

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Arkadius Waleska
aus Oppeln, Polen
2013

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2013

Untersuchungen zur Wasseroxidationskatalyse und zu Sauerstoffaktivierungs- und Oxidationsprozessen mit Bispidin-Eisenkomplexen

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2009 bis März 2013 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in

D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, L. Gomez, T. A. Jackson, M. Kerscher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que, *Chemical Science* **2013**, 4, 282.

S. Mehlhose, *Kinetik der Sulfoxidation und C-H Aktivierung durch Eisen(IV)oxo-Bispidin-Komplexe*, Bachelorarbeit, Heidelberg **2011**.

veröffentlicht.

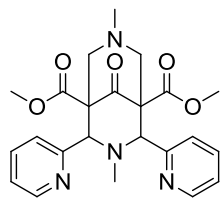
Inhaltsverzeichnis

Ligandenverzeichnis.....	IX
Abstract	XI
Kurzzusammenfassung.....	XIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Eisen in der Natur	1
1.2 Synthese von Bispidinen	3
1.3 Vorkommen und Anwendung von Bispidinen	5
1.4 Mechanistische Aspekte eisenkatalysierter Oxidationsprozesse.....	7
1.5 Zielsetzung.....	12
2 Synthese von Bispidin-Eisenkomplexen mit <i>para</i> -substituierten Pyridindonoren.....	13
2.1 Auswahl geeigneter Substituenten.....	13
2.2 Synthese von Bispidinen mit <i>para</i> -Chlor-substituierten Pyridindonoren	16
2.3 Synthese von [(Cl-L)Fe(OTf) ₂] und [(Cl-L ⁰)Fe(OTf) ₂].....	19
2.4 Synthese von Bispidinen mit <i>para</i> -NO ₂ -substituierten Pyridindonoren	20
2.5 Synthese von [(NO ₂ -L)Fe(OTf) ₂] und [(NO ₂ -L ⁰)Fe(OTf) ₂].....	23
2.6 Synthese von Bispidinen mit <i>para</i> -Methoxy-substituierten Pyridindonoren	24
2.7 Synthese von [(MeO-L)Fe(OTf) ₂], [(MeO-L-ol)Fe(OTf) ₂], [(MeO-L ⁰)Fe(OTf) ₂], und [MeO ₃ -L ⁰ Fe(OTf) ₂].....	28
2.8 Zusammenfassung	28
3 Elektrochemische Analyse von Bispidin-Eisenkomplexen	31
3.1 Einleitung.....	31
3.2 Redoxprozesse von [(L ⁰)Fe(OTf) ₂] in Acetonitril und Wasser	34
3.3 Einfluss des Anions auf das Fe ^{II/III} -Potential	47
3.4 Einfluss des Keto-Hydrat Gleichgewichts auf das Potential	48
3.5 Potentiale der Eisenkomplexe mit vierzähligen Bispidinliganden in Wasser	52
3.6 Zusammenfassung	58
4 Geschwindigkeit der CH-Aktivierung und Sulfoxidation	61
4.1 Einleitung.....	61
4.2 Reaktionsprofil der CH-Oxidation mit Bispidin-Eisen Komplexen.....	66
4.3 Reaktionsprofil der Sulfoxidation von Thioanisol durch [(NO ₂ -L ⁰)Fe ^{IV} =O] ²⁺	70
4.4 Gegenüberstellung von Reaktionsgeschwindigkeit, Redoxpotential und Bindungsdissoziationsenergie	72

