verwendung unterschiedlicher Gegenionen haben. Zum Beispiel ist Tetrafluoroborat dafür bekannt daß es F^- abspalten kann:



Umkehrt ist BF_3 aufgrund der delokalisierten π -Bindung relativ stabil und ist ein relativ schwacher Akzeptor für die Addition eines F^- . Diese Tatsache nutzt man in der Synthese von BF_3 im Labormaßstab, bei der es durch Thermolyse von Diazoniumtetrafluoroboraten hergestellt wird [\[80\]](#).

Das eliminierte Fluoridion kann dann unter Vergiftung des Katalysators an das Eisen koordinieren. Massenspektrometrische Untersuchungen untermauern diese Vermutung (siehe [Abschnitt 4.4.5](#)): Bei Versuchen mit dem Komplex $[(L^\circ)Fe(MeCN)](BF_4)_2$ konnte der Fluorokomplex $[(L^\circ)Fe-F]^+$ nachgewiesen werden, der prinzipiell auch mit dem in diesem Abschnitt untersuchten Komplex von L gebildet werden kann.

5.3.2 Experimente

Um den Effekt des Gegenions des Komplexes auf die Ausbeute zu untersuchen, wurden Katalyseexperimente nach der in [Abschnitt 7.4.3](#) beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Die Endkonzentrationen sind 0,7 mM (Eisenkomplex), 7 mM (H_2O_2) und 700 mM (Cycloocten). Die Wasserstoffperoxid-Lösung wird innerhalb von 30 min mittels einer Spritzenpumpe zugegeben und die Reaktion nach weiteren 5 min durch Zugabe von 1-Methylimidazol gestoppt. Die entstandenen Alkohole werden durch Zugabe von Essigsäureanhydrid basenkatalysiert verestert, die Reaktionsprodukte mit Chloroform extrahiert und abschließend gaschromatographisch analysiert. Die interessierenden Gegenionen wurden der Mutterlösung des Eisenkomplexes in Form ihrer Natriumsalze hinzugefügt und vor dem Start einige Zeit gerührt, um eine Reaktion mit dem

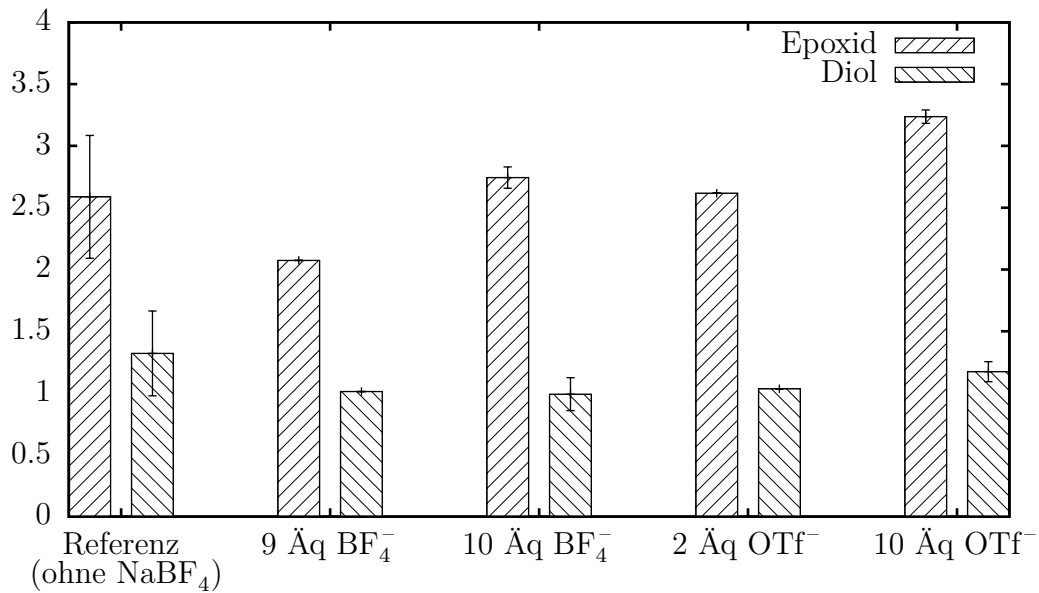


Abbildung 5.1: Effekt der Zugabe von NaBF₄ bzw. NaOTf zum Katalyse-Ansatz mit [(L)Fe(X)₂](BF₄)₂. Die angegebenen Äquivalente beziehen sich auf das zugegebene NaBF₄.

Eisenkomplex zu ermöglichen.

Zunächst wurde die katalytische Oxidation mit [(L)Fe(X)₂](BF₄)₂ durchgeführt, die Ergebnisse sind in [Abbildung 5.1](#) zusammengefaßt. Als Reaktionsbedingungen wurden die Standardbedingungen an Luft gewählt.

Die mit „Referenz“ bezeichneten Messungen sind Vergleichsmessungen *ohne* Zugabe von Salzen. Die angegebenen 2,6 TON Epoxid und 1,3 TON Dialkohol stimmen recht gut mit dem Literaturwert überein (2,2 bzw. 1,6 TON [27]) und entsprechen der Präsenz von 2 Äquivalenten BF₄⁻. Die in der Abbildung angegebenen Äquivalente beziehen sich auf das zugegebene NaBF₄. Das heißt, daß die Gesamtmenge des vorhandenen BF₄⁻ die Summe aus den Ionen des Eisenkomplexes plus dem in Form von NaBF₄ zugegebenen Tetrafluorborat ist.

Bei Zugabe von NaBF₄ ändern sich die erzielten Ausbeuten nur wenig und stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Referenzwert überein. Das selbe Bild ergibt sich bei der Zugabe von 2 bzw. 10 Äquivalenten NaOTf, die ebenfalls keinen signifikanten Effekt zeigt.

Dies erlaubt die Schlußfolgerung, daß nicht das Triflat-Ion die Ausbeute erhöht, indem es zum Beispiel als zusätzliches Oxidationsmittel wirkt. Statt dessen scheint das Tetrafluoroborat-Anion die Reaktion zu bremsen.

Um dies zu untersuchen, wurde der umgekehrte Versuch durchgeführt, indem statt Tetrafluoroborat Triflat als Gegenion des Eisenkomplexes eingesetzt wurde: Die Katalyse wurde mit $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ an Luft durchgeführt und der Komplexlösung vor dem Start der Reaktion wieder $NaBF_4$ und $NaOTf$ zugesetzt. Die Ausbeuten sollten nach den obigen Ausführungen dann von einem hohen Niveau aus starten, weil kein BF_4^- anwesend ist, und bei $NaBF_4$ -Zugabe sinken. Zugabe von $NaOTf$ sollte keinen großen Effekt haben, wenn es keine beschleunigende Wirkung hat. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in [Abbildung 5.2](#) graphisch dargestellt.

In [Abbildung 5.2](#) (a) wird zunächst die Abhängigkeit von der OTf^- -Zugabe untersucht. Die Äquivalente OTf^- beziehen sich wieder auf das zugegebene Triflat.

Die Ausbeute startet bei der Referenzmessung ohne Triflatzugabe bei 3,1 TON Epoxid und 6,2 TON Diol. Mit Erhöhung der OTf^- -Konzentration steigt die Epoxidausbeute linear auf 3,8 TON, während die Dialkohol-Ausbeute auf 4,3 TON fällt. Das Triflation hat also eindeutig einen Einfluß auf die Reaktion, der allerdings uneinheitlich ist: Die Epoxidbildung wird erhöht, während die Dialkoholbildung verringert wird. Da keine Untersuchung des Einflusses der Reaktionszeit durchgeführt wurde, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden, ob es sich um einen kinetischen Effekt handelt.

Die Abhängigkeit der Reaktion von der Tetrafluoroborat-Konzentration ist wesentlich deutlicher, wie [Abbildung 5.2](#) (b) zeigt: Die Ausbeute sowohl des Epoxides als auch des Dialkohols fällt von den Ausgangswerten 3,1 TON (Epoxid) und 6,2 TON (Diol) exponentiell bei Erhöhung der $NaBF_4$ -Konzentration, um sich schnell und „asymptotisch“ einem Minimum anzunähern¹. Dieses wird bei beiden Oxidationsprodukten ungefähr bei der Zugabe von zwei Äquivalenten $NaBF_4$ erreicht. Im Gegensatz zu dem Kurvenverlauf in [Abbildung 5.2](#) (a) wird hier gleichzeitig das Ausbeuteverhältnis invertiert: Während die Reaktion anfangs von der Dialkoholbildung dominiert wird, ist das Hauptprodukt nun das Epoxid. Damit entsprechen die Ausbeuten nun im Rahmen der Meßgenauigkeit den Ergebnissen von Bautz et al. [27]. Diese sind in dem Graphen eingezeichnet und bilden das oben erwähnte Minimum des Kurvenverlaufes.

Damit ist die Ursache für die deutlich unterschiedlichen Ergebnisse bei der Durchfüh-

¹Der Begriff Asymptote ist hier streng genommen nicht zulässig, weil es sich nicht um die Annäherung einer Kurve an eine Gerade im Unendlichen handelt

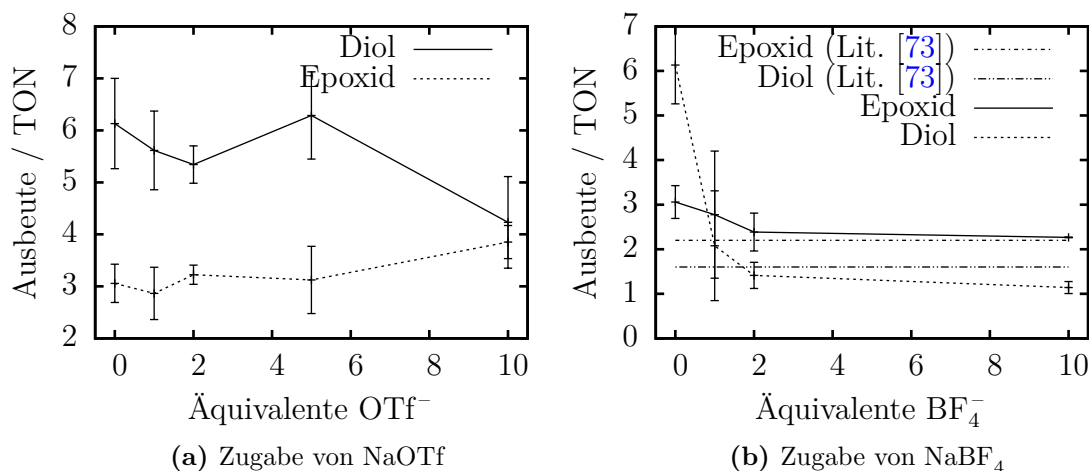


Abbildung 5.2: Veränderung der Ausbeute der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit $[(L)Fe(X)_2](OTf)_2$ bei Zugabe von Natriumtriflat (links) und Natriumtetrafluoroborat (rechts). Reaktionsbedingungen: $c(\text{Komplex})=0,7$ mM, 10 Äquivalente H_2O_2 , 1000 Äquivalente Cycloocten, Reaktionszeit: 35 min, Reaktionsführung an Luft.

zung der Reaktion mit unterschiedlichen Eisenkomplex-Salzen gefunden: Die Präsenz von BF_4^- entscheidet deutlich über den Verlauf der katalytischen Oxidation. Ob die in Gleichung 5.1 beschriebene Eliminierung eines Fluoridions die Ursache sein könnte, wurde untersucht, indem die Lösung des Eisenkomplexes mit NaF versetzt wurde (siehe Tabelle 5.4).

Untersucht wurde wieder das Triflatsalz des Eisenkomplexes. Seine Mutterlösung wurde mit 2 bzw. 20 Äquivalenten NaF versetzt und dann nach längerer Einwirkungszeit wieder unter den Standardbedingungen an Luft die Ausbeuten der Oxidation von

Tabelle 5.4: Einfluß der Zugabe von NaF zur Reaktionslösung auf die Ausbeute der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril. Es ist erkennbar, daß die Ausbeuten in Anwesenheit eines Überschusses von NaF deutlich verringert werden.

Äq NaF	TON E	$\sigma(E)$	TON D	$\sigma(D)$
0	3,20		6,30	
2	3,29	1,40	5,42	0,62
20	0,43	0,02	0,90	0,03

Cycloocten bestimmt. [Tabelle 5.4](#) zeigt deutlich den Effekt des NaF-Gehalts: Die Bildung sowohl des Epoxides als auch des Dialkohols wird deutlich auf 10-15% der Ursprungswerte verringert. Im Gegensatz zu den Versuchen mit BF_4^- ist die Ausbeute des Dialkohols weiterhin größer als die des Epoxides. Außerdem wird die maximale Verringerung erst bei 20 Äquivalenten NaF erreicht, während NaBF_4 die TON schon bei 2 Äquivalenten minimiert. Die Blockierung der freien Koordinationsstellen des Komplexes scheint somit nicht der Haupteffekt zu sein. Da F^- eine bekannt starke Affinität zu Eisenzentren besitzt, sollte die komplette Absättigung der Koordination schon bei Zugabe von zwei Äquivalenten erfolgen, was hier eindeutig nicht der Fall ist.

5.3.3 Fazit

Bei der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit dem Komplex $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ wurden starke Abweichungen der gemessenen Ausbeuten zur Literatur festgestellt. Durch Untersuchung der Katalyse mit dem Triflat- bzw. Tetrafluoroborat-Salz des Komplexes unter Hinzufügen von NaBF_4 , NaOTf und NaF konnte festgestellt werden, daß die Ursache der Gehalt an BF_4^- -Ionen in den in der Literatur durchgeführten Versuchen ist. Die genaue Ursache konnte aber nicht festgestellt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen nötig, z.B. ob aus dem Tetrafluoroborat gebildetes BF_3 die Ursache ist. Außerdem wurden die beschriebenen Versuche bisher nur an Luft durchgeführt. Interessant wäre die Wiederholung unter Inertgasatmosphäre und unter Verwendung von $^{18}\text{O}_2$.

5.4 Katalyse mit Komplexen von L^{Me}

5.4.1 Einleitung

Da beim Eisenkomplex des Liganden L durch letzteren nur 4 Koordinationsstellen belegt sind, können zwei weitere Liganden an das Zentralatom koordinieren. Im Gegensatz zu den fünfzähligen Liganden L° und L^{u} sind daher beispielsweise bei der Bildung des Oxoeisen(IV)-Komplexes zwei Isomere möglich, bei denen der Oxoligand entweder *trans* zu N^3 oder *trans* zu N^7 koordiniert. Durch Modifizierung des Liganden und damit verbundene Steuerung der Koordinationsgeometrie sollte es möglich sein, analog zu der Isomerie des Ligandenpaares L° und L^{u} (siehe [Abschnitt 2.1](#)) die Reaktivität der

vierfachkoordinierten Komplexe zu steuern.

Struktur und Bindungssituation in den Komplexen der tetradentaten Liganden L und L^{Me} wurden mittels Dichtefunktional-Rechnungen [65] untersucht. Anhand eines hexadentaten Modells konnten hierbei Informationen über die relativen Stabilitäten verschiedener Koordinationsgeometrien gewonnen werden. In den Rechnungen wird der Bispidin-Ligand durch Pyridinmoleküle modelliert, die an das Zentrale Eisenion koordinieren. Die weiteren Koordinationsstellen wurden durch zwei Acetonitril- und ein Wassermolekül belegt. Dabei stellt sich heraus, daß starke Donorliganden bevorzugt *trans* zu N^3 koordinieren. Der Triplett-Zustand wird dabei relativ zum Quintett stabilisiert, ist also für das reale System der relevante Zustand. Im Triplett-Grundzustand blockieren die Methylgruppen der Pyridyl-Donoren Koordinationsstelle *trans* zu N^3 effektiv und zwingen so den Oxo-Liganden der untersuchten Oxoeisen(IV)-Spezies, an die elektronisch weniger bevorzugte Koordinationsstelle *trans* zu N^7 zu koordinieren.

Der analoge Komplex $[(L)\text{Fe}(\text{O})]^{2+}$ liegt im Gegensatz dazu im Quintett-Zustand vor. Dieser wird auch für das L^{Me} -Modell untersucht, wobei sich zeigt, daß seine Struktur analog derer des L -Komplexes ist: Die Koordination des Oxo-Liganden *trans* zu N^3 40,1 kJ/mol ist stabiler, d.h. auch hier würde der Oxo-Ligand *trans* zu N^3 koordinieren. Wie schon erwähnt, ist aber der Triplett-Zustand stabiler und daher die *trans*- N^7 -Spezies relevant.

5.4.2 Experimente

Bei der Synthese von $[(L^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{OTf})_2$ ergab sich das Problem, daß sich von dem Komplex kein definierter Feststoff erhalten ließ (d.h. weder ein Pulver noch Kristalle). Statt dessen bildete sich unter allen getesteten Methoden jeweils ein grünes Öl.

Der Chlorokomplex des Komplexes hingegen ist leicht zugänglich, indem L^{Me} in absolutem Acetonitril mit wasserfreiem FeCl_2 umgesetzt wird: Es bildet sich binnen kurzer Zeit ein orangener Feststoff, der nach Abfiltrieren und Waschen als der reine Komplex $(L^{\text{Me}})\text{FeCl}_2$ identifiziert wird.