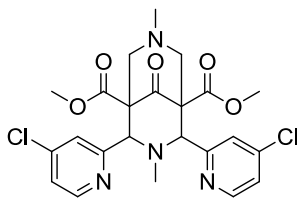
Inhaltsverzeichnis

4.5	Zusammenfassung	76
5	Sauerstoffvermittelte Oxidation von CH Bindungen.....	77
5.1	Kenntnisstand	77
5.2	Zeitliche Aktivierungsprofile der Oxidation von C-H Bindungen	80
5.3	Einfluss von Radikalen auf den Reaktionsverlauf.....	91
5.4	Mechanismus zur sauerstoffvermittelten Oxidation von C-H Bindungen	101
6	Bispodin-Eisen katalysierte Wasseroxidation.....	103
6.1	Einleitung.....	103
6.2	Untersuchungen zu reaktiven Spezies in der Wasseroxidation	108
6.3	Katalytische Aktivität und Begrenzung der TON	116
6.4	¹⁸ O Markierungsexperimente	119
6.5	Zusammenfassung	121
7	Fazit und Ausblick	123
8	Experimenteller Teil	127
8.1	Allgemeine Angaben	127
8.2	Synthesen.....	129
8.3	Ligandensynthesen	131
8.4	Komplexsynthesen.....	146
9	Literaturverzeichnis	149
10	Anhang	155
10.1	Anhang Kapitel 3.....	155
10.2	Anhang Kapitel 4.....	158
10.3	Anhang Kapitel 5.....	184
10.4	Anhang Kapitel 6.....	185
10.5	Anhang Kapitel 8.....	187
10.6	Abkürzungsverzeichnis	192

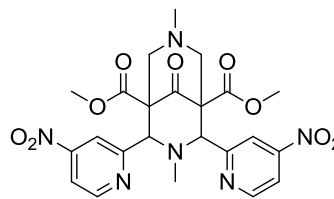
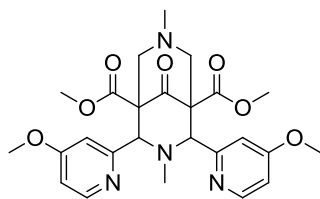
Ligandenverzeichnis



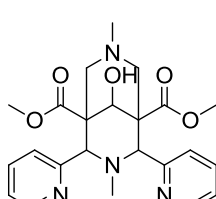
L



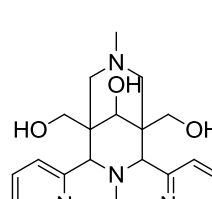
Cl-L

NO₂-L

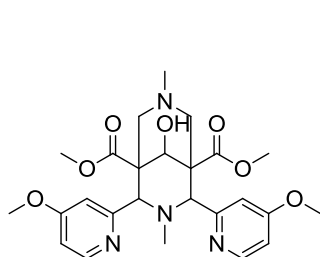
MeO-L



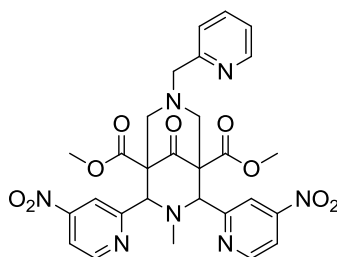
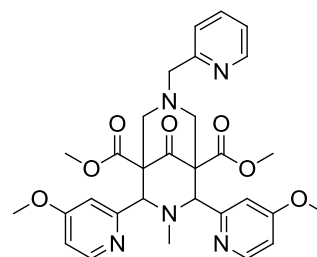
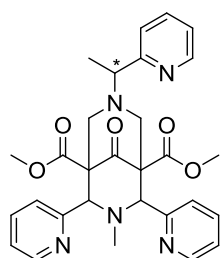
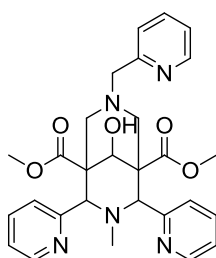
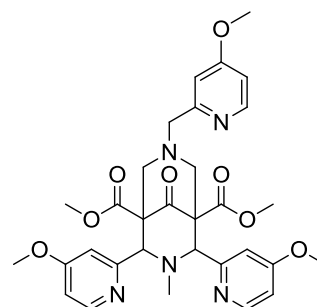
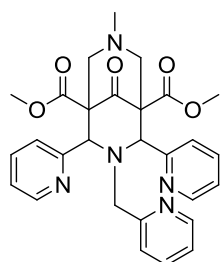
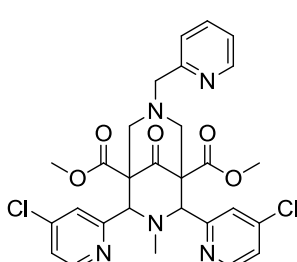
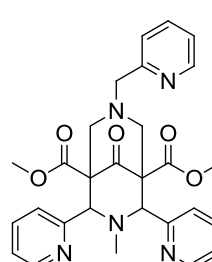
L-ol



L-triol



MeO-L-ol

NO₂-L^oMeO-L^oL^o-MeL^o-olMeO₃-L^oL^uCl-L^oL^o

Abstract

This thesis deals with the synthesis and analysis of bispidine-iron(II)-complexes which act as model systems for nonheme iron enzymes. These enzymes participate in a wide range of natural oxidation reactions.

The first part of the thesis describes the synthesis of bispidine ligands with *para*-substituted pyridine donors as well as their iron complexes. For this purpose the literature known ligands L and L^O were used and altered at their pyridine donors. The influence of these substituents on the reactivity of the corresponding iron complexes was analyzed in CH-activation reactions, sulfoxidations and in the oxidation of water.

The second part gives detailed information about the redox behavior of bispidine-iron-complexes in water and acetonitrile. Moreover, in case of bispidine-iron-complexes with pentadentate ligand systems, the influence of the coligand in sixth position was carefully investigated. In water, it was shown that the complexes of the pentadentate ligands L^O, L^U and their substituted analogues exist in an equilibrium of aqua- and hydroxido compounds. It was further demonstrated, that in acetonitrile Cl⁻ shifts the Fe^{II/III} redox potential due to coordination to more negative values, whereas in water the only species detected are the aqua- and hydroxido species without Cl⁻ having any influence on the redox potential. In addition, it was revealed that the Fe^{III/IV} Redox potential of Fe^{IV}=O compounds is not accessible by the method of cyclic voltammetry.

In the third part, the newly synthesized as well as the already known complexes were reacted with iodosylbenzene to form reactive Fe^{IV}=O species, which then were exposed to organic substrates. In these reactions, rate constants for CH-activation reactions and sulfoxidation were determined. Since trends in Fe^{III/IV} redox potentials are expected to be closely related to the corresponding trends in Fe^{II/III} redox potentials, Fe^{II/III} potentials were correlated with rate constants. These correlations do not reveal a clear trend, which would allow a prediction of the reactivity of Fe^{IV}=O species in oxidation reactions, based on the Fe^{II/III} redox potentials.

The fourth part of the thesis deals with the oxidation of CH-bonds with bispidine iron(II) complexes and dioxygen as the only oxidant. The reaction shows typical features of dioxygen activation but a thorough analysis indicates that this reactivity is not based on oxygen activation. Experiments with radical starters and radical scavengers, followed by a detailed

Abstract

spectroscopic analysis substantiate the assumption that the observed autocatalytic reaction is started by an autoxidation of the substrate. These findings lead to a proposed mechanism for the oxidation of organic substrates with the participation of iron(II) and dioxygen, which is based on autoxidative radical chemistry.

The fifth and last part of this thesis treats with the oxidative cleavage of water into dioxygen and protons. For this part the iron complexes with tetradentate bispidine ligands were used exclusively. Only iron complexes with tetradentate bispidine ligand systems show reactivity in the dioxygen generation when exposed to the oxidants cerium ammonium nitrate and sodium periodate. The redox potentials found in part two of this thesis were taken into consideration to conclude an influence of the potential on water oxidation. Here, it was found, that a high $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ potential is not beneficial for high yields of dioxygen.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Analyse von Bispidin-Eisen(II)komplexen als Modellsysteme für Nicht-häm Eisenenzyme. Eisenenzyme sind in zahlreichen natürlichen Oxidationsreaktionen beteiligt.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Synthese von Bispidinliganden mit *para*-substituierten Pyridindonoren und deren Eisenkomplexen vorgestellt. Hierfür werden die literaturbekannten Liganden L und L^O herangezogen und mit elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen an ihren Pyridinringen substituiert, um den Einfluss dieser Gruppen auf das Redoxverhalten und die Reaktivität dieser Komplexe in Bezug auf CH-Aktivierung, Sulfoxidation und Wasseroxidation zu studieren.