Ein wichtiger Aspekt ist die Vergleichbarkeit der Ausbeuten von Oxidations-Katalysen mit den Eisenkomplexen von L^{Me} und L . Bei letzterem wurden Komplexe mit den schwachkoordinierenden Gegenionen BF_4^- und OTf^- verwendet. Weil der Chloroligand eine hohe Affinität für Eisen besitzt und entsprechend zu erwarten ist, daß er nur langsam durch andere Liganden ausgetauscht wird, ist $(L^{\text{Me}})\text{FeCl}_2$ für die geplanten

Katalyseexperimente ungeeignet. Es sollte daher ein Komplex mit nicht koordiniertem Gegenion durch Metathese synthetisiert werden.

Das klassische Chlorid-Austauschreagenz Silber (in Form von z.B. AgOTf) kann in diesem Fall nicht angewendet werden, weil es den Eisenkomplex oxidieren und damit deaktivieren würde.

Statt dessen wurden die Thallium-Salze $Tl(OTf)$ und $Tl(PF_6)$ eingesetzt, um den Chloroliganden auszutauschen. Hierbei mußte mit großer Vorsicht vorgegangen werden, da Thalliumverbindungen stark toxisch sind. Dies trifft vor allem auf $Tl(I)$ -Salze zu, die in den K^+ -Metabolismus eingreifen und schon bei Aufnahme von 800 mg zum Exitus führen können.

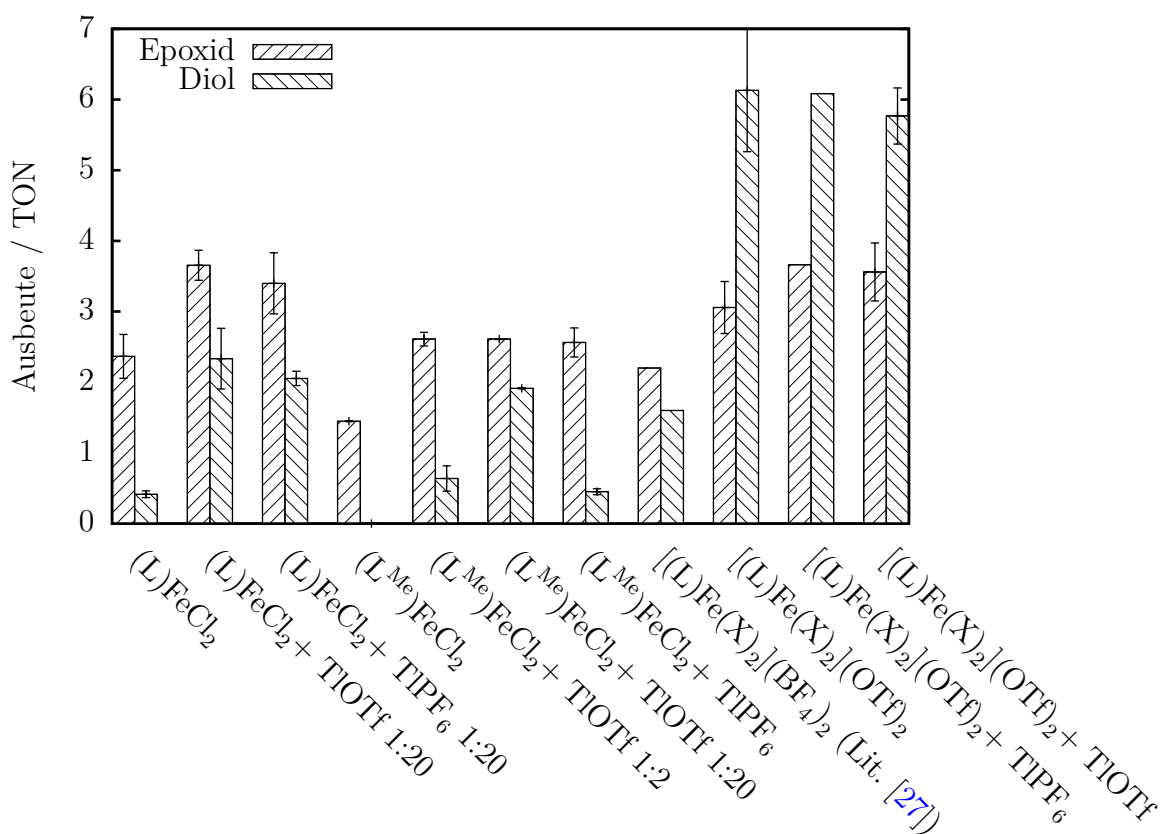


Abbildung 5.3: Ausbeuten in TON der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit Komplexen der Liganden L und L^{Me} und H_2O_2 in Acetonitril an Luft nach jeweils 35 min Reaktionszeit. Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift in [Abschnitt 7.4.3](#).

Um zu untersuchen, ob die Zugabe von Thalliumverbindungen den gewünschten Effekt bringt oder das Katalysator-System stört, wurden die in [Abbildung 5.3](#) gezeigten Kombinationen durchgetestet. Hierzu wurde zunächst der Komplex des Liganden L untersucht, dessen katalytischen Eigenschaften schon bekannt waren.

Der Vergleich der Ausbeuten mit $(L)FeCl_2$ und dem Literaturwert der katalytischen Oxidation mit $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ zeigt, daß der Chloroligand entgegen der Erwartungen die katalytisch aktiven Koordinationsstellen des Komplexes nicht vollständig blockiert. Die Ausbeute des Epoxid entspricht mit 2,37 TON ungefähr dem Wert in [\[73\]](#), während die Ausbeute des Diols jedoch mit 0,42 TON auf 25% des in Literatur gemessenen Wertes sinkt. Dies stimmt mit der Beobachtung in Literatur [\[53\]](#) überein, daß Katalysen mit Komplexen von L durch 1-Methylimidazol nicht vollständig abgebrochen werden. Offenbar binden der Chloroligand und 1-Methylimidazol entweder nicht irreversibel an die freien Koordinationsstellen des Eisens, oder sie sättigen seine Koordinationssphäre nicht vollständig ab. In beiden Fällen kann der Komplex weiteres Oxidationsmittel koordinieren und die Reaktion weiterlaufen. Ein Vergleich mit [Abbildung 2.5](#) läßt die Vermutung zu, daß eine Koordinationsstelle durch Cl^- oder 1-Methylimidazol abgesättigt ist, während die andere noch zur Bindung von Sauerstoff fähig ist. Diese Bindungssituation entspricht Intermediat **G**, wobei X dann Cl^- oder 1-Methylimidazol ist. Die Epoxidierung ist also noch möglich, während die Dihydroxylierung, die von Intermediat **F** abhängt, unterdrückt bzw. stark reduziert wird. Die Reaktivität des L-basierten Katalysators wird nur reduziert. Es ist daher davon auszugehen, daß in Intermediat **F** noch in geringerem Umfang gebildet werden kann.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Messungen mit $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ kommt es hier nicht zu einer Selektivitätsumkehr, sondern es wurde ein Verhältnis von Epoxid zu Diol von 5,6:1 gemessen.

Der Vergleich dieses Resultats mit dem Mechanismus in [Abbildung 2.5](#) läßt folgende Ursache vermuten: Nur einer der zwei Chloroliganden ist fest gebunden, der zweite läßt sich leicht durch einen Oxoliganden austauschen. Dementsprechend ist die Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit von Intermediat **F** von der Einführung des Chloroliganden unberührt und es bildet sich ein Oxoeisen(IV)-Komplex mit $X=Cl$ als Koligand, der die Oxidation des Cyclooctens zu Cyclooctenoxid vermittelt.

Da hier wie bei den Komplexen des pentadentaten Liganden L^o nur eine freie Koordinationsstelle für die Übertragung von sauerstoffbasierten Liganden zur Verfügung steht,

läßt sich eine ähnliche Reaktivität vermuten. Es wird jedoch unter den untersuchten Bedingungen, d.h. unter Beteiligung von Luftsauerstoff, noch eine gewisse Menge Dialkohol gebildet. Dies bedeutet, daß die Dihydroxylierung wie bei $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ keine radikalkontrollierte Reaktion ist, da aufgrund der Abfangreaktion durch den Disauerstoff der Luft die Bildung von Dialkoholen sonst unterdrückt würde.

Nach der Umsetzung des $(L)FeCl_2$ mit den Thalliumsalzen $Tl(OTf)$ und $Tl(PF_6)$ steigert sich sowohl die Diol- als auch die Epoxid-Ausbeute deutlich und reproduzierbar: Es ergeben sich jeweils 3,66 TON Epoxid und 2,33 TON Diol. Mit $Tl(OTf)$ und $Tl(PF_6)$ erreicht die Reaktion dabei im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Ausbeuten.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen an L^{Me} wurden daher, um vergleichbare Katalysatoren zu benutzen, mit $Tl(OTf)$ durchgeführt.

Die Benutzung von OTf^- beeinflusst die Reaktivität hier also offenbar nicht, im Gegensatz zur Katalyse mit $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$, die im rechten Teil der Graphik gezeigt wird. Zum Vergleich sind hier die schon aus [Abschnitt 5.3](#) ermittelten Ausbeuten (TONs) eingetragen, die eine inverse Selektivität der katalytischen Oxidation demonstrieren. Der Zusatz der Thallium-Salze ändert hier nichts an den Ausbeuten.

Der Komplex $(L^{Me})FeCl_2$ ergibt im Vergleich mit dem Komplex von L eine mit 1,45 TON um 37,5% verringerte Epoxid-Ausbeute, ohne jedoch Diol zu produzieren. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten $Tl(OTf)$ steigt die Epoxid-Ausbeute auf 2,61 TON bei gleichzeitiger Bildung von 0,64 TON Diol. Die Reaktivität entspricht also in etwa der von $(L)FeCl_2$. Bei Erhöhung der Tl-Zugabe auf 20 Äquivalente bleibt die Ausbeute des Epoxids konstant, während nun 1,91 TON Diol gebildet werden. Eine weitere Steigerung der Tl-Konzentration verändert diesen Wert nicht.

Der Vergleich mit der Literatur [73] zeigt, daß die Produktausbeuten unter diesen Bedingungen ($(L^{Me})FeCl_2$, 20 Äq $Tl(OTf)$, Luft) mit den Ausbeuten der Katalyse mit $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$ übereinstimmen. Es kann hier somit kein Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Liganden L und L^{Me} festgestellt werden.

5.5 Untersuchung der Regioselektivität mit Heptenen als Substrat

5.5.1 Einleitung

Um den Radikal-Charakter des Intermediates **C** (siehe [Abbildung 2.4](#)) näher zu untersuchen, wurden Versuche mit Heptenen als Substrat durchgeführt. Die Idee war, daß bei der Oxidation von *cis*- und *trans*-2-Hepten nicht nur selektiv das 2,3-Epoxyheptan entsteht. Vielmehr sollte aufgrund radikalischer Umlagerungen ein Isomerengemisch entstehen, dessen Produktverteilung die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der einzelnen Isomere widerspiegelt. Da das Radikal an C³ durch induktive Effekte am besten stabilisiert ist, sollte seine Ausbeute am größten sein, außerdem erwartet man, daß sich dieser Effekt bei höheren Temperaturen verstärkt. Allerdings muß man auch beachten, daß das 2- und das 3-Radikal aus statistischen Gründen häufiger sind als das 1-Radikal. Es wird somit aus statistischen Gründen ein Verhältnis von 1:2:2 vorhergesagt. [81]

5.5.2 Kalibrierung

Da der Gaschromatograph auf die Produkte kalibriert werden muß und die erwarteten Heptenderivate kommerziell nicht erhältlich sind, wurden zunächst die Dialkohole und Epoxide aus 1-Hepten, *cis*- und *trans*-2-Hepten sowie *cis*- und *trans*-3-Hepten synthetisiert. Hierzu wurden die Olefine mit OsO₄ dihydroxylert bzw. mit Metachlorperbenzoesäure epoxidiert. Um ein besseres Lauf- und Trennungsverhalten auf der GC-Säule zu erzielen, wurden die Dialkohole zusätzlich mit Essigsäureanhydrid verestert. Die genaue Vorschriften sind in [Abschnitt 7.4.1](#) beschrieben.

Mit den so erhaltenen Referenzsubstanzen wurden die Retentionszeiten ermittelt und eine Konzentrationsreihe angefertigt. Mittels linearer Regression mit dem Programm Galaxie von Varian wurde eine Kalibrierungsgerade erstellt, mit der das Programm aus dem zu den Proben gegebenen internen Standard (Naphthalin) bekannter Menge, und den Peakflächen der detektierten Reaktionsprodukte deren Konzentration berechnen kann. Weil die Referenzsubstanzen nur in begrenzter Menge zur Verfügung standen, wurde das Temperaturprogramm für Cycloocten-Derivate übernommen. Diese Vorgehensweise hat allerdings den Nachteil, daß *trans*-3,4- und *cis*-2,3-Diol nicht auftrennbar

sind. Weil die Ausbeute an Dialkohol für genauere Messungen zu gering ist, wurde im Folgenden auf die aufwendige Aufarbeitung mit Veresterung verzichtet. Statt dessen wurde der Katalysator durch Filtration über eine kurze Silicagelsäule entfernt und so die Reaktion gestoppt sowie das Aufbringen des Eisens auf die Chromatographensäule verhindert. Vorherige Blindexperimente haben gezeigt, daß beide Aufarbeitungsmethoden die gleichen Ergebnisse für die Epoxid-Ausbeute liefern.

5.5.3 Experimente

Die Beteiligung von radikalischen Intermediaten durch Umlagerungsreaktionen läßt sich am besten untersuchen, indem man eine temperaturabhängige Ausbeutestudie durchführt.

Zur Vorbereitung wurde zuerst untersucht, welche Reaktionsprodukte überhaupt bei der katalytischen Oxidation von Heptenen gebildet werden. Hierbei wurde der Schwerpunkt der Studie auf die Untersuchung der Reaktivität von *cis*-2-Hepten gelegt: Bei einer Beteiligung von Radikalen sollten hier neben den Oxidationsprodukten in 2-Position zwei Umlagerungsprodukte entstehen: Das 1-Epoxid und 1,2-Diol sowie die

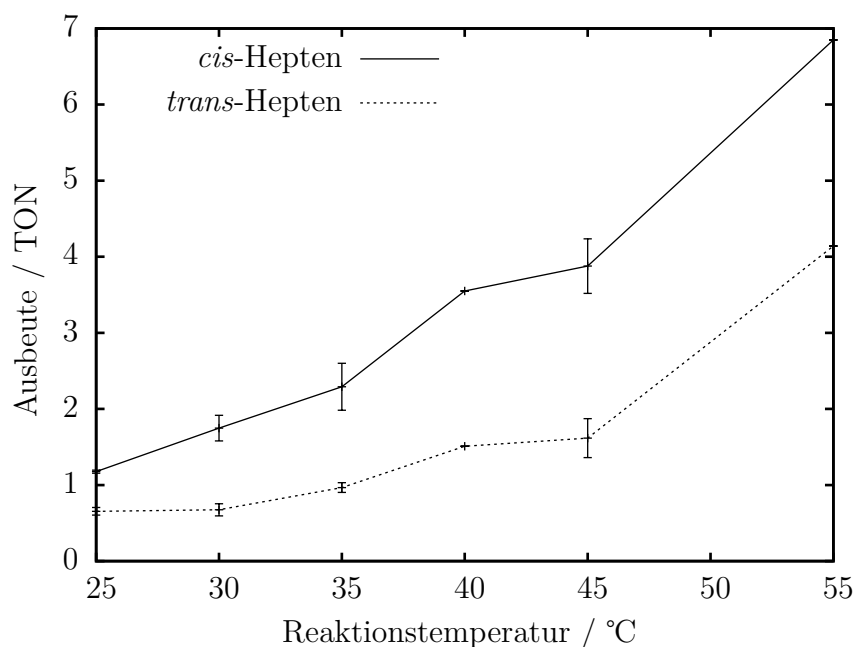


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung an Luft. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung mehrerer Messungen dar.

cis- und *trans*-Isomere des 3-Epoxids und 3,4-Diols. In der Praxis wurden die Versuche mittels der in [Abschnitt 2.2](#) beschriebenen Vorschrift der Arbeitsgruppe Que [12] durchgeführt. Dabei entstanden als Hauptprodukte *cis*-2- und *trans*-2-Epoxyheptan sowie, in weit geringerem Ausmaß (ca. 0,2 TON), 1-Epoxyheptan und ein Peak, der als *cis*-2,3 / *trans*-3,4-Diol identifiziert wird (siehe oben). Aus Plausibilitätsgründen handelt es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um das *cis*-2,3-Diol; die Ausbeute liegt in einer Größenordnung von 0,1 TON.

Daß bei der katalytischen Oxidation aliphatischer Olefine nur geringe Ausbeuten erzielbar sind, ist literaturbekannt. Höhere Wechselzahlen sind meist nur mit aromatischen Olefinen wie Styrol erzielbar.

In [Abbildung 5.4](#) sind die Ergebnisse der katalytischen Oxidation von *cis*-2-Hepten an Luft mit dem Liganden L^o dargestellt. Wie erwartet, vergrößert sich die Ausbeute der Reaktion mit steigenden Temperaturen. Außerdem entsteht neben dem bei einem konzertierten Mechanismus erwarteten *cis*-Epoxid auch das durch Rotation um die Einfachbindung des Radials entstehende *trans*-2-Heptenoxid. Die Steigerung der Ausbeuten ist für die beiden Substanzen ungleich. Um diesen Effekt besser zu erkennen, wurde in [Abbildung 5.5](#) der RC-Wert („retention of configuration“) gegen die Temperatur aufgetragen. Der RC-Wert berechnet sich nach $RC = 100 \cdot \frac{cis-trans}{cis+trans}$. Der RC-Wert fällt von 45% auf 25% bei 55°C, was bedeutet, daß mehr *cis*- als *trans*-Heptenoxid gebildet wird.

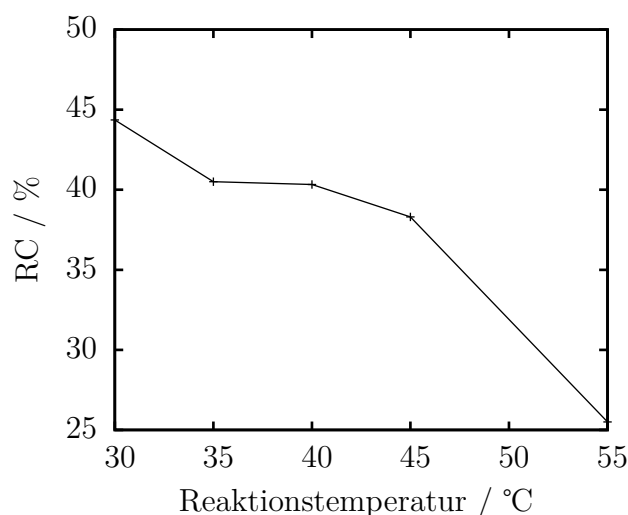


Abbildung 5.5: Konfigurationserhaltung bei der katalytischen Oxidation von *cis*-2-Hepten mit H₂O₂

Dies steht im Widerspruch zur der Annahme, daß die Rotationsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zunimmt. Dies sollte eigentlich dazu führen, daß bei hohen Temperaturen im Mittel beide Isomere gleichberechtigt entstehen. Es könnte jedoch auch die Bildungs-Geschwindigkeit des *cis*-Heptenoxids schneller zunehmen als die Rotationsgeschwindigkeit. Da diese Effekte gegenläufig sind, erklärt dies die beobachtete Abnahme des RC-Wertes.

5.6 Sauerstoffverbrauch der Oxidation von Cycloocten mit $[(L^o)Fe^{II}(X)_2]^{2+}$

Wie die mechanistischen Untersuchungen gezeigt haben, hat die Anwesenheit von Sauerstoff einen starken Einfluß auf den Reaktionsmechanismus und letztendlich damit auch auf die erzielte Produktverteilung. Daher wurde in diesem Teilprojekt untersucht, wie sich die Sauerstoffkonzentration während der katalytischen Oxidation von Cycloocten verhält.

Hierzu wurde die Sauerstoffkonzentration mittels einer Clark-Elektrode gemessen. Diese besteht im wesentlichen aus einer Platin-Kathode und einer Silber-Anode, die in eine Elektrolytlösung eintauchen. Von der Meßlösung wird dieser Aufbau durch eine Teflon-Membran getrennt. Durch diese diffundiert der Sauerstoff der durch die angelegte Spannung zu Hydroxylionen reduziert wird; das Silber in der Ag/Ag⁺-Halbzelle wird dabei oxidiert. Dadurch fließt ein Strom, der zum Sauerstoff-Partialdruck proportional ist:

$$I_{Clark} \sim p(O_2) \quad (5.2)$$

Dieser Aufbau hat zur Folge, daß die Messung selbst die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionslösung langsam verringert. Außerdem ist die Messung abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle sowohl innerhalb des Probe als auch durch die Teflonmembran. Die Probelösung muß daher gut gerührt werden, um eine homogene Sauerstoffverteilung zu garantieren.

Weiters ist es wichtig, daß der Versuchsaufbau blasenfrei ist, damit keine Fehler durch Diffusion von Sauerstoff in die bzw. aus der Atmosphäre auftreten.

Diese Anforderungen wurden umgesetzt, indem die Messung in einer UV-Küvette durchgeführt wurde. Die Elektrode wird durch eine Bohrung im Deckel geführt, der

mittels Parafilm gasdicht abgeschlossen ist. Die Reaktionslösung wird mittels eines Magnetrührstabes durchmischt.

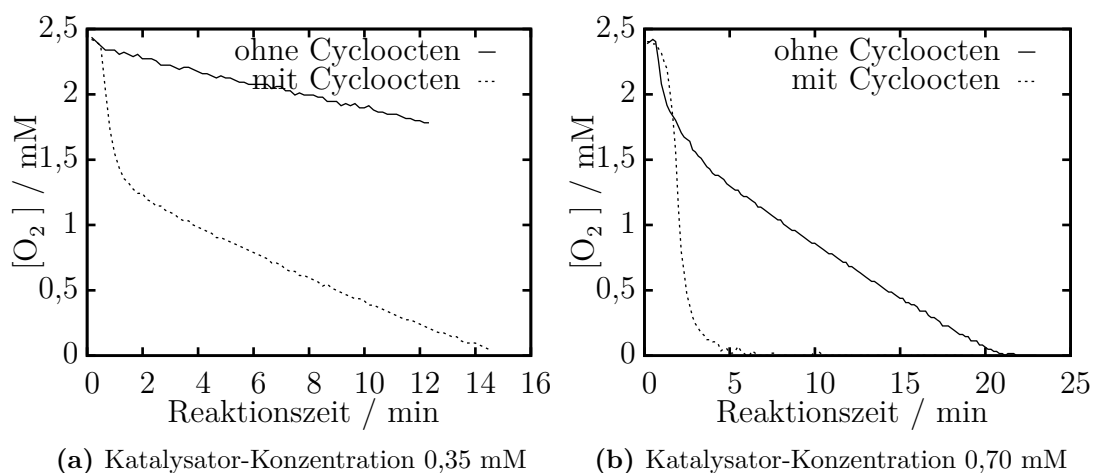


Abbildung 5.6: Zeitabhängigkeit der Sauerstoffkonzentration nach Zugabe von H_2O_2 zu einer Lösung von $[(L^o)Fe^{II}(X)](BF_4)$ mit (durchgezogene Linie) oder ohne (gestrichelte Linie) Cycloocten. Die Endkonzentrationen sind 0,7 mM (Eisenkomplex), 7 mM (H_2O_2) und 700 mM (Cycloocten).

Die Sauerstoffabnahme in Abwesenheit von Cycloocten ist möglicherweise auf eine Drift der Clark-Elektrode zurückzuführen. Der Eigenverbrauch der Elektrode aufgrund der an ihr erfolgenden Redoxreaktion kann aufgrund von durchgeführten Blindexperimenten, bei denen der Sauerstoffgehalt einer reinen Eisenkomplexlösung gemessen wurde, ausgeschlossen werden: In diesem Vergleichsexperiment blieb der Meßwert praktisch konstant.

Die Meßanordnung liefert nur relative Werte in Form des gemessenen Stromes durch die Clark-Elektrode. Um verwertbare Ergebnisse zu bekommen, wurde der Strom in die Sauerstoffkonzentration umgerechnet: Die Löslichkeit von Sauerstoff in Acetonitril, das im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft steht (also die maximale Sauerstoffkonzentration), beträgt $(2,426 \pm 6\%)$ mM [82]. Dieser Wert wurde als Konzentration zu Beginn der Messung angenommen.

Die maximal erreichbare TON, wenn man nur von H_2O_2 als Sauerstoffquelle ausgeht, beträgt 10, was einer Endkonzentration an Oxidationsprodukten von 7 mM, d.h. einer Stoffmenge von $21 \mu\text{mol}$ in 3ml, entspricht. Bei Raumtemperatur ist die maximale

Ausbeute, die aus dem Autoxidativen Einbau von O_2 stammt, 5 TON ($10,5 \mu\text{mol}$). Hieraus läßt sich schließen, daß die im Acetonitril gelöste Menge an O_2 mehr als viermal so groß ist wie der verbrauchte Sauerstoff, wenn man von dem (nicht vorliegenden) Fall eines abgeschlossenen Systems ausgeht. Der vorhandene Sauerstoff ist also *nicht* der limitierende Faktor in der Oxidationsreaktion.

Eine weitere interessante Beobachtung ist, daß die fortgesetzte Zugabe von H_2O_2 zu einer Lösung, die das Minimum der O_2 -Konzentration erreicht hat, keinen weiteren Effekt hat. Zugabe weiteren Eisenkomplexes führt aber zu einer raschen Abnahme der Sauerstoffmenge auf 0. Dies läßt darauf schließen, daß der Katalysator in irgendeiner Weise verbraucht wird.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Studien zu Intermediaten der Nicht-Häm-Eisen-Oxidationskatalyse mittels physikalisch-chemischer Analysemethoden durchgeführt. Hierbei wurden Eisenkomplexe von Bispidin-Liganden (substituierte 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanone) verwendet, deren Synthese und Eigenschaften in der Arbeitsgruppe Comba bereits seit längerem etabliert sind [42]. Durch das starre Ligandenrückgrat erzwingen Bispidin-Liganden eine oktaedrische Koordinationsgeometrie und lassen eine bzw. zwei Koordinationsstellen des Eisenzentrums frei. Hierdurch eignen sich die Komplexe als Katalysatoren für die Oxidation von Alkanen und Olefinen und bilden somit funktionelle Modelle für eisenhaltige Monooxygenasen.

Die katalytische Oxidation von Olefinen verläuft mit den Eisenkomplexen der fünfzähligen Liganden L^o und L^u [26] grundsätzlich anders als mit dem des vierzähligen Liganden L [27]: Während bei ersteren sowohl Dialkohol als auch Epoxid ausgehend von einer Oxoeisen(IV)-Spezies und einem kohlenstoffzentrierten Radikal-Intermediat gebildet werden (s. [Abbildung 2.4](#)), geschieht die Dihydroxylierung bei letzterem ausgehend von einem Eisen(IV)-Dihydroxokomplex sowie die Epoxidierung ausgehend von einer Eisen(IV)-Oxo-Hydroxo-Spezies (siehe [Abbildung 2.5](#)).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von den Kenntnissen über diese Mechanismen weitere Details über die beteiligten Intermediate zu erarbeiten.

In einem ersten Kapitel wurde die Oxidation des Komplexes $[(L)Fe^{II}(X)_2](OTf)_2$ mit den Oxidationsmitteln $PhI(OAc)_2$, TBHP, mCPBA und H_2O_2 mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Diese generieren Oxoeisen(IV)-Spezies über verschiedene Reaktionspfade: Mit $PhI(OAc)_2$ werden sie direkt gebildet, bei TBHP, mCPBA und H_2O_2 über den Zerfall des zunächst oxidativ addierten Oxidationsmittels (in Form einer Alkyl-, Acyl- bzw. Hydroperoxospezies). Bei allen Oxidationsmitteln konnten high-spin- Fe^{III} -Verbindungen mit g-Werten im Bereich von 4,3 nachgewiesen werden. Bei H_2O_2 sind diese Signale jedoch nur schwach ausgeprägt, was wahrscheinlich an der geringen Konzentration der Spezies liegt. Im Fall von mCPBA und TBHP wurden

scharfe Singulett-Peaks mit $g=2,023$ aufgenommen, die möglicherweise Hydroxylradikalen zuordenbar sind. Mittels Spin Trapping, dem ein weiteres Unterkapitel gewidmet ist, konnten diese jedoch nicht nachgewiesen werden. Weiterhin konnten mit beiden Oxidationsmitteln *low-spin*-Eisen(III)-Verbindungen nachgewiesen werden, die als Acyl- bzw. Alkylperoxo-Verbindungen identifiziert wurden.

In einem weiteren Kapitel wurde die Oxidation von $[(L)Fe^{II}(X)_2](OTf)_2$ mittels zeitabhängiger UV-Vis-Spektroskopie bei -35 °C untersucht. Die Startspektren des unreaktierten Komplexes zeigen einen Haupt-Peak bei 567 nm , der bei Zugabe des Oxidationsmittels schnell zerfällt. Gleichzeitig entsteht mit den Oxidationsmitteln mCPBA und TBHP jeweils eine Bande bei 768 nm , die durch Vergleich mit der Literatur einer Oxoeisen(IV)-Spezies zugeordnet werden kann (vgl. [Tabelle 4.1](#)). Die intermediär gebildete Acylperoxo-Verbindung bei mCPBA mit einer Bande bei 625 nm sowie die Alkylperoxo-Verbindung bei TBHP mit einer Bande bei 610 nm konnten ebenfalls beobachtet werden. $PhI(OAc)_2$ ist ein Oxidationsmittel, das bekanntermaßen in der Lage ist, Eisen(II)-Komplexe direkt unter Bildung von Oxoeisen(IV)-Spezies zu oxidieren [26, 72]. Dementsprechend wurden mit diesem Oxidationsmittel zwei Banden beobachtet: eine bei 483 nm , die der Soret-Bande von Porphyrin-Komplexen gleicht, sowie eine weitere Bande bei 715 nm , die einer Oxoeisen(IV)-Spezies zugeordnet werden kann und der 768 nm -Bande der Reaktion mit mCPBA und TBHP entspricht.

Bei der Oxidation mit $PhI(OAc)_2$ in Anwesenheit von Cycloocten wurde eine Verschiebung dieser Bande zu 737 nm beobachtet. Außerdem ändert sich der Extinktionsverlauf hin zu einem exponentiellen Zerfall.

Bei der Reaktion des Komplexes mit dem fünfzähligen Liganden L° , $[(L^\circ)Fe(X)](BF_4)_2$, mit Cycloocten und H_2O_2 im Überschuß in einem Methanol/Wasser-Gemisch konnte eine relativ langlebige violette Spezies beobachtet werden. Eine Bande im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei 538 nm sowie ein *ls*- Fe^{III} -Signal im X-Band-ESR mit g -Werten bei $2,181$, $2,14$ und $1,96$ deuten darauf hin, daß es sich um einen Eisen(III)-Hydroperoxo-Komplex handelt. Diese Zuordnung wird durch ESI-MS-Spektroskopie bestätigt.

ESI-Massenspektroskopisch wurde weiterhin das Katalyse-System mit dem Komplex $[(L^\circ)Fe(X)](BF_4)_2$, Cycloocten als Substrat und H_2O_2 als Oxidationsmittel untersucht, um die im Mechanismus der Katalyse (s. [Abbildung 2.4](#)) gezeigten Intermediate nachzuweisen. Im Unterschied zu den Ausbeutestudien, die dem Mechanismus zugrunde liegen,

wurde das H_2O_2 hier in einem Schritt zugegeben. Es wurde hierbei eine Reihe von Peaks identifiziert, die modifizierten metallfreien Liganden zuordenbar sind, was auf eine Dekomposition des Komplexes bei der Reaktion mit H_2O_2 hinweist. Bei Untersuchungen mit markiertem $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ wurde eine Hydroperoxo-Spezies mit der Summenformel $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{MeCN})(\text{OOH})(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ ($m/z = 437,2$) detektiert, deren Masse sich mit ^{18}O um 2 Einheiten verschiebt. Dies gilt ebenfalls für eine Hydroxospezies mit $m/z = 622,1$, die jedoch nur mit markiertem $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ beobachtet wurde. Die Zugabe von Cycloocten führte nicht zur Beobachtung der erhofften Addukte oxidierter Cyclooctenderivate.

Mit dem Komplex $[(\text{L})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{BF}_4)_2$ wurden in einem Methanol-Wasser-Gemisch ebenfalls Derivate des freien Liganden detektiert. Interessant ist hier vor allem die Bildung von N-Oxiden, bei der die Pyridylgruppen oxidiert werden. Diese Reaktion hat das Potential, die katalytische Aktivität des Komplexes zu begrenzen. Weiterhin konnten einige Fe^{III} -Peroxo-Komplexe beobachtet werden. Bei Durchführung der Reaktion in Anwesenheit von Cycloocten wurde eine Spezies mit $m/z = 640$ beobachtet, die als cyclooctenhaltige Spezies der Form $\{\text{Fe}^{n+}, \text{L}, \text{oxidiertes Cycloocten}, (\text{OH})_2, \text{O}, 2\text{H}\}$ identifiziert wurde.

In einem letzten Kapitel wurde die katalytische Oxidation von Olefinen weiter untersucht.