Der zweite Teil der Arbeit geht detailliert auf das Redoxverhalten von Bispidin-Eisenkomplexen in Wasser und Acetonitril ein. Für die Eisenkomplexe mit fünfzähligen Ligandensystemen wird der Einfluss des Koliganden in sechster Position ausführlich untersucht. Hierbei wird gezeigt, dass die Komplexe der fünfzähligen Liganden L^O, L^U und deren substituierten Analoga in Wasser als Aqua- und Hydroxido Spezies im Gleichgewicht vorliegen. Es wird zudem dargelegt, dass Cl⁻ in Acetonitril das Fe^{II/III} Potential aufgrund von Koordination an das Eisenzentrum senkt, wohingegen in wässrigen Lösungen nur eine Aqua- und eine Hydroxido Spezies nachgewiesen werden können, ohne dass ein weiteres Anion koordiniert. Weiterhin wird gezeigt, dass die Fe^{III/IV} Potentiale von reaktiven Fe^{IV}=O Spezies unter cyclovoltammetrischen Bedingungen nicht zugänglich sind.

Im dritten Teil der Arbeit werden von den synthetisierten Komplexen, sowie von bereits bekannten Bispidinkomplexen reaktive Fe^{IV}=O Spezies mit Iodosobenzol hergestellt, um diese in stöchiometrischen Reaktionen mit organischen Substraten reagieren zu lassen. Aus diesen Reaktionen werden Geschwindigkeitskonstanten der CH-Aktivierung sowie der Sulfoxidation bestimmt. Da von den Trends der Fe^{III/IV} Potentialen erwartet wird, dass diese mit Trends in Fe^{II/III} Potentialen eng in Verbindung stehen, werden Fe^{II/III} Potentiale mit den Geschwindigkeitskonstanten korreliert. Der dabei gefundene Trend sagt aus, dass das Redoxpotential der Fe^{II/III} Spezies nur bedingt geeignet ist, um Vorhersagen über die Reaktivität von Fe^{IV}=O Spezies in Oxidationsreaktionen machen zu können.

Kurzzusammenfassung

Der vierte Teil der Arbeit geht auf die Oxidation von CH-Bindungen mit Bispidin-Eisen(II)komplexen ein, bei der als alleiniges Oxidationsmittel Luftsauerstoff zugegen ist. Die Reaktion zeigt typische Reaktionscharakteristika einer Sauerstoffaktivierung, jedoch deutet eine gründliche Analyse, dass diese Reaktion nicht durch die Aktivierung von Sauerstoff initiiert wird. Experimente mit Radikalstartern und -fängern sowie detaillierte spektroskopische Untersuchungen belegen, dass die vorliegende Reaktion durch eine Autoxidation des Substrates gestartet wird und anschließend autokatalytisch verläuft. Durch diese Erkenntnisse wird ein alternativer Mechanismus der Oxidation von organischen Substraten mit Beteiligung von Eisen(II)komplexen und Luftsauerstoff vorgeschlagen, der auf autoxidativer Radikalchemie basiert.