Die Beteiligung des Gleichgewichts der Intermediate **G** (Eisen(IV)-Oxo-Aqua) und **F** (Eisen(IV)-Dihydroxo) (s. Abbildung [Abbildung 2.5](#)) an der Oxidation von Cycloocten mit $[(\text{L})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{OTf})_2$ läßt vermuten, daß die Bildung der Oxidationsprodukte Cyclooctandiol und Cyclooctenoxid wasserabhängig ist. Tatsächlich wurde bei der Erhöhung der Wasserkonzentration eine Steigerung der Epoxid-Ausbeute beobachtet, was auf eine Bevorzugung des Eisen(IV)-Oxo-Aqua-Komplexes bei Anwesenheit größerer Mengen H_2O in der Reaktionslösung schließen läßt. Die direkte Oxidation des Komplexes zur Oxoeisen(IV)-Verbindung mit Ein-Sauerstoff-Donoren zeigt, daß sich auf diese Weise die Bildung von Dialkoholen aus Cycloocten unterdrücken läßt. Dies unterstützt den aufgestellten Mechanismus, demzufolge die Dialkohole durch Oxidation des Substrats mittels des Eisen-Dihydroxokomplexes **F** erfolgt. Die Bildung dieses Intermediats erfolgt somit nur durch Oxidation des Ausgangskomplexes mit H_2O_2 .

Bei diesen Experimenten wurde festgestellt, daß die erhaltenen Ausbeuten nicht mit den in Literatur [\[53\]](#) mit dem Komplex $[(\text{L})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{BF}_4)_2$ publizierten Werten übereinstimmen. Katalyse-Studien mit $[(\text{L})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{OTf})_2$ und $[(\text{L})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{BF}_4)_2$ und

der Zugabe von $\text{Na}(\text{BF}_4)$ sowie $\text{Na}(\text{OTf})$ zu den Reaktionslösungen ergeben, daß dies hauptsächlich ein dämpfender Effekt des Tetrafluoroborat-Anions ist: Bei Zugabe von 2 Äquivalenten BF_4^- werden die gleichen Ausbeuten wie in der Literatur erreicht.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Methylierung der Pyridylgruppen des Liganden L unter Bildung von L^{Me} die Reaktivität des vierfachkoordinierten Komplexes verändert. In Literatur [65] wird aufgrund von quantenchemischen Rechnungen gezeigt, daß die Methylgruppen die Koordinationsstelle *trans* zu N_3 effektiv blockieren, was sich auf die Bindung des für die Cycloocten-Oxidation zuständigen Oxoliganden auswirkt. Da der Eisenkomplex von $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{OTf})_2$ synthetisch nicht zugänglich war, wurde er *in situ* durch Metathese aus dem Chlorokomplex $(\text{L}^{\text{Me}})\text{FeCl}_2$ hergestellt. Es konnte jedoch bei der Oxidation von Cycloocten an Luft kein Reaktivitätsunterschied zu $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Fe}(\text{X})_2](\text{OTf})_2$ festgestellt werden.

Mit dem Katalysatorsystem des Liganden L° wurden Messungen der Sauerstoffbilanz mittels einer Clark-Elektrode durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß die Sauerstoffkonzentration in Anwesenheit von Cycloocten wesentlich schneller abnimmt als bei Durchführung der Reaktion lediglich mit dem Eisenkomplex und H_2O_2 . Unter den üblicherweise benutzten Bedingungen für die Katalyse sinkt die Sauerstoffkonzentration bereits nach fünf Minuten auf Null.

Durch die katalytische Oxidation von *cis*-2-Hepten wurde abschließend die Regioselektivität und damit die Beteiligung eines kohlenstoffzentrierten Radikals an der Oxidation mit $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{X})_2]^{2+}$ untersucht. Es wurde dabei *cis/trans*-Isomerisierung beobachtet, was die Beteiligung eines Radikals an der Katalyse unterstützt.

Mittels der verwendeten Methoden konnte die Beteiligung einer Reihe von Intermediaten an der Oxidationskatalyse mit den Liganden L und L^6 sowie L° und L^{u} untermauert werden. Für die weitere Absicherung könnte man noch zusätzliche analytische Methoden wie zum Beispiel Mößbauer-Spektroskopie anwenden, um die Identität der Intermediate abzusichern. Weiterhin wäre es sinnvoll, die Komplexe der fünfzähligen Liganden UV-spektroskopisch zu untersuchen. Insbesondere die Stabilität der Oxokomplexe von L^{u} verspricht weitere Informationen über die Katalyse-Systeme.

7 Experimente

7.1 Allgemeines

Tabelle 7.1: Stoffdaten-Tabelle mit den für die Ansatz-Berechnungen verwendeten Werten.

Stoff	Konzentration bzw. molare Masse
TBHP	7,3 M (titriert)
DMPO	8,935 M
Cycloocten	7,695 M
Hepten	7,098 M
<i>cis</i> -1,2-Hepten	98,19 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
H ₂ O ₂	10,3 M (titriert)
MeNH ₂	11,85 M, 31,06 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Fe(BF ₄) ₂ ·6 H ₂ O	337,55 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Acetondicarbonsäurediethylester	174,15 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
2-Picolylaldehyd	107,11 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
2-Picolylamin	108,14 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
L	438,48 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
[Fe(L)(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂	728,01 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
[Fe(L)(H ₂ O)(MeCN)](OTf) ₂	810,48 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Chemikalien

Alle kommerziell erwerblichen Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet. Technische Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Absolute Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet [83]

Die Liganden wurden analog den in der Literatur [1–3] beschriebenen Vorschriften synthetisiert. Für die Synthesen wurden Formaldehyd (37% (w/w)) und Methylamin (41% (w/w)) als wäßrige Lösung verwendet.

Die Konzentration der H₂O₂-Lösung wurde durch Titration mit KMnO₄ bestimmt [84]. DMPO wurde vor der Verwendung destilliert (p = 1mbar, T = 70-75°C).

Cycloocten wurde in der Reinheitsstufe „99% als Standard für die GC“ direkt eingesetzt oder als *cis*-Cycloocten 95%, das vor der Verwendung destilliert wurde (jeweils von Sigma-Aldrich). Die Heptene wurden vor der Verwendung mittels einer kurzen Silicagel-Säule (ca. 3cm Silicagel in einer Pasteur-Pipette, ohne Laufmittel) gereinigt. Für die Experimente zur Wasserabhängigkeit der Katalyse wurde das Cycloocten 5h über CaH₂ refluxiert und dann bei Normaldruck bei 147 °C unter Schutzgasatmosphäre über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Der Wassergehalt der verwendeten Chemikalien wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt.

Die Experimente wurden, so weit nicht anders angegeben, in Acetonitril durchgeführt.

Gaschromatographie

Die Gaschromatogramme wurden mittels eines Varian GC-3900 mit Flammenionisationsdetektor aufgenommen, der mit einer ZB 1701-Säule (Länge 30m, Durchmesser 0,25mm) ausgestattet war. Als Trägergas diente Helium. Das Temperaturprogramm war 70 °C (5 min halten), 200 °C (Rate 10 °C/min, 5 min halten), 250 °C (Rate 40 °C/min, 1 min halten). Als interner Standard wurde den Katalysen 1,0 ml einer ungefähr 6,8 mM Lösung von Naphthalin in Acetonitril zugesetzt, deren genaue Konzentration durch Wägung des Naphthalins bestimmt und bei der Ausbeuteberechnung verwendet wurde. Die quantitative Auswertung erfolgte über das mit dem Gaschromatographen gelieferte Programmpaket Galaxie der Firma Varian.

Die GC-MS-Spektren wurden an einem Fisons GC 8000 mit MD 800-Massendetektor aufgenommen. Säule und Temperaturprogramm waren die gleichen wie bei den GC-Messungen.

Massenspektrometrie

Für die Untersuchung reaktiver Intermediate wurden die Massenspektren auf einem Q-TOF Ultima time-of-flight Spektrometer von Micromass mit Elektrospray-Ionisierungs-

Quelle (ESI) aufgenommen.

Die Analytik der synthetisierten Komplexe erfolgte auf einem Bruker ApexQe FT-ICR-Massenspektrometer mit ESI-Quelle.

ESR-Spektroskopie

Elektronenspinresonanz-Spektren wurden an einem Bruker ELEXSYS E500-Spektrometer mit Flüssigstickstoff-Kryostat gemessen.

Zeitabhängige UV-Vis-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem TIDAS II-Diodenarray-Spektrometer von J&M durchgeführt. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde ein externer, inertgasgespülter Küvettenhalter verwendet, der mittels eines Lauda Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gekühlt wurde. Die Messungen erfolgten in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm.

Messung der Sauerstoffkonzentration

Zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Lösung wurde eine Clark-Elektrode von Yellow Springs Instruments verwendet.

Elementaranalyse

Quantitative Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor der chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurde mit einem Bruker ARX 200-Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Als interner Standard diente das jeweils verwendete deuterierte Lösungsmittel.

7.2 Synthese der verwendeten Liganden

7.2.1 Synthese von L [1]

7.2.1.1 Synthese des Piperidons

Zu einer Lösung von 17,1 g (103,6 mmol) Acetondicarbonsäurediethylester in 100 ml Methanol wurden unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde 21,2 g (19,2 ml) Formaldehydlösung und 10 ml MeNH₂-Lösung getropft. Das Piperidon NPy2 kristallisierte über Nacht weiß aus. Es wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen, im ÖPV getrocknet und nochmal aus MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 24,6 g weiße Kristalle (64,2 mmol, 61,9% bezogen auf Acetondicarbonsäurediethylester)

Summenformel: C₂₀H₂₁N₃O₅, M = 383,40 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

7.2.1.2 Synthese des Bispidons

Das Piperidon wurde ohne weitere Charakterisierung zum Bispidon umgesetzt: Zu einer Lösung von 14,2 g (37,0 mmol) NPy2 in 110 ml Ethanol wurden zuerst 8,1 g (99,8 mmol) CH₂O-Lösung, dann 4,0 g (52,8 mmol) MeNH₂-Lösung getropft. Der Ansatz wurde 2 h refluxiert. Der Ligand kristallisierte über Nacht aus und wurde durch Filtration und Trocknen im ÖPV isoliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 15 g weiße Kristalle (34,2 mmol; 92,6% bezogen auf den eingesetzten Ester)

Elementaranalyse Nr. 22399 (entspricht C₃₃H₂₆N₄O₅ M = 438,48 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Ber. C: 63,00% H: 5,98% N: 12,78%

Gef. C: 62,97% H: 6,02% N: 12,69%

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ[ppm]):

(s, 3H, N-CH₃), 2,18 (s, 3H, N-CH₃), 2,44 (d, ²J = 12,2 Hz, 2H, CH₂), 2,90 (d, ²J = 12,2 Hz, 2H, CH₂), 3,76 (s, 6H, O-CH₃), 4,67 (s, 2H, N-CH), 7,15 (m, 2H, H-Aromat), 7,72 (dt, 2H, H-Aromat), 8,02 (d, 2H, H-Aromat), 8,44 (d, 2H, H-Aromat).

7.2.2 Synthese von L^{Me} [2]

7.2.2.1 Synthese des Piperidons

5 g (41,2 mmol) 6-Methyl-(2-pyridyl)-carboxaldehyd wurden in 30 ml Methanol vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 2 g (64,4 mmol) Methylaminlösung und 3,4 g (19,5 mmol) Acetondicarbonsäurediethylester zugetropft und der Ansatz noch einige Zeit bei 0 °C weitergerührt. Nach dem Erwärmen auf RT wurden die weißen Kristalle abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 4,7 g weiße Kristalle (11,4 mmol; 55,3% bezogen auf den Acetondicarbonsäurediethylester)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ[ppm]):

2,0 (s, 3H, N-CH₃), 3,8 (s, 6H, CO₂-CH₃), 4,7 (s, 2H, C²-H), 7,2 (m, 6H, Py-CH₃), 7,7 (d, 2H, Py-H), 8,1 (d, 2H, Py-H), 8,4 (d, 2H, Py-H)

7.2.2.2 Synthese des Bispidons

Das Piperidon wurde in 35 ml Methanol aufgenommen und mit 2,3 ml (29,3 mmol) Formaldehydlösung und 1,8 ml (13,9 mmol) Methylaminlösung versetzt. Der Ansatz wurde 2 h refluxiert. Die innerhalb 48 h bei -18 °C erhaltenen weißen Kristalle wurden abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 2,6 g (5,5 mmol; 48,2% bezogen auf das eingesetzte Piperidon)

Elementaranalyse Nr. 25032 (entspricht C₂₅H₃₀N₄O₅, M = 466,53 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$):

Ber. C: 64,36 % H: 6,48% N: 12,01%

Gef. C: 64,31% H: 6,54% N: 11,96%

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ[ppm]):

2,10 (s, 3H, N-CH₃), 2,19 (s, 3H, N-CH₃), 2,47 (s, 6H, O-CH₃), 2,82 (d, 2H, CH₂), 3,85 (s, 6H, Py-CH₃), 4,7 (d, 2H, CH₂), 7,07 (d, 2H, Py-H), 7,66 (t, 2H, Py-H), 7,9 (d, 2H, Py-H),

7.2.3 Synthese von L^o [3]

7.2.3.1 Synthese des Piperidons

51 g (280 mmol) Acetondicarbonsäurediethylester wurden in 150 ml kaltem MeOH vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 60 g (560 mmol) Pyridin-(2-carbaldehyd) und 22 g (710 mmol) Methylaminlösung (41% in Wasser) innerhalb von jeweils 30 min zugetropft. Nach dem Erwärmen auf RT wurde der entstandene Feststoff mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 62 g (161 mmol; 57,5% bezogen auf den eingesetzten Ester)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ[ppm]):

1,69 (s, 3H, N-CH₃), 3,58 (s, 6H, O-CH₃); 4,39 (d, ³J = 11,2 Hz, 2H, N-CH-CH⁻), 4,65 (d, ³J = 11,2 Hz, 2H, N-CH-CH), 7,36 - 7,57 (m, 4H, H-Aromat), 7,74 - 7,97 (m, 4H, H-Aromat), 12,37 (s, 1H, C-OH).

7.2.3.2 Synthese des Bispidons

62 g (161 mmol) des Piperidons (s.o.) wurden in 500 ml Ethanol gelöst vorgelegt. Dazu wurden 33 g (416 mmol) CH₂O und 22 g 2-Aminomethylpyridin langsam bei RT zu der Lösung getropft und der Ansatz 1 h unter Reflux gekocht. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und die im Kühlschrank entstandenen weißen Kristalle abfiltriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 45 g (87 mmol, 54% bezogen auf das eingesetzte Piperidon)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ[ppm]):

2,17 (s, 3H, N-CH₃), 2,57 (d, 2 J = 11,5 Hz, 2H, -CH₂); 2,99 (d, 2 J = 11,5 Hz, 2H, -CH₂), 3,68 (s, 8H, O-CH₃, N-CH₂); 5,38 (s, 2H, N-CH₂); 6,71 (d, 3 J = 7,7 Hz, 1H, H-Aromat), 6,90-6,96 (m, 1H, H-Aromat), 7,06-7,12 (m, 2H, H-Aromat), 7,34 (dt, 3 J = 8,5 Hz, 4 J = 1,7 Hz, 2H, H-Aromat), 7,64 (td, 3 J = 7,7 Hz, 4 J = 1,5 Hz, 2H, H-Aromat), 8,01 (d, 3 J = 7,7 Hz, 2H, H-Aromat), 8,38 - 8,45 (m, 3H, H-Aromat)

7.2.4 Synthese von L^u [3]

7.2.4.1 Synthese des Piperidons

11g (63,2 mmol) Acetondicarbonsäurediethylester wurden in 100ml Methanol vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 14,5ml (mmol) Pyridin-2-carboxaldehyd und 6,8ml (66,0mmol) Picolyamin hinzugegeben. Der Ansatz wurde noch 1h unter Eiskühlung gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Das Piperidon (NPy3) wurde abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 6g (13,0mmol; 21,0% bezogen auf Acetondicarbonsäurediethylester)

7.2.4.2 Synthese des Bispidons

Das NPy3 wurde ohne weitere Reinigung in 200ml THF gelöst und mit 4,5ml Formaldehydlösung und 2,5ml Methylaminlösung versetzt. Der Ansatz wurde 2h refluxiert, das LM entfernt und der verbleibende Feststoff 48h im ÖPV getrocknet. Anschließend wurde er in EtOH aufgenommen und im Ultraschallbad behandelt. Das Bispidon kristallisierte bei -25°C und wurde abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (1,95 mmol; 15% bezogen auf das eingesetzte Piperidon)

Elementaranalyse Nr. 22401 (entspricht $C_{28}H_{30}N_5O_5$, $M = 516,57 \frac{g}{mol}$)

Ber. C: 65,23% H: 5,67% N: 13,58%

Gef. C: 65,14% H: 5,27% N: 13,21%

7.3 Synthese der verwendeten Komplexe

Für die Berechnung der Molmassen der Komplexe wird im folgenden die Ketoform des jeweiligen Liganden verwendet. Das Hydratwasser ist – wenn vorhanden – explizit angegeben.