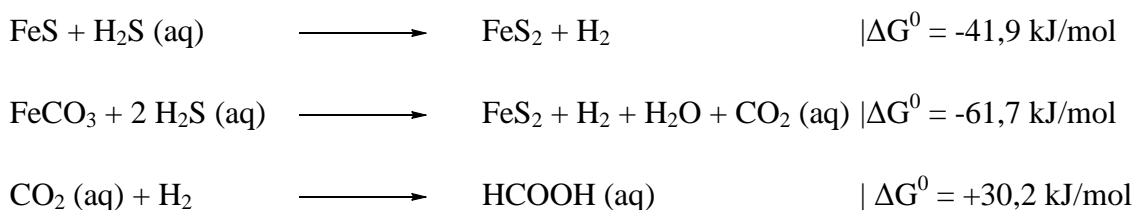
Der fünfte und letzte Teil der Arbeit behandelt die oxidative Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Protonen. Für diesen Teil werden ausschließlich die Komplexe der vierzähligen Bispidinliganden verglichen, da nur sie, mit den Oxidationsmitteln Cerammoniumnitrat und Natriumperiodat versetzt, eine Aktivität in Bezug auf Sauerstoffgenerierung in Wasser zeigen. Auch hier wurden die im zweiten Teil der Arbeit gefundenen Redoxpotentiale herangezogen, um eine Aussage über die Reaktivität zu machen. Dabei wurde festgestellt, dass ein hohes $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Potential keinen positiven Einfluss auf die Sauerstoffausbeuten hat.

1 Einleitung

1.1 Eisen in der Natur

Eisen ist mit $2,88 \pm 0,04 \cdot 10^5$ ppm nach Sauerstoff mit $3,24 \pm 0,01 \cdot 10^5$ ppm das zweithäufigste Element auf der Erde.^[1] Betrachtet man ausschließlich die Erdkruste, nimmt es nach Sauerstoff mit 46,4 %, Silicium mit 28,2 % und Aluminium mit 8,32 % die vierte Position mit 5,63 % der gesamten Masse ein.^[2] In der Natur kommt es überwiegend in Form seiner sulfidischen- (*Pyrit* FeS_2 , *Pyrrhotin* Fe_{1-x}S), oxidischen- (*Magnetit* Fe_3O_4 , *Hämatit* Fe_2O_3) und Carbonaterze (*Siderit* FeCO_3) in den Oxidationszahlen +II und +III vor.

Die Eisen-Schwefel Verbindungen werden in der „*Iron-Sulfur World*“ sogar herangezogen, um das Entstehen des Lebens auf der Erde zu erklären. Laut der von Wächtershäuser aufgestellten Theorie^{[3],[4]} entstanden die ersten organischen Moleküle bei hohen Drücken in der Umgebung von Unterwasservulkanen an der Oberfläche von Eisenerzen. Im Vergleich zum Miller-Urey Experiment,^{[5],[6]} bei dem eine elektrische Entladung die Energie zur Umwandlung von Wasser, Methan, Ammoniak und Wasserstoff zu organischen Molekülen lieferte, bietet die Reaktionssequenz in Schema 1.1 eine langanhaltende und konstante Quelle von Energie zur Reduktion von Kohlendioxid.



Schema 1.1: Energetische Übersicht zur Reduktion von Kohlendioxid nach Wächtershäuser.^[4]

Die erzeugten Moleküle können sich im Gestein anreichern und so weiter zu komplexeren Molekülen reagieren. Die Energie zur Erzeugung von oligo- und polymeren Strukturen dieser Grundsubstanzen kann ebenfalls aus der Reduktion von FeS bezogen werden. Weigand *et al.*^[7] konnten auf diesen Vorarbeiten basierend Stickstoff zu Ammoniak reduzieren, eine der meistproduzierten Chemikalien weltweit.

Generell ist Eisen in seiner Eigenschaft unterschiedliche Oxidationsstufen anzunehmen äußerst vielseitig. Die extremen Oxidationsstufen von -II^[8] und +VI^{[9],[10]} belegen das in

Einleitung

beeindruckender Weise. Das sechswertige Eisen wird dabei u.a. im Ferritanion, sowie in einer aktuellen Publikation sogar mit einem organischen Ligandenrückgrat vorgefunden.^[11]

Diese Vielseitigkeit wird in natürlichen Prozessen von Enzymen genutzt, bei denen das aktive Eisenzentrum vor allem die Oxidationsstufen +II bis +V annimmt, um Redoxprozesse effektiv zu katalysieren.