7.3.1 Synthese von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$

4,04 g (11,41 mmol) $Fe(OTf)_2$ und 5 g (11,40 mmol) L wurden in jeweils 25 ml absolutem, entgastem Acetonitril aufgenommen. Die Eisentriflatlösung wurde in die Lösung des Liganden überführt, wobei sich der Ansatz dunkelgrün färbte, und noch 1,5 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde im ÖPV eingengt und kristallisierte über Nacht im Kühlschrank. Der Komplex wurde abfiltriert, mit 10 ml kaltem Acetonitril und etwas Diethylether gewaschen und im ÖPV getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,3 g (35,7% bezogen auf das eingesetzte $Fe(OTf)_2$)

Elementaranalyse Nr. 23767 (entspricht $(L)Fe(H_2O)](CF_3SO_3)_2$, $M = 810,48 \frac{g}{mol}$)

Ber. C: 37,05% H: 3,48% N: 6,91%

Gef. C: 37,03% H: 3,32% N: 6,77%

Masse (ESI+) (m/z): 643,07750 $[(L)Fe(OTf)]^+$
267,57583 $[(L)Fe(CH_3CN)]^{2+}$

7.3.2 Synthese von $[(L)Fe(H_2O)(MeCN)](BF_4)_2$

1,00 g (2,28 mmol) L wurden in 25 ml absolutem Acetonitril gelöst. Dazu wurden unter Inertgasatmosphäre 0,72 g (2,13 mmol) $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 20 ml Acetonitril getropft. Der Ansatz wurde 12h bei RT gerührt, im ÖPV eingengt und mit absolutem Diethylether versetzt. Aus dem sich absetzenden grünen Öl kristallisierte der Komplex innerhalb weniger Stunden grün aus. Das Rohprodukt wurde durch Etherdiffusion aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 1,1 g (1,6 mmol; 75,1% bezogen auf $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$)

Elementaranalyse Nr. 22125 (entspricht $[(\text{L})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$, $M = 728,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Ber. C: 41,25% H: 4,43% N: 9,62%

Gef. C: 41,40% H: 4,47% N: 9,63%

7.3.3 Synthese von $(\text{L}^{\text{Me}})\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1,74 g (3,73 mmol) L^{Me} wurden in 50 ml absolutem Acetonitril gelöst und unter Inertgasatmosphäre in eine Suspension von 473 mg (3,73 mmol) FeCl_2 überführt. Es bildet sich sofort ein flockiger orangener Feststoff. Der Ansatz wurde noch 150 min gerührt und der Feststoff danach abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit etwas Acetonitril gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 1,45 g (2,36 mmol; 63,5% bezogen auf FeCl_2)

Elementaranalyse 180708-1 (entspricht $(\text{L}^{\text{Me}})\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 611,30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Ber. C: 49,12% H: 5,28% N: 9,17%

Gef. C: 48,20% H: 5,53% N: 9,57%

7.3.4 Synthese von $[(\text{L}^{\circ})\text{Fe}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

99,6 mg (0,296 mmol) $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 4 ml MeCN vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 167 mg (0,296 mmol) L° in 2 ml MeCN hinzugefügt. Nach 12 h rühren wurde das LM entfernt, der Komplex mit 1 ml MeCN aufgenommen und mit Essigsäureethylester gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit etwas MeCN gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 84,4 mg (102mmol, 34,7% bezogen auf $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$)

Elementaranalyse Nr. 18763 (entspricht $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 822,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Ber. C: 43,83% H: 4,41% N: 10,22%

Gef. C: 43,91% H: 4,29% N: 10,45%

7.3.5 Synthese von $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

0,65 g (2 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ wurden in 20 ml absolutem MeCN vorgelegt. Dazu wurde unter Inertgasatmosphäre eine Lösung von 1,3 g (2 mmol) L° in 20 ml absolutem MeCN getropft. Der Ansatz wurde 12 h gerührt. Die rotbraunen Kristalle wurden isoliert und 2x aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2 g rotbraune Kristalle (1,4 mmol, 72% bezogen auf $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$)

Elementaranalyse Nr. 20426 (entspricht $[(\text{L}^\circ)\text{Fe}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, $M = 829,37 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Ber. C: 43,44% H: 4,13% N: 10,13%

Gef. C: 43,77% H: 4,18% N: 10,02%

7.3.6 Synthese von $[(\text{L}^u)\text{Fe}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$

64mg (190 μmol) $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 2ml absolutem Acetonitril gelöst vorgelegt. Hierzu wurde unter Schutzgasatmosphäre eine Lösung von 107 mg (198 μmol) L^u in 3 ml absolutem Acetonitril getropft. Der Ansatz verfärbte sich sofort braun. Er wurde noch 24h gerührt. Der Komplex wurde durch Zugabe von Essigsäureethylester ausgefällt und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Die erhaltenen braunen Kristalle wurden im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 74,3 mg (48% bezogen auf $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

Elementaranalyse Nr. 20054 (entspricht $[(\text{L}^u)\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$, $M = 804,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Ber. C: 44,81 % H: 4,26% N: 10,45%

Gef. C: 44,59% H: 4,28% N: 10,18%

7.4 Katalytische Oxidation von Olefinen

7.4.1 Synthese der GC-Standards für die Untersuchung der Hepten-Oxidation

7.4.1.1 Epoxidierung der Heptene

10,18 mmol des entsprechenden Heptens (1-Hepten, *cis*-2-Hepten, *trans*-2-Hepten, *cis*-3-Hepten und *trans*-3-Hepten) und 10,18 mmol (2,51 g) mCPBA wurden in jeweils 50 ml Dichlormethan gelöst. Die Persäure wurde über 30 min langsam unter Eiskühlung in die Hepten-Lösung getropft und noch 1 h bei 0°C weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit 25 ml 10%iger wässriger Na_2SO_3 -Lösung, dreimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das LM im Vakuum entfernt.

Tabelle 7.2: Ausbeuten und Retentionszeiten der epoxidierten Heptane

Stoff	Ausbeute / g	rt / min
<i>cis</i> -1,2-Epoxyheptan	0,72	11,42
<i>cis</i> -2,3-Epoxyheptan	0,68	10,85
<i>trans</i> -2,3-Epoxyheptan	0,73	10,38
<i>cis</i> -3,4-Epoxyheptan	0,98	10,68
<i>trans</i> -3,4-Epoxyheptan	0,74	10,23

7.4.1.2 Dihydroxylierungen

4,9 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 2,05 g K_2CO_3 wurden in 50 ml eines Gemisches aus Wasser und *t*-BuOH (1:1 v/v) suspendiert. Der Ansatz wurde mit einer Spatelspitze OsO_4 versetzt. Nach Abkühlung auf 0 °C wurde 1 g des jeweiligen Heptens zugegeben und die Reaktion über Nacht unter Kühlung weitergerührt. Etwaige Reste von OsO_4

Tabelle 7.3: Ausbeuten und Retentionszeiten der Diester

Stoff	Ausbeute / g	rt / min
1,2-Diacetoxyheptan	1,75	17,85
<i>cis</i> -2,3-Diacetoxyheptan	1,71	16,93
<i>trans</i> -2,3-Diacetoxyheptan	1,51	17,16
<i>cis</i> -3,4-Diacetoxyheptan	2,1	16,15
<i>trans</i> -3,4-Diacetoxyheptan	1,53	16,92

wurde durch Zugabe von ca. 8 g Na₂SO₃ vernichtet und der Ansatz auf RT erwärmt. Anschließend wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das LM im Vakuum entfernt.

7.4.1.3 Veresterung der Dialkohole

Die Dialkohole des Heptens wurden jeweils in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 4,1 g Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 3,3 g 1-Methylimidazol umgesetzt. Nach 2 h rühren wurde mit Eiswasser versetzt und die organische Phase nacheinander mit jeweils 20 ml 1 M H₂SO₄, gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung und destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wurde es LM im Vakuum entfernt. Die Diester wurden durch Kugelrohrdestillation im ÖPV bei $3 \cdot 10^{-1}$ mbar und 75 °C gereinigt.

7.4.2 Quantitative Kalibrierung des Gaschromatographen

Die Retentionszeiten der Referenzsubstanzen (Tabelle 8.13) und Einwaagen der Substanzen für die Kalibrierungslösungen (Tabelle 8.14) finden sich im Anhang. Es wurde eine Konzentrationsreihe in jeweils 250 ml Acetonitril als Lösungsmittel angesetzt, wobei pro kalibrierter Konzentration ein Gemisch aller Referenzsubstanzen angesetzt wurde. Die Auswertung der Kalibrierung erfolgte mittels des Programmpakets „Galaxie Chromatography Data System“, Version 1.6.3.7, von Varian mittels linearer Regression und Mittelung von jeweils fünf Messungen jeder Kalibrierungslösung.

7.4.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift der Katalyseexperimente mit H₂O₂

In einem thermostatisierten Gefäß werden folgende Lösungen vorgelegt:

- 1 ml einer 2,1 mM Lösung des Eisenkomplexes in Acetonitril,
- 280 μl Cycloocten,
- und 1,42 ml Acetonitril,

so daß sich ein Endvolumen von 2,7 ml ergibt.

Innerhalb von 30 min werden 300 μl einer 70 mM H_2O_2 -Lösung in Acetonitril unter Rühren mittels einer Spritzenpumpe zugegeben. Es wird weitere 5 min gerührt.

Die Endkonzentrationen sind 0,7 mM (Eisenkomplex), 7 mM (H_2O_2) und 700 mM (Cycloocten), so daß sich ein Stoffmengenverhältnis von 1:10:1000 ergibt.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktion durch Zugabe von 1-Methylimidazol gestoppt. Die entstandenen Dialkohole werden durch Zugabe von 1 ml Ac_2O basenkatalysiert verestert, wobei der Ansatz 15 min gerührt wird. Anschließend wird das Essigsäureanhydrid mit etwas Eis hydrolysiert und weitere 15 min gerührt. Die Reaktionsprodukte werden mit CHCl_3 extrahiert und die organische Phase mit jeweils 1 ml 1 mM H_2SO_4 , gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und abfiltriert. Die erhaltene Mischung wird gaschromatographisch analysiert.

Für Reaktionen unter sauerstofffreien Bedingungen wurden die Versuche in Schlenk-Technik mit entgasten Lösungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

7.4.4 Katalyse mit $(\text{L}^{\text{Me}})\text{FeCl}_2$

Zur Bestimmung der Reaktivität des Eisenkomplexes von L^{Me} wurden die koordinierten Chloroliganden mit der entsprechenden Menge an $\text{Tl}(\text{OTf})$ bzw. $\text{Tl}(\text{PF}_6)$ versetzt und 30-60 min gerührt, um die Vollständigkeit der Metathese sicherzustellen. Die weitere Vorgehensweise entspricht der der allgemeinen Arbeitsvorschrift in [Abschnitt 7.4.3](#).

7.5 ESR-spektroskopische Messungen

Zur Untersuchung der Reaktionslösungen wurde eine Lösung des Eisenkomplexes im gewünschten Lösungsmittel vorgelegt. Je nach Experiment wurde Substrat und Spin Trap zugegeben.

Nach dem Start der Reaktion durch Zugabe der entsprechenden Menge an Oxidationsmittel wurde eine Probe der Reaktionslösung in ein ESR-Röhrchen überführt

und die Reaktion durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff gestoppt. Zur Messung wurde das ESR-Röhrchen ohne es aufzutauen in die auf 130 K temperierte Kavität des Spektrometers eingebracht.

7.6 Oxidation von Cycloocten mit „Single Oxygen“-Donoren

Für die Messungen mit verschiedenen Oxidationsmitteln [Abschnitt 4.1.1](#) wurden folgende Lösungen in Acetonitril angesetzt:

Substanz	Einwaage / mg	V(Lsg.) / ml	c / mM
$[(L)Fe(X)_2](OTf)_2$	16,2	10	2
mCPBA	47,5	10	21,2
H ₂ O ₂	-	20,1·10 ⁻³	7,695·10 ³
PhI(OAc) ₂	67,5	10	20,09

Für die Messung wurden 0,5 ml der Bispidinkomplex-Lösung mit 0,5 ml der Lösung des Oxidationsmittels versetzt und kurz gerührt. Das Verhältnis von Bispidinkomplex zu Oxidationsmittel beträgt $\approx 1:10$. Es wurde weiter nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift verfahren.

7.7 UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen

7.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die zeitabhängigen UV-Vis-Messungen wurden mittels eines Diodenarray-Spektrometers in einer externen, thermostatisierbaren Meßzelle aufgenommen. Diese wurde mittels eines Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Um eine Vereisung der Küvette zu verhindern, wurde sie während der Messung mit Argon umspült. Die Reaktionslösung wurde mittels eines Magnetrührers gerührt, wobei darauf zu achten ist, daß die Rührgeschwindigkeit nicht zu hoch ist, damit es nicht zu Blasenbildung kommt.

Die benutzten Mutterlösungen wurden vor der Durchführung des Versuches ausreichend lange im Kryostaten vorgekühlt und schnell mittels einer Spritze in die Küvette

überführt. Im allgemeinen wurden 2ml der Lösung des Eisenkomplexes in der Küvette vorgelegt und die Messung gestartet. Es wurde einige Zeit die Veränderung des Spektrums beobachtet um sicherzugehen, daß das gemessene Spektrum und somit die Temperatur der Lösung konstant ist. Zum Start der Reaktion wurde eine hochkonzentrierte Lösung des jeweiligen Oxidationsmittels mittels einer Spritze zugeben. Das Volumen wurde hierbei möglichst gering gehalten, um Verdünnungseffekte zu reduzieren.

7.7.2 *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel

7.7.3 Spektroskopie mit Cycloocten

In einer UV-Küvette wurden 2 ml einer 0,5 mM Lösung von $[(L)Fe^{II}(X)_2](BF_4)_2$ vorgelegt. Bei der Messung, bei der Cycloocten ab dem Anfang in der Lösung vorhanden war, wurden 0,1 ml einer 107,7 mM Cyclooctenlösung hinzugefügt, ansonsten 0,1 ml Acetonitril und der Ansatz auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0,1 ml einer 10,5 mM $PhI(OAc)_2$ -Lösung gestartet. Die Endkonzentrationen waren Eisenkomplex: 0,5 mM; Cycloocten: 5,1 mM; $PhI(OAc)_2$: 0,5 mM. Die Spektren in [Abbildung 4.16](#) wurden am Extinktionsmaximum aufgenommen.

Bei der Messung mit Zugabe von Cycloocten am Extinktionsmaximum wurden 2 ml Komplexlösung vorgelegt, 0,1 ml $PhI(OAc)_2$ -Lösung hinzugegeben und bei Erreichen des Maximums entweder $10\ \mu\text{l}$ Acetonitril oder $10\ \mu\text{l}$ einer 1,07 M H_2O_2 -Lösung in Acetonitril zugegeben.

8 Anhang

ESI-MS-Spektroskopie

Tabelle 8.1: Berechnete Massen der Hauptisotope der aufgrund des postulierten Mechanismus erwarteten Spezies. L steht hier für die Ketoform des jeweiligen Liganden, L' für das an C⁹ hydrierte Derivat.

Massen für L		Massen für L ^o und L ^u	
Summenformel	Hauptpeak	Summenformel	Hauptpeak
CH ₃ CN	41		
H ₂ O	18		
BF ₄ ⁻	87		
Cycloocten	110		
Cyclooctenoxid	126		
Cyclooctandiol	144		
L	438	L	515
L'	456	L'	533
FeL	494	FeL	571
FeL'	512	FeL'	589
LH ⁺	439	LH ⁺	516
L'H ⁺	457	L'H ⁺	534
[Fe ^{II} (L)] ²⁺	247	[Fe ^{II} (L)] ²⁺	285,5
[Fe ^{II} (L')] ²⁺	256	[Fe ^{II} (L')] ²⁺	294,5

... *Tabelle 8.1* fortgesetzt

Spezies (L)	m/z	Spezies (L ^o und L ^u)	m/z
[Fe ^{IV} (L)(O)] ²⁺	255	[Fe ^{IV} (L)(O)] ²⁺	293,5
[Fe ^{IV} (L')(O)] ²⁺	264	[Fe ^{IV} (L')(O)] ²⁺	302,5
[Fe ^{III} (L)(OOH)] ²⁺	263,5	[Fe ^{III} (L)(OOH)] ²⁺	302
[Fe ^{III} L'(OOH)] ²⁺	272,5	[Fe ^{III} L'(OOH)] ²⁺	311
[Fe ^{III} (L)(OO)] ⁺	527	[Fe ^{III} (L)(OO)] ⁺	603
[Fe ^{III} (L')(OO)] ⁺	545	[Fe ^{III} (L')(OO)] ⁺	621
[Fe ^{II} (L)(OH)] ⁺	512	[Fe ^{II} (L)(OH)] ⁺	588
[Fe ^{II} (L')(OH)] ⁺	530	[Fe ^{II} (L')(OH)] ⁺	606
[Fe ^{II} (L)(OH) ₂] ²⁺	256,5	[Fe ^{II} (L)(OH) ₂] ²⁺	294,5
[Fe ^{II} (L')(OH) ₂] ²⁺	365,5	[Fe ^{II} (L')(OH) ₂] ²⁺	303,5

Tabelle 8.2: Oxidation des Komplexes von L in Acetonitril, an Luft

Komplex in CH ₃ CN	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
-	-	-	168 (<1)	-
-	-	-	210 (<<1)	-
-	242 (4)	-	-	-
246 (23)	246 (1)	-	-	246 (7)
246,5 (13)	246,5 (1)	-	-	246,5 (<1)
247 (30) [a]	247 (18) [a]	247 (18) [a]	247 (13) [a]	247(17) [a]
247,5 (14)	247,5 (13)	247,5 (3)	247,5 (4)	247,5 (18)
248 (15)	-	-	-	248 (2)
256 (30) [b]	-	-	-	256 (2) [b]
256,5 (3)	256,5 (<1)	256,5 (3)	256,5 (2)	-
282,25 (18) [c]	282,25 (<1) [c]	-	-	-
-	339,25 (<1)	-	339,25 (1)	-
387 (<1)	-	-	-	-
439 (60) [d]	439 (45) [d]	439 (42) [d]	439 (47) [d]	439 (44) [d]
440 (2)	440 (1)	440 (1)	440 (12)	440 (3)
-	479 (2)	479 (5)	-	-
-	-	498 (45)	-	498 (27)
-	-	499 (1)	-	-
-	510 (32) [m]	510 (38) [m]	-	510 (27) [m]
511 (10) [e]	511 (<1) [e]	511 (3) [e]	-	511 (1) [e]
-	-	512 (24)	-	512 (3)
513 (97)	513 (8)	513 (26)	513 (4)	513 (48)
514 (75)	-	-	-	514 (3)
-	-	519 (1)	-	-
-	-	520 (20) [k]	-	520 (5)
-	-	520,5 (2)	-	520,5 (<1)

... *Tabelle 8.2* fortgesetzt

Freier Komplex	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
-	-	521 (52) [l]	-	521 (55)
-	-	521,5 (40)	-	521,5 (28)
-	-	522 (43)	-	522 (25)
-	-	522,5 (4)	-	522,5 (<1)
527 (1)	-	-	-	527 (1)
-	-	528 (40)	-	528 (3)
529 (100) [f]	529 (62) [f]	529 (1) [f]	-	529 (63) [f]
530 (65)	530 (30)	530 (65)	530 (58)	530 (55)
531 (80) [g]	531 (12) [g]	532 (55) [g]	531 (36) [g]	531 (55) [g]
532 (38)	532 (82)	532 (82)	532 (78)	532 (80)
-	533 (45)	533 (100)	533 (100)	533 (100)
-	-	-	534 (81)	-
-	546 (2)	-	-	-
-	548(68) [n]	548 (35) [n]	548 (30) [n]	548 (12) [n]
-	549 (15)	-	-	-
-	550(48) [h]	550 (35)	550 (60)	550 (25)
-	-	-	551 (1)	-
-	-	-	-	556 (25)
-	572 (3)	572 (11)	-	572 (2)
-	588 (45) [i]	-	-	-
-	589 (1)	-	-	-
-	590 (100)	590 (1)	590 (40)	-
-	591 (86)	591 (<1)	-	-
-	592 (38)	-	-	-
-	608 (50)	-	-	-
-	617 (1)	-	-	-
-	624 (<1) [j]	-	-	-

Tabelle 8.3: Zuordnung der gemessenen Massen in [Tabelle 8.2](#)

Bezeichner	Zuordnung
[a]	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]^{2+}$
[b]	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)]^{2+}$
[c]	möglicherweise $[\text{Fe}_2(\text{L})_2(\text{OH}_2)_5(\text{OH})_3]^{4+}$ (M = 1129)?
[d]	$(\text{HL})^+$
[e]	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH})]^+$
[f]	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$
[g]	möglicherweise $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)(\text{H}^-)]^{+?}$
[h]	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}-\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{O})]^{+?}$
[i]	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OH})] \cdot (\text{OH}_2)_2^{\ddagger}$
[j]	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OH})] \cdot (\text{OH}_2)_4^{\ddagger}$
[k]	$[(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2(^{16}\text{O})) \cdot (\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (M = 1040)
[l]	$[(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2(^{18}\text{O})) \cdot (\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (M = 1042)
[m]	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{O})]^+$
[n]	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})(\text{H}^-)(\text{OH}_2)_2]^{+?}$

Tabelle 8.4: Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L^u mit Wasserstoffperoxid in Wasser/Methanol

H_2O	$+H_2O_2$	$+H_2O_2$ $+Cycloocten$
-	293,5 (1) [d]	293,5 (33) [d]
-	294 (7) [e]	294 (35) [e]
294,5 (100) [a]	-	294,5 (8)
295 (12)	-	-
-	302,5 (10)	302,5 (30)
303 (20) [b]	303 (100) [b]	303 (100) [b]
-	303,5 (4)	303,5 (5)
-	-	310 (25) [f]
608 (8) [c]	-	-
-	-	621 (<1) [g]
702 (67) [h]	-	-

Bezeichner	Zuordnung
[a]	$[Fe^{II}(L^u)(OH_2)]^{2+}$
[b]	$[Fe^{III}(L^u)(OH)(OH_2)]^{2+}$
[c]	möglicherweise $[Fe^{II}(L^u)(H^-)(OH_2)_2]^+$
[d]	$[Fe^{IV}(L^u)(O)]^{2+}$
[e]	$[Fe^{III}(L^u)(OH)]^{2+}$
[f]	$[Fe^{III}(L^u)(O_2)(OH)]^{2+}$
[g]	$[Fe^{III}(L^u)(OOH)(OH)]^+$
[h]	$\{[Fe^I(L^u)(CH_3CN)] \cdot (OH_2)_5\}^+$

Tabelle 8.5: Massenspektren Oxidation des Komplexes von L^u mit Wasserstoffperoxid in Acetonitril, an Luft

Komplex in CH ₃ CN	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
-	242,25 (8)	-	242,25 (8)	-
244 (<1)	-	-	-	-
-	-	-	265,25 (<1)	-
-	-	-	282,25 (47)	-
284,5 (7)	-	284,5 (57)	-	284,5 (56)
285 (<1)	285 (<1)	285 (28)	-	285 (25)
285,5 (65) [a]	-	285,5 (40)	-	285,5 (28)
286 (60)	-	286 (2)	-	-
286,5 (4)	-	-	-	-
-	-	287 (19)	-	-
-	-	-	-	287,5 (15)
-	-	292,5 (32)	-	292,5 (30)
-	-	293 (4)	-	293 (3)
293,5 (60)	293,5 (1)	293,5 (83)	293,5 (2)	293,5 (88)
294 (40)	294 (50)	294 (80)	294 (40)	294 (90)
294,5 (75) [b]	294,5 (40)	294,5 (100)	294,5 (35)	294,5 (100)
295 (15)	295 (12)	295 (55)	295 (25)	295 (40)
				295,25 (37)
295,5 (60)	-	-	-	-
295,75 (70)	-	-	-	-
-	-	300,5 (<1)	-	300,5 (<1)
301,5 (55) [c]	-	301,5 (<<1)	-	301,5 (<<1)
302 (2)	302 (<1)	-	-	-
-	-	302,5 (15)	-	302,5 (20)
303 (14)	303 (60)	303 (40)	303 (47)	303 (20)

... *Tabelle 8.5* fortgesetzt

Freier Komplex	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
-	303,5 (38)	303,5 (65)	303,5 (25)	303,5 (60)
-	303,75 (9)	-	-	-
-	304 (60)	304 (27)	304 (50)	304 (25)
-	304,5 (37)	-	304,5 (50)	-
-	304,75 (30)	-	304,75 (20)	-
-	311 (2)	-	311 (12)	-
-	312 (30)	-	312 (27)	-
-	312,5 (<1)	-	312,5 (<1)	-
-	313 (1)	-	313 (1)	-
-	-	439 (3)	-	-
-	441 (<1)	-	-	-
-	-	445 (12)	-	445 (15)
-	-	457 (75)	-	457 (30)
534 (<1)	-	534 (3)	-	-
590 (14)	-	-	-	-
605 (23)	605 (2)	605 (57)	605 (<1)	605 (43)
606 (80) [d]	606 (<1)	606 (59)	606 (2)	606 (55)
607 (14)	-	607 (1)	-	607 (1)
608 (100) [e]	-	608 (97)	-	608 (93)
609 (48)	-	609 (12)	-	609 (8)
-	-	615 (20)	-	615 (4)
622 (12)	-	-	-	-
624 (95)	624 (60)	624 (30)	624 (38)	624 (73)
626 (45)	625 (12)	625 (<1)	625 (2)	625 (8)
-	626 (7)	626 (15)	626 (<1)	626 (35)
-	627 (15)	627 (<<1)	627 (45)	627 (<<1)
-	-	-	628 (<1)	-

... *Tabelle 8.5* fortgesetzt

Freier Komplex	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
638 (<1)	-	-	-	-
-	667 (60)	-	667 (45)	-
-	668 (3)	-	668 (1)	-
672 (<1)	-	672 (6)	-	672 (5)
673 (62) [f]	-	673 (90)	-	673 (92)
674 (2)	-	674 (9)	-	674 (10)
-	683 (60)	-	683 (45)	-
-	684 (5)	-	684 (2)	-
-	685 (100)	-	685 (100)	-
-	686 (90)	-	686 (60)	-
-	687 (80)	-	687 (25)	-
-	-	694 (30)	-	694 (25)
-	699 (72)	-	699 (60)	-
-	700 (5)	-	700 (4)	-

Bezeichner	Zuordnung
[a]	[Fe ^{II} (L ^u)] ²⁺
[b]	[Fe ^{II} (L ^u)(OH ₂)] ²⁺
[c]	[Fe ^{II} (L ^u)(O ₂)] ²⁺
[d]	[Fe ^{II} (L ^u)(OH)(OH ₂)] ⁺
[e]	[Fe ^{II} (L ^u)(H ⁻)(OH ₂) ₂] ⁺ ?
[f]	[Fe ^I (L ^u O ₃) ¹ (OH ₂) ₃] ⁺
[g]	-

¹(L^uO₃)³⁻ = L^u-tri-N-oxid

Tabelle 8.6: Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L^o mit Wasserstoffperoxid in Acetonitril, an Luft

FeL ^o in CH ₃ CN	+H ₂ ¹⁶ O ₂	+H ₂ ¹⁸ O ₂	+H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
-	-	-	165 (18)	-
-	-	-	183 (2)	-
-	210 (<1)	-	-	-
-	-	-	222 (<1)	-
-	-	-	240 (<1)	-
-	244 (<1)	-	-	-
-	284 (<1)	284 (<1)	-	-
284,5 (3)	-	-	-	-
285,5 (60)	-	-	-	-
286 (57)	-	-	-	-
286,5 (1)	-	-	-	-
-	-	-	289 (<1)	-
293,5 (43)	-	-	-	-
294 (21)	-	-	-	294 (7)
294,5 (68)	-	-	-	-
295 (72)	-	-	-	-
295,5 (33)	-	-	-	-
295,75 (43)	-	-	-	-
301,5 (73)	301,5 (<1)	-	-	-
302 (43)	-	-	-	-
302,5 (<1)	-	-	-	-
303 (23)	-	-	-	303 (41)
303,5 (2)	-	-	-	-
-	-	304 (4)	-	304 (37)
-	-	-	307 (1)	-

... *Tabelle 8.6* fortgesetzt

Freier Komplex	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
310 (3)	-	-	-	-
-	-	319 (<1)	-	-
-	320 (<1)	320 (2)	-	-
-	-	-	325 (<1)	-
-	423 (<1)	-	-	-
-	437 (2)	-	-	-
-	-	439 (<1)	-	-
-	457 (1)	457 (<1)	-	-
-	471 (5)	471 (1)	-	-
-	-	-	-	482 (9)
-	500 (<1)	-	-	-
-	-	502 (<1)	-	-
-	514 (4)	-	514 (1)	-
516 (44)	-	516 (3)	-	516 (55)
517 (5)	-	-	-	517 (3)
-	-	-	-	532 (23)
534 (62)	534 (100)	534 (100)	534 (100)	534 (82)
535 (4)	535 (21)	535 (62)	535 (45)	535 (44)
548 (3)	548 (54)	548 (48)	548 (38)	548 (<1)
-	-	-	-	550 (20)
606 (58)	-	-	-	-
607 (14)	-	-	-	-
608 (96)	-	-	-	-
609 (20)	-	-	-	-
622 (19)	-	-	-	-
624 (100)	-	624 (4)	-	624 (100)
625 (44)	-	-	-	625 (44)

... [Tabelle 8.6](#) fortgesetzt

Freier Komplex	+ H ₂ ¹⁶ O ₂	+ H ₂ ¹⁸ O ₂	+ H ₂ ¹⁶ O ₂ +Cycloocten	+ H ₂ ¹⁸ O ₂ +Cycloocten
626 (50)	-	-	-	626 (86)
-	-	-	-	627 (5)
-	-	-	-	632 (2)
-	-	-	-	634 (3)
-	-	-	-	636 (<1)
638 (55)	-	-	-	-
639 (2)	-	-	-	-
640 (3)	-	-	-	-
-	-	-	-	641 (2)

Tabelle 8.7: Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L^o mit Wasserstoffperoxid in einem Methanol-Wasser-Gemisch, an Luft. Verfolgung der Bildung und des Zerfalls einer violetten Spezies.

Freier Komplex in H ₂ O/CH ₃ OH	+H ₂ O ₂ +Cycloocten („Kinetik“ von Violett nach Braun)			
	Violett (< 15 min)	Braun (< 60 min)	Braun (nach mehreren h)	Braun (am nächsten Tag)
-	278,5 (7)	-	-	-
285,5 (25)	285,5 (3)	-	-	-
286 (3)	-	-	-	-
-	287,5 (35)	287,5 (30)	287,5 (5)	-
-	288 (11)	-	-	-
293,5 (17)	293,5 (21)	-	-	-
294 (2)	294 (4)	-	-	-
294,5 (55) [a]	294,5 (40)	294,5 (40)	294,5 (24)	-
295 (60)	295 (27)	-	-	-
295,5 (7)	295,5 (<1)	-	-	-
-	301,5 (18)	-	-	-
-	302 (5) [b]	-	-	-
-	302,5 (50) [c]	302,5 (50)	302,5 (50)	302,5 (2)
303 (18)	303 (46)	303 (46)	303 (23)	303 (<1)
-	303,5 (5)	-	-	-
-	309,5 (11)	-	-	-
-	310 (12)	310 (12)	310 (12)	-
-	310,5 (1)	310,5 (1)	310,5 (1)	-
-	349 (<1)	-	349 (24)	349 (1)
-	-	-	-	409 (<1)
-	443 (1)	443 (7)	443 (11)	443 (1)
-	-	455 (30)	455 (80)	455 (2)
-	-	-	456 (3)	-
-	457 (10) [d]	-	-	457(<1)

... *Tabelle 8.7* fortgesetzt

freier Komplex	15min	60min	mehrere h	nach 1d
-	-	-	-	471 (1)
-	-	475 (2)	-	-
-	514 (48)	514 (20)	-	514 (<1)
534 (95) [e]	534 (83)	534 (100)	534 (100)	534 (100)
535 (75)	535 (100)	535 (78)	535 (56)	535 (80)
-	548 (8)	548 (3)	548 (1)	-
-	-	-	550 (<1)	550 (3)
-	-	-	-	572 (1)
606 (22) [f]	-	-	-	-
608 (100) [g]	608 (68)	608 (70)	608 (8)	-
609 (72)	609 (24)	609 (10)	-	-
-	621 (3)	-	-	-
-	622 (<1)	-	-	-
-	623 (<1)	-	-	-
-	627 (1)	-	-	-
-	639 (13)	639 (<1)	-	-
-	685 (<1)	-	-	-
-	697 (<<1)	-	-	-
-	-	717 (<<1) [h]	717 (<<1)	-

Tabelle 8.8: Zuordnung der Peaks in [Tabelle 8.7](#)

Bezeichner	Zuordnung	m/z
[a]	$[(L^\circ)Fe^{II}(H_2O)]^{2+}$	294,5
[b]	$[(L^\circ)Fe^{III}(OOH)]^{2+}$	302
[c]	$[(L^\circ)Fe^{IV}=O]^{2+}(H_2O)$	302,5985
[d]	$LO-CO_2CH_3+2H^+$ (decarboxylierter L°)	457,23
[e]	$[L^\circ-H]^+$	534
[f]	$[Fe^{II}(L^\circ)(H_2O)(OH)]^+$	606
[g]	$[(L^\circ)Fe^{II}(H_2O)(F)]^+$	608
[h]	$\{(L^\circ)Fe^{n+}(H_2O),O,Cycloocten\} + 2 amu$	717

Tabelle 8.9: Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L^o mit Wasserstoffperoxid in Acetonitril, unter Inertgasatmosphäre (Ar)

	freier Komplex + H_2O_2 in CH_3CN	+ $H_2^{16}O_2$ +Cycloocten
	-	165 (1)
	240 (34)	-
nicht aufgenommen	-	273 (<1)
	-	282 (<1)
	-	289 (3)
	-	291 (7)
	294 (13)	-
	298 (100)	-
	299 (46)	-
	-	303 (<1)
	305 (5)	305 (3)
	-	307 (1)
	-	309 (4)
	349 (8)	349 (3)
	373 (3)	-
	375 (67)	-
	391 (20)	-
	395 (69)	-
	397 (18)	-
	-	437 (<<1)
	-	457 (<<1)
	471 (1)	-

... *Tabelle 8.9* fortgesetzt

MeCN	+H ₂ O ₂	+H ₂ O ₂ +COT
	532 (3)	-
	-	534 (100)
	-	548 (57)
	562 (1)	-
	590 (2)	-
	624 (1)	624 (<1)
	632 (<1)	-
	634 (<<1)	-

Tabelle 8.10: Oxidation des Komplexes von L^o in einem Methanol-Wasser-Gemisch, an Luft. Die Zeitangaben bezeichnen die Wartezeit nach Zugabe des Oxidationsmittels bis zur Entnahme der Probe.