Eisen-Schwefel-Cluster, wie sie aus der oben vorgestellten Theorie nach Wächtershäuser hervorgegangen sein können, findet man heute z.B. im menschlichen Körper als redoxaktive Verbindungen u.a. in der Atmungskette. Diese Funktion nimmt allerdings nur ein kleiner Teil von ca. 1 %^[12] der etwa 60 ppm Eisen (4-5 g)^[13], des im menschlichen Körper am häufigsten vorkommenden redoxaktiven Metalls – ein. Die größten Anteile entfallen auf das Hämoglobin, welches für den Sauerstofftransport verantwortlich ist (etwa 65 %), Myoglobin (6 %, Sauerstoffspeicherung), Ferritin und Hämosiderin (13 % und 12 %, „Eisenspeicher“).^[12] Somit ist nur ein geringer Anteil der Eisenproteine an Elektronentransfer und Redoxreaktionen beteiligt. Diese Redoxreaktionen selbst werden wiederum von zwei Klassen von Eisenproteinstrukturen katalysiert. Während das Häm-Eisen in seinen Enzymen durch ein konjugiertes Porphyrinsystem äquatorialer Position bereits vierfach koordiniert wird, bieten Nichthäm-Eisenenzyme die Möglichkeit, eine weitere Spanne an Liganden zu nutzen und verschiedene Koordinationsgeometrien zu realisieren, die die Redox Eigenschaften des Eisenzentrums vielfältiger beeinflussen können. Hinzu kommt, dass Porphyrinsysteme hochvalente Eisen-Oxo Struktureinheiten in der Resonanzstruktur formal reduzieren und somit deren Stabilität erhöhen können, was signifikanten Einfluss auf die Reaktivität haben kann.

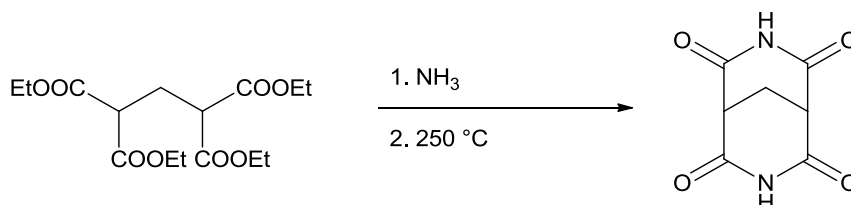
Das Bestreben, Nichthäm-Eisenkomplexe für Katalyseexperimente heranzuziehen, beruht daher auf der Annahme, dass die Eigenschaften der reaktiven Ferryl Spezies soweit gesteuert werden können, dass Reaktionen, die in der Natur hocheffizient ablaufen, für den Laborgebrauch imitiert werden können und in der Industrie Einsatz finden, um Edelmetallkatalysatoren in der Oxidationschemie aus ökologischen- und ökonomischen Gründen zu ersetzen. Ein weitreichendes und detailliertes Verständnis über enzymkatalysierte Reaktionen ist für eine potentielle spätere Nutzung in der Industrie unumgänglich und daher von höchstem wissenschaftlichen Interesse.

Während in der Natur komplizierte Proteinstrukturen das Koordinationspolyeder für das reaktive Zentrum bestimmen, um dessen Eigenschaften zu steuern, bieten in der Chemie relativ kleine und möglichst einfach herzustellende Modellliganden die Möglichkeit, nah an

die natürliche Geometrie zu kommen und somit Antworten auf die mechanistischen Fragen in den enzymkatalysierten Reaktionen zu finden. Eine Ligandenklasse, die sowohl mit akzeptablem Aufwand zu synthetisieren ist, als auch die nötige Reaktivität in der Oxidationschemie und Stabilität ihrer Eisenkomplex aufweist, um die mechanistischen Aspekte näher zu untersuchen, sind trotz der Unterschiede in den Donoren und der daraus resultierenden Struktur und Elektronik (im Vergleich zu Enzymen) die Bispidine.