FeL ^o in MeOH +Cycloocten	+H ₂ O ₂ +Cycloocten nach <1 min	+ H ₂ O ₂ +Cycloocten nach ≈15min	+ H ₂ O ₂ +Cycloocten nach ≈75min	+ H ₂ O ₂ +Cycloocten nach ≈24h
-	-	-	-	106 (0,8)
-	-	-	-	109 (2)
-	-	-	-	121 (<<1)
-	-	-	-	122 (<1)
-	-	-	-	125 (<<1)
-	-	-	165 (2)	165 (4,5)
-	-	-	167 (<1)	167 (5)
-	-	-	-	176 (1,2)
-	-	-	-	181 (0,8)
-	-	-	183 (1)	-
-	-	-	195 (6)	195 (4,5)
-	-	-	197 (<1)	-
-	207 (<1)	-	-	-
-	-	-	-	211 (1,5)
-	-	-	213 (<1)	-
-	-	-	-	227 (<1)
-	-	-	-	243 (<1)
-	-	-	-	257 (2)
-	278 (26)	278 (27)	278 (7)	-
-	279 (4)	279 (3)	-	-
-	-	-	-	284 (<<1)
-	284,5 (<1)	284,5 (<1)	-	-
285,5 (31) [a]	285,5 (14)	285,5 (13)	285,5 (<1)	-
286 (13) [i]	286 (<1)	286 (<1)	-	-

... *Tabelle 8.10* fortgesetzt

CH ₃ OH	< 1min	≈15min	≈75min	nach 24h
-	286,5 (<<1)	286,5 (<<1)	-	-
287,5 (<1)	287,5 (47)	287,5 (39)	287,5 (36)	-
-	288 (24)	288 (17)	288 (4)	-
293,5 (23) [f]	293,5 (43)	293,5 (33)	293,5 (16)	-
294 (4) [g]	294 (14)	294 (9)	294 (1)	-
294,5 (53) [b]	294,5 (50)	294,5 (42)	294,5 (40)	-
295 (55) [j]	295 (35)	295 (26)	295 (8)	-
295,5 (9) [l]	-	-	-	-
301,5 (52) [h]	301,5 (48)	301,5 (37)	301,5 (17)	-
302 (27) [k]	302 (19)	302 (12)	302 (<1)	-
302,5 (16) [m]	302,5 (56)	302,5 (60)	302,5 (66)	302,5 (<1)
-	303 (50)	303 (52)	303 (48)	-
-	303,25 (21) [n]	303,25 (33)	303,25 (9)	-
-	303,5 (5)	303,5 (3)	303,5 (<1)	-
309,5 (4)	309,5 (62)	309,5 (54)	309,5 (50)	-
310 (46)	310 (48)	310 (42)	310 (19)	-
-	310,25 (21)	310,25 (12)	310,25 (<1)	-
310,5 (27)	-	310,5 (1)	-	-
317 (28)	-	-	-	-
-	338 (8)	338 (7)	-	-
-	-	-	-	349 (<1)
-	-	-	-	356 (<<1)
-	-	-	-	437 (<<1)
-	514 (72)	514 (75)	514 (55)	-
-	515 (4)	515 (7)	515 (<<1)	-
516 (38)	516 (5)	516 (19)	516 (1)	516 (<<1)
-	528 (30)	528 (38)	528 (<<1)	-
534 (92) [e]	534 (100)	534 (100)	534 (100)	534 (93)

... *Tabelle 8.10* fortgesetzt

CH ₃ OH	< 1min	≈15min	≈75min	nach 24h
535 (83)	535 (69)	535 (65)	535 (60)	535 (4)
535,25 (28)	-	-	-	-
548 (68)	548 (67)	548 (68)	548 (70)	548 (100)
549 (7)	549 (5)	549 (9)	549 (6)	549 (11)
-	-	550 (1)	550 (37)	550 (58)
-	553,5 (1)	-	-	-
590 (13)	-	-	-	-
607 (3)	-	-	-	-
608 (72)	608 (76)	608 (68)	-	-
609 (18)	609 (18)	609 (11)	-	-
619 (25)	-	-	-	-
620 (2)	-	-	-	-
621 (13)	621 (14)	621 (20)	-	-
622 (50)	622 (63)	622 (51)	-	-
623 (2)	623 (5)	623 (5)	-	-
-	-	624 (<1)	-	-
627 (1)	-	-	-	-
633 (<1)	-	-	-	-
-	-	635 (<1)	-	-
637 (1)	-	-	-	-
639 (100) [c]	639 (<<1)	639 (<<1)	-	-
640 (45)	-	-	-	-
641 (1)	-	-	-	-
653 (76) [d]	-	-	-	-
654 (23)	-	-	-	-
-	-	-	-	656 (<<1)

Tabelle 8.11: Zuordnung der Peaks in [Tabelle 8.10](#)

Bezeichner	Spezies
[a]	$[\text{Fe}(\text{L}^\circ)]^{2+}$ (571)
[b]	$[\text{Fe}(\text{L}^\circ)(\text{OH}_2)]^{2+}$ (589)
[c]	$\{[\text{Fe}(\text{L}^\circ)(\text{OH}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}^+$ (639)
[d]	$\{[\text{Fe}(\text{L}^\circ)(\text{OH}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}^{2+}$ (653)
[e]	$[\text{L}-\text{H}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (534)
[f]	$[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L}^\circ)\text{O}]^{2+}$ (587)
[g]	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^\circ)(\text{OH})]^{2+}$ (588)
[h]	$[\text{Fe}(\text{L}^\circ)(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ (603)
[i]	$[\text{Fe}(\text{L}^\circ)(\text{H})]^{2+}$ (572)
[j]	$[\text{Fe}(\text{L}^\circ-\text{H})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (590)
[k]	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^\circ)(\text{OOH})]^{2+}$ (604)
[l]	$(\text{LH}_2)^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (591)
[m]	$[\text{FeL}^\circ(\text{O})]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (605)
[n]	$[\text{FeL}^\circ(\text{O})]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (605)
[o]	$\{[\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{L}^\circ]_2(\text{OH})\}^{4+} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (1213)

ESR-Spektroskopie mit DMPO als Spin Trap

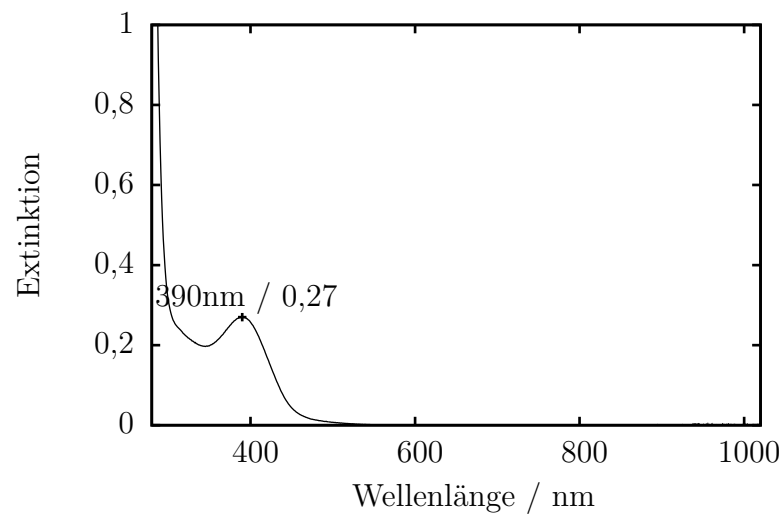


Abbildung 8.1: UV-Vis-Spektrum des Reaktionsproduktes einer Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril mit DMPO

Zeitabhängige UV-Vis-Spektroskopie

Tabelle 8.12: Reaktionszeit in min bis zum ersten Extinktionsmaximum bei der Reaktion des Komplexes von L mit verschiedenen Oxidationsmitteln in Acetonitril. Angegeben sind die eingesetzten Äquivalente Oxidationsmittel relativ zum Eisenkomplex; $c([(L)Fe^{II}(X)_2]^{2+}) = 3\text{mM}$.

Äq mCPBA	560 nm	625 nm	763 nm
1	0,82	0,79	0,91
2	0,25	0,41	0,32
4	0,13	0,11	0,21
6	0,17	0,18	0,18
Äq TBHP	610 nm	763 nm	940 nm
0,5	10,77	12,32	16,28
0,9	1,27	1,31	1,45
2	0,65	0,72	0,65
4,8	6,05	6,09	6,03
Äq PhJ(OAc) ₂	563 nm	715 nm	920 nm
1	10,00	10,00	10,00
2	1,39	1,46	1,96
3	0,88	1,10	1,42
4	0,58	0,54	0,89
Äq H ₂ O ₂	563 nm		
2	4,25		
3	3,40		
6	2,39		

Kalibrierung der GC für Heptan-Derivate

Tabelle 8.13: Retentionszeiten der Heptanderivate und des Internen Standards (Naphthalin)

GC-Standard	rt / min
<i>cis</i> -1,2-Epoxyheptan	10,23
<i>cis</i> -2,3-Epoxyheptan	10,38
<i>trans</i> -2,3-Epoxyheptan	10,68
<i>cis</i> -3,4-Epoxyheptan	10,85
<i>trans</i> -3,4-Epoxyheptan	11,42
Naphthalin (IS)	15,71
1,2-Diacetoxyheptan	16,65
<i>cis</i> -2,3-Diacetoxyheptan	16,92
<i>trans</i> -2,3-Diacetoxyheptan	16,93
<i>cis</i> -3,4-Diacetoxyheptan	17,16
<i>trans</i> -3,4-Diacetoxyheptan	17,85

Tabelle 8.14: Einwaagen und Konzentrationen der Kalibrierungslösungen für Heptan-Derivate.

Lsg.	m(IS)1,2-Epoxid $_{cis-2,3}$ -E $_{trans-2,3}$ -E $_{cis-3,4}$ -E $_{trans-3,4}$ 1,2-D $_{cis-2,3}$ -D $_{trans-2,3}$ -D $_{cis-3,4}$ -D $_{trans-3,4}$ -D														
20	21,4	15,3	17,7	15,3	16,5	15,4	20,6	20,7	17,5	22,3	22,8				
40	20,2	33,4	33,7	32,3	32,2	33,2	42,3	38,6	37,1	41,1	40,8				
60	22,8	48,6	50,5	48,9	48,2	49,4	58,1	58,9	56,2	59,1	58,3				
70	20,6	59,3	57,8	58,3	57,1	58,0	68,6	65,8	67,0	69,5	67,3				
80	23,7	64,9	65,5	66,8	63,2	66,1	78,4	76,9	77,5	79,0	75,1				
100	22,8	82,5	85,3	82,5	80,6	83,0	7,8	98,0	98,9	96,5	97,5				
120	23,4	98,2	100,5	100,1	97,8	99,2	117,2	112,4	115,5	118,1	112,0				
140	22,2	116,2	—	114,6	113,1	117,3	136,2	134,2	133,7	134,1	130,8				
20	6,68	5,36	6,20	5,36	5,78	5,39	3,81	3,83	3,24	4,12	4,22				
40	6,30	11,70	11,80	11,31	11,28	11,63	7,82	7,14	6,86	7,60	7,55				
60	7,12	17,02	17,69	17,13	16,88	17,30	10,75	10,89	10,39	10,93	10,78				
70	6,43	20,77	20,25	20,42	20,00	20,32	12,69	12,17	12,39	12,85	12,45				
80	7,40	22,73	22,94	23,40	22,14	23,15	14,50	14,22	14,33	14,61	13,89				
100	7,12	28,90	29,88	28,90	28,23	29,07	1,44	18,13	18,29	17,85	18,03				
120	7,30	34,40	35,20	35,06	34,26	34,75	21,68	20,79	21,36	21,84	20,71				
140	6,93	40,70	—	40,14	39,62	41,09	25,19	24,82	24,73	24,80	24,19				

Lösung der Referenzsubstanzen in 250ml Acetonitril, 8 Meßpunkte, je 3 Messungen mit Heptene.meth

Katalytische Oxidation von Hepten

Tabelle 8.15: Temperaturabhängigkeit von Ausbeuten und RC-Wert bei der katalytischen Oxidation von *cis*-2-Hepten mit dem Eisenkomplex von L^o (zu [Abbildung 5.4](#) und [5.5](#))

T / °C	<i>trans</i> -E	$\sigma(\textit{trans}\text{-E})$	<i>cis</i> -E	$\sigma(\textit{cis}\text{-E})$	RC
25	0,65	0,05	1,18	0,02	28,51
30	0,67	0,08	1,75	0,17	44,36
35	0,97	0,06	2,29	0,31	40,50
40	1,51	0,00	3,55	0,00	40,33
45	1,62	0,26	3,88	0,36	38,30
55	4,14	0,00	6,85	0,00	25,50

Metathese mit Thalliumsalzen

Tabelle 8.16: Metathese der Chloroliganden verschiedener Komplexe von L und L⁶ mit Thalliumsalzen. Zu [Abbildung 5.3](#)

Untersuchte Reaktion	Epoxid	$\sigma(\text{Epoxid})$	Diol	$\sigma(\text{Diol})$
[LFe]Cl ₂	2,37	0,31	0,42	0,05
[LFe]Cl ₂ + Tl(OTf)	3,66	0,21	2,33	0,43
[LFe]Cl ₂ + Tl(PF ₆)	3,40	0,43	2,05	0,10
[(L ^{Me})Fe]Cl ₂	1,45	0,01	0,00	0,00
[(L ^{Me})Fe]Cl ₂ + Tl(OTf)	2,61	0,10	0,64	0,18
[(L ^{Me})Fe]Cl ₂ + Tl(OTf) 1:20	2,61	0,00	1,91	0,01
[(L ^{Me})Fe]Cl ₂ + Tl(PF ₆)	2,56	0,21	0,45	0,04
Literatur [73]	2,20		1,60	
[LFe(X) ₂](OTf) ₂	3,06	0,37	6,13	0,87
[LFe(X) ₂](OTf) ₂ + Tl(PF ₆)	3,66		6,08	
[LFe(X) ₂](OTf) ₂ + Tl(OTf)	3,56	0,41	5,77	0,40

Einfluß des Gegenions auf die Katalytische Oxidation von Cycloocten mit Komplexen des Liganden L

Tabelle 8.17: Abhängigkeit der Ausbeute von der Zugabe von Natriumtriflat (zu [Abbildung 5.2](#) (a))

Äq OTf ⁻	TON E	$\sigma(E)$	TON D	$\sigma(D)$
0	3,1	0,4	6,1	0,9
1	2,9	0,5	5,6	0,8
2	3,2	0,2	5,3	0,4
5	3,1	0,6	6,3	0,8
10	3,9	0,3	4,2	0,9

Tabelle 8.18: Abhängigkeit der Ausbeute von der Zugabe von Natriumtetrafluorborat (zu [Abbildung 5.2](#) (b))

Äq BF ₄ ⁻	TON E	$\sigma(E)$	TON D	$\sigma(D)$
0	3,1	0,4	6,1	0,9
1	2,8	1,4	2,1	1,2
2	2,4	0,4	1,4	0,3
10	2,3	0,0	1,1	0,1

Tabelle 8.19: Effekt der Zugabe von NaBF₄ bzw. NaOTf zum Katalyse-Ansatz mit (L)Fe(X)₂[(BF₄)₂] (zu [Abbildung 5.1](#))

	TON E	$\sigma(E)$	TON D	$\sigma(D)$
Referenz NaBF ₄	2,6	0,5	1,3	0,3
9eq BF ₄ ⁻	2,1	0,0	1,0	0,0
10eq BF ₄ ⁻	2,7	0,1	1,0	0,1
2eq OTf ⁻	2,6	0,0	1,0	0,0
10eq OTf ⁻	3,2	0,1	1,2	0,1

Literaturverzeichnis

- [1] R. Haller, H. Unholzer, *Arch. Pharm.* **1972**, *305*, 855.
- [2] R. Haller, *Arzneimittelforschung* **1965**, 1327.
- [3] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*(21), 5440–5452.
- [4] L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, *96*(7), 2607–2624.
- [5] 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*(1), 235–350.
- [6] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*(2), 939–986, DOI 10.1021/cr020628n.
- [7] E. G. Kovaleva, M. B. Neibergall, S. Chakrabarty, J. D. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*(7), 475–483, DOI 10.1021/ar700052v.
- [8] E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*(3), 186–193.
- [9] A. L. Nivorozhkin, J.-J. Girerd, *Angew. Chem.* **1996**, *108*(6), 665–668.
- [10] W. Nam, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Bd. 8, (Herausgegeben von L. Que, Jr., W. B. Tolman), Elsevier, Kap. 8.12, **2005**, 281–307.
- [11] W. B. Jakoby, D. M. Ziegler, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 20715.
- [12] K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 672–697, DOI 10.1039/b108629d.
- [13] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980.

- [14] J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. J. Martin Bollinger, C. Krebs, *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497–7508.
- [15] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Aufl., B. G. Teubner Verlag, **2005**.
- [16] K. L. Stone, R. K. Behan, M. T. Green, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*(46), 16563–16565.
- [17] D. T. Sawyer, *Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature* **1987**, *6*(2), 103–121.
- [18] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456, DOI 10.1021/cr00014a008.
- [19] H. Offermanns, G. Dittrich, N. Steiner, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 150–160.
- [20] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 212–229, DOI 10.1002/ange.200500525.
- [21] C. L. de Laorden, Dissertation, Universität Heidelberg, **2006**.
- [22] N. A. Milas, S. J. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1302.
- [23] K. Chen, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*(15), 2365–2369.
- [24] BGIA, GESTIS-Stoffdatenbank, abgerufen am 23.09.09 mit der CAS-Nr. 20816-12-0.
- [25] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(18), 5974–5976.
- [26] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. L. de Laorden, R. Mas-Ballesté, M. Merz, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*(21), 3446–3449, deutsche Übersetzung liegt gedruckt vor, DOI 10.1002/anie.200504357.
- [27] J. Bautz, P. Comba, C. L. de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*(42), 8067–8070, DOI 10.1002/anie.200701681.
- [28] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2002**, *103*(7), 2457–2474.
- [29] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637–5639.

- [30] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, T. Wistuba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*(10), 1283–1287, DOI 10.1002/anie.200352523.
- [31] G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J. Rohde, C. Zondervan, R. M. la Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Spek, R. Hage, B. Feringa, L. Q. E. Münck, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2639.
- [32] J.-J. Geirerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Structure & Bonding* **2000**, *97*, 145.
- [33] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306.
- [34] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Science* **2003**, *299*(5609), 1037–1039, DOI 10.1126/science.299.5609.1037.
- [35] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Q. Jr., *Angew. Chem.* **2005**, *117*(24), 3756–3760.
- [36] 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*(2), 472–473.
- [37] V. Balland, M.-F. Cahrlot, F. Banse, J.-J. Geirerd, T. A. Mattioli, E. Bill, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301.
- [38] I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Pestko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615.
- [39] A. Decker, E. I. Solomon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2292–2295, DOI 10.1002/ange.200462182.
- [40] C. Mannich, P. Mohs, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 608.
- [41] R. Haller, *Arch. Pharm.* **1969**, *302*, 113.
- [42] P. Comba, M. Kerscher, W. Schieck, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 55, (Herausgegeben von K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., Kap. 9, **2007**, 613–703.

- [43] P. Comba, B. Nuber, A. Ramlow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 347 – 352, DOI 10.1039/a603635j.
- [44] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407–419.
- [45] P. Comba, S. Kuwata, G. Linti, M. Tarnai, H. Wadepohl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*(5), 657–664.
- [46] P. Comba, S. Kuwata, M. Tarnai, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2006**, 2074–2076.
- [47] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *J. Phys. Chem. (A)* **2008**, *112*, 13028.
- [48] P. Comba, C. Lang, C. L. de Laorden, A. Muruganantham, G. Rajaraman, H. Wadepohl, M. Zajaczkowski, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4393.
- [49] C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112–6136, DOI 10.1002/ange.200300578.
- [50] P. Comba, G. Rajaraman, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(1), 78–93, DOI 10.1021/ic701161r.
- [51] Y. Mekmouche, S. Menage, C. Toia-Duboc, M. Fontecave, J.-B. Galey, C. Lebrun, J. Pecaut, *Angew. Chem.* **2001**, *113*(5), 975–979.
- [52] P. Comba, G. Rajaraman, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(10), 3826–3838.
- [53] J. Bautz, P. Comba, L. Que, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(18), 7077–7082, DOI 10.1021/ic0602401.
- [54] G. Poulet, G. Laverdet, J. L. Jourdain, G. L. Bras, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6259–6263.
- [55] J. T. Groves, Y. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 785–786.
- [56] Y. Watanabe, K. Yamaguchi, I. Morishima, K. Takehira, M. Shimizu, T. Hayakawa, H. Orita, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(12), 2581–2582.
- [57] M. P. Jensen, M. Costas, R. Y. N. Ho, J. Kaizer, A. M. i Payeras, E. Münck, J. Lawrence Que, J.-U. Rohde, A. Stubna, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10512–10525.

- [58] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197–4205.
- [59] O. Y. Lyakin, K. P. Bryliakov, G. J. P. Britovsek, E. P. Talsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10798–10799.
- [60] E. G. Janzen, D. L. Haire, *Advances in Free Radical Chemistry* **1990**, *1*, 253–295.
- [61] C. R. Johnson, T. K. Myser, , R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1987**, *27*, 1089–1095.
- [62] K. Makino, T. Hagiwara, A. Murukami, *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *37*(6/7), 657–665.
- [63] M. J. Turner, G. M. Rosen, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*(12), 2439–2444.
- [64] M. J. Perkins, *Advances in Physical Organic Chemistry* **1980**, *17*, 1–64.
- [65] A. E. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(16), 6420–6426, DOI 10.1021/ic700429x.
- [66] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*(7), 3665–3670, DOI 10.1073/pnas.0636830100.
- [67] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Q. Jr., *Angew. Chem.* **2006**, *118*(34), 5810–5813, DOI 10.1002/ange.200601134.
- [68] N. Brem, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2006**.
- [69] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*(4), 1032–1033.
- [70] J.-H. In, S.-E. Park, R. Song, W. Nam, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 373–376.
- [71] J. Kaizer, M. Costas, L. Q. Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(31), 3671–3673.
- [72] J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(18), 5786–5791.
- [73] J. Bautz, Dissertation, Universität Heidelberg, **2006**.
- [74] J.-L. Soret, *Comptes rendus* **1883**, *97*, 1269–1273.

- [75] G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*(8), 1929–1936.
- [76] G. A. Lawrance, *Persönliche Mitteilung*.
- [77] M. S. Cooper, H. Heaney, A. J. Newbold, W. R. Sanderson, *Synlett* **1990**, *9*, 533–535, DOI 10.1055/s-1990-21156.
- [78] C.-S. Lu, E. W. Hughes, P. A. Giguère, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1507–1513.
- [79] C. Gnam, *Persönliche Mitteilung*.
- [80] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 Aufl., de Gruyter, **2007**, 1098f.
- [81] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3 Aufl., Spektrum Akad. Vlg., Heidelberg, **2000**.
- [82] C. Franco, I. Olmsted, John, *Talanta* **1990**, *37*(9), 905–909.
- [83] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20 Aufl., Wiley-VCh, **1999**, 685ff.
- [84] G. Jander, K. F. Jahr, *Maßanalyse*, 16 Aufl., de Gruyter, **2002**.

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausbeuten der katalytischen Oxidation von <i>cis</i> -Cycloocten mit H ₂ O ₂ als Oxidationsmittel	15
4.1	Spektroskopische Parameter ausgewählter <i>low spin</i> Oxoeisen(IV)-Verbindungen	33
4.2	Beobachtete Absorptionsbanden bei der Reaktion von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ mit den angegebenen Oxidationsmitteln bei -35 °C in Acetonitril	36
4.3	Massenspektren der Komplexe [(L)Fe(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂ , [(L ^u)Fe(MeCN)](BF ₄) und [(L ^o)Fe(MeCN)](BF ₄)	55
4.4	Auffistung von Peaks, die sich bei Durchführung der Reaktion von [(L ^o)Fe(X)](BF ₄) und Cycloocten mit H ₂ O ₂ verschieben	60
4.5	Beobachtete Spezies bei der Reaktion von [(L)Fe ^{II} (X) ₂] ²⁺ mit H ₂ O ₂ und Cycloocten in Wasser/MeOH.	62
4.6	Komplexe, die im Verlauf des Zerfalls der violetten Spezies identifiziert werden konnten	63
5.1	Wasserabhängigkeit der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂	70
5.2	Wassergehalt verschiedener Chemikalien. Der Wassergehalt von Cycloocten und Acetonitril wurden durch Karl–Fischer–Titration bestimmt, alle weiteren aus den Hersteller-Angaben berechnet.	71
5.3	Katalytische Oxidation von Cycloocten mit verschiedenen Oxidationsmitteln. Die Oxidationen wurden in Acetonitril an Luft bei 25°C durchgeführt, die Konzentration des Eisenkomplexes beträgt jeweils 0,7 mM.	72
5.4	Einfluß der Zugabe von NaF zur Reaktionslösung auf die Ausbeute der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂	77

7.1	Stoffdaten-Tabelle mit den für die Ansatz-Berechnungen verwendeten Werten.	93
7.2	Ausbeuten und Retentionszeiten der epoxidierten Heptane	103
7.3	Ausbeuten und Retentionszeiten der Diester	104
8.1	Berechnete Massen der Hauptisotope der aufgrund des postulierten Mechanismus erwarteten Spezies. L steht hier für die Ketoform des jeweiligen Liganden, L' für das an C ⁹ hydrierte Derivat.	109
8.2	Oxidation des Komplexes von L in Acetonitril, an Luft	111
8.3	Zuordnung der gemessenen Massen in Tabelle 8.2	113
8.4	Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L ^u mit Wasserstoffperoxid in Wasser/Methanol	114
8.5	Massenspektren Oxidation des Komplexes von L ^u mit Wasserstoffperoxid in Acetonitril, an Luft	115
8.6	Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L ^o mit Wasserstoffperoxid in Acetonitril, an Luft	118
8.7	Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L ^o in einem Methanol-Wasser-Gemisch, an Luft	121
8.8	Zuordnung der Peaks in Tabelle 8.7	123
8.9	Massenspektren der Oxidation des Komplexes von L ^o mit Wasserstoffperoxid in Acetonitril, unter Inertgasatmosphäre (Ar)	124
8.10	Oxidation des Komplexes von L ^o in einem Methanol-Wasser-Gemisch, an Luft	126
8.11	Zuordnung der Peaks in Tabelle 8.10	129
8.12	Reaktionszeit bis zum ersten Extinktionsmaximum bei der Oxidation von LFe ^{II} mit verschiedenen Oxidationsmitteln	131
8.13	Retentionszeiten der Heptanderivate und des Internen Standards (Naphthalin)	132
8.14	Einwaagen und Konzentrationen der Kalibrierungslösungen für Heptanderivate.	133
8.15	Temperaturabhängigkeit von Ausbeuten und RC-Wert bei der katalytischen Oxidation von <i>cis</i> -2-Hepten mit dem Eisenkomplex von L ^o (zu Abbildung 5.4 und 5.5)	134

8.16 Metathese der Chloroliganden verschiedener Komplexe von L und L6
mit Thalliumsalzen. Zu Abbildung 5.3 134

8.17 Abhängigkeit der Ausbeute von der Zugabe von Natriumtriflat 135

8.18 Abhängigkeit der Ausbeute von der Zugabe von Natriumtetrafluoroborat 135

8.19 Effekt der Zugabe von NaBF₄ bzw. NaOTf zum Katalyse-Ansatz mit
(L)Fe(X)₂](BF₄)₂ 135

Abbildungsverzeichnis

1.1 Vereinfachte Mechanismen der Sauerstoffaktivierung durch prominente Vertreter verschiedener Eisenenzym-Klassen	2
1.2 Strukturdaten der Intermediate Compound I und II der Chlorperoxidase	3
1.3 Struktur des Chlorokomplexes $[(L)Fe^{IV}(Cl)]$	7
1.4 Struktur des Oxoeisen(IV)-Komplexes $[(TMC)Fe^{IV}(O)(MeCN)]^{2+}$	8
2.1 Schematische Darstellung des Bispidingerüsts	11
2.2 Synthese der Bispidon-Liganden	12
2.3 Strukturen der Bispidin-Komplexe $[(L)Fe(X)_2]^{2+}$ und $[(L^o)Fe(X)_2]^{2+}$	13
2.4 Mechanismus der katalytischen Oxidation von Olefinen mit dem Komplex $[(L^o)Fe(X)](BF_4)_2$ und H_2O_2	16
2.5 Mechanismus der katalytischen Oxidation von Olefinen mit dem Komplex $[(L)Fe(X)_2](BF_4)_2$ und H_2O_2	18
4.1 ESR-Spektren der Reaktion von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit mCPBA im Verhältnis 1:10 in Methylenchlorid	25
4.2 ESR-Spektren der Reaktionen von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit H_2O_2 und $PhJ(OAc)_2$ in CH_2Cl_2	26
4.3 ESR-Spektren von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ mit TBHP und mCPBA	27
4.4 ESR-Spektren des Komplexes $[(L)Fe^{III}(OO^tBu)(MeCN)]^{2+}$ und seines Zerfallsproduktes	28
4.5 Abfangreaktion eines Hydroxylradikals mit DMPO	30
4.6 Berechnete ESR-Spektren von DMPO-Radikal-Addukten	31
4.7 ESR-Spektrum eines Spin Trapping-Versuchs mit DMPO	32
4.8 UV-Vis-Spektrum einer 0,5 mM Lösung von $[(L)Fe(H_2O)](OTf)_2$ in Acetonitril beim Abkühlen von 25 °C auf -35 °C sowie das Spektrum einer 1,6 mM Lösung des Komplexes bei -35 °C	35

4.9	Bildung eines Alkylperoxo-Komplexes bei der Oxidation einer 1 mM [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ -Lösung in Acetonitril mit 20 Äquivalenten TBHP bei -35 °C	36
4.10	UV-Vis-Spektren der Reaktion von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ mit PhI(OAc) ₂	38
4.11	Benötigte Zeit bis zum Erreichen des Absorptionsmaximums bei der Reaktion von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ mit verschiedenen Oxidationsmitteln	40
4.12	Zeitabhängige UV-Vis-Spektren bei der Reaktion von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ mit mCPBA	42
4.13	Reaktion von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ mit TBHP	43
4.14	Reaktion einer 1 mM Lösung von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ in Acetonitril mit 3 Äquivalenten PhI(OAc) ₂ bei -35 °C	45
4.15	Reaktion von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ mit 4 Äquivalenten H ₂ O ₂	46
4.16	Verschiebung des Extinktionsmaximums der Oxoeisen(IV)-Spezies [(L)Fe ^{IV} (O)] ²⁺ mit Cycloocten	48
4.17	Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Extinktion bei der Oxidation von [(L)Fe(H ₂ O)(MeCN)](BF ₄) ₂ mit PhI(OAc) ₂ , mit und ohne Cycloocten	49
4.18	UV-Vis-Spektren einer violetten Spezies und ihres Zerfallsproduktes	52
4.19	ESR-Spektrum einer violetten Spezies, die durch Umsetzung von [(L ^o)Fe(MeCN)](BF ₄) ₂ und Cycloocten mit H ₂ O ₂ im Überschuß gebildet wird.	53
4.20	Mögliche Protonierungen von Pyridylgruppen.	57
4.21	Massenspektren mit [(L ^o)Fe ^{II} (X) ₂] ²⁺ und H ₂ O ₂ bzw. H ₂ ¹⁸ O ₂	58
4.22	Massenspektren mit [(L ^o)Fe ^{II} (X) ₂] ²⁺ und H ₂ O ₂ bzw. H ₂ ¹⁸ O ₂ in Anwesenheit von Cycloocten	59
4.23	Struktur des protonierten N-Oxids des Liganden L	61
5.1	Effekt der Zugabe von NaBF ₄ bzw. NaOTf zum Katalyse-Ansatz mit [(L)Fe(X) ₂](BF ₄) ₂	75
5.2	Veränderung der Ausbeute der katalytischen Oxidation von Cycloocten mit [(L)Fe(X) ₂](OTf) ₂ bei Zugabe von Natriumtriflat und Natriumtetrafluoroborat	77
5.3	Vergleich der Ausbeuten der Katalyse mit Komplexen der Liganden L und L ^{Me} mit und ohne Zusatz von Thalliumsalzen	80

5.4	Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung an Luft. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung mehrerer Messungen dar.	84
5.5	Konfigurationserhaltung bei der katalytischen Oxidation von <i>cis</i> -2-Hepten mit H ₂ O ₂	85
5.6	Sauerstoffverbrauch der Katalyse mit [(L ^o)Fe ^{II} (X)](BF ₄)	87
8.1	UV-Vis-Spektrum des Reaktionsproduktes einer Lösung von [(L)Fe(H ₂ O)](OTf) ₂ in Acetonitril mit DMPO	130