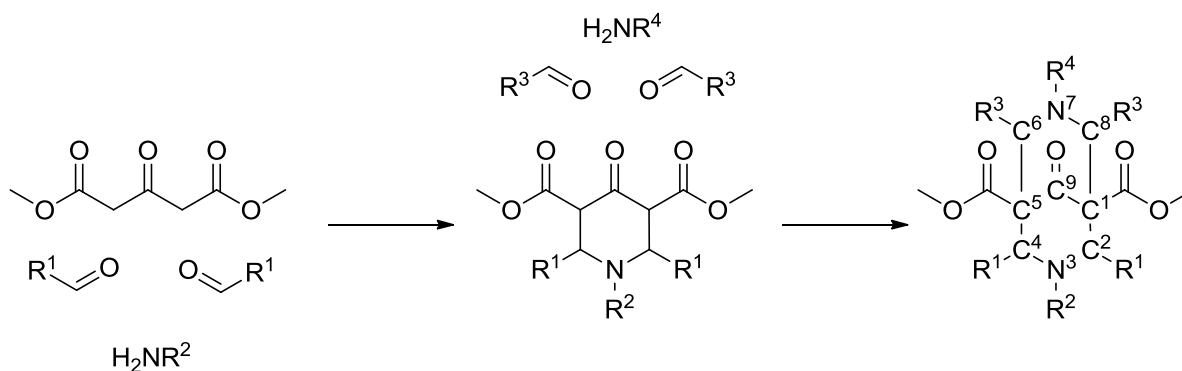
1.2 Synthese von Bispidinen

Die Synthese der ersten 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate geht auf Guthzeit und Jahn zurück.^[14] Ausgehend von Propan-1,1,3,3-tetracarbonsäureethylester wurde zunächst mit Ammoniak das Tetraamid hergestellt, welches anschließend unter Thermolyse zum Imid-Bizyklus kondensiert.



Schema 1.2: Synthese eines Tetraoxobispidins nach Guthzeit und Jahn.^[14]

Den Namen "Bispidin" (trivial von **Bis-Piperidin**) prägten allerdings nicht Guthzeit und Jahn, sondern Mohs und Mannich. In der nach ihm benannten Mannichreaktion, oder allgemein einer Aminoalkylierung, wird eine aus Aldehyd und Amin intermediär gebildete Iminiumspezies nukleophil von einer C-H-aziden Komponente angegriffen.^[15]



Schema 1.3: Synthese von Bispidinen nach Mannich.^[15]

Die Reaktionssequenz aus Schema 1.3 bietet eine große Anzahl an Möglichkeiten den polydentaten Bispidinliganden zu gestalten, was anhand der eingezeichneten Reste R¹-R⁴ ersichtlich wird. Dieser Vorteil der großen Auswahl an Substituenten bringt allerdings den Nachteil mit sich, dass die Produkte nicht immer isomerenrein erhalten werden, wie es in Abbildung 1.1 deutlich wird.

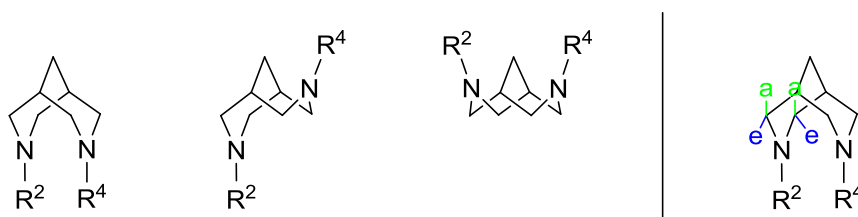


Abbildung 1.1: links: Vereinfachte Darstellung der Konformationsisomere Sessel-Sessel, Sessel-Wanne, Wanne-Wanne; rechts: vereinfachte Darstellung der Konfigurationsmöglichkeiten äquatorial-äquatorial (endo-endo), äquatorial-axial (endo-exo), axial-axial (exo-exo).

Das für die Koordinationschemie gewünschte Sessel-Sessel-Isomer geht nur bei sterisch anspruchsvollen Resten R² und R⁴ in die Sessel-Wanne-Form, als thermodynamisch günstige Form über.^{[16],[17]} Während eine Sessel-Wanne-Form bei Zugabe eines Metalls wieder in das Sessel-Sessel-Isomer überführt werden kann, so erhält man unter kinetischer Kontrolle der Bispidinsynthese in THF nicht selten ein Konfigurationsisomerengemisch für die Kohlenstoffatome C² und C⁴, was dazu führt, dass der Ligand nicht mehr die gewünschten Koordinationseigenschaften aufweist.^[17] Eine Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere Produkt lässt sich durch eine Retro-Michael Ringöffnung zwischen C¹ und C² bzw. C⁴ und C⁵, gefolgt von einer Reorganisation und dem darauffolgenden Ringschluss mit einer Energiebarriere von ca. 105 kJ/mol für die meisten Substrate durch Erhitzen in protischen Lösungsmitteln erreichen.^[17]

1.3 Vorkommen und Anwendung von Bispidinen

Das Bispidinrückgrat findet man in der Natur in Strukturen wie Spartein,^[18] welches das Hauptalkaloid in Besenginster und einigen Lupinenarten darstellt.^[19]

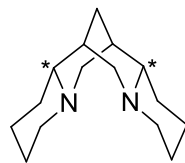


Abbildung 1.2: Spartein; *: stereogene Zentren

Sparteine ist für den Menschen giftig und kann zum Tod führen.^[20] Arbeiten zum Nachweis von Spartein nach einem Vergiftungsfall beschrieb G. Schmidt.^[19] Die Beobachtung „... das Herz habe so schnell zu schlagen begonnen, daß der Puls nicht mehr gezählt werden konnte“^[19] ließ auf eine direkte Wirkung des Sparteins auf das Herz schließen, was dessen spätere Anwendung als Antiarrhythmikum ermöglichte.^{[21],[22]} Die Tatsache, dass Spartein von einer Cytochrom P450 Familie abgebaut wird, bei der 7-10 % der Bevölkerung einen langsamen Subtyp dieses Enzyms besitzen, führt dazu, dass Spartein in diesen Fällen proarrhythmogene Wirkung aufweist. In Deutschland wird es daher nicht mehr als Medikament bei Herzrhythmusstörungen vertrieben.^[23] Weiterhin wurde auch der Einsatz als Ionenkanalblocker^{[24],[25]} oder als Uterotonikum^[26] untersucht.

Das Bispidin selbst lässt sich als ein Diazaderivat des Adamantans auffassen, dessen Grundstruktur u.a. im Diamant zu erkennen ist. Tauscht man zwei Kohlenstoffatome aus der

Diamantstruktur gegen Stickstoffatome, so erhält man das Bispidingerüst, wobei die Rigidität weiterhin erhalten bleibt.

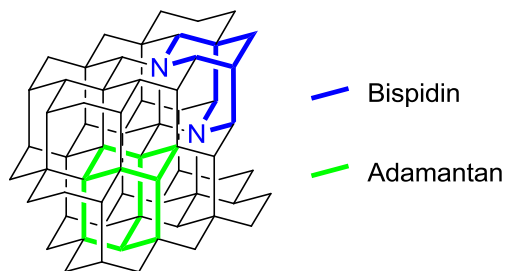


Abbildung 1.3: Diamantstruktur mit hervorgehobenem Bispidin und Adamantan.

Diese Rigidität bleibt auch in der Koordinationschemie erhalten, was zu einheitlichen Bindungsverhältnissen im Bispidinrückgrat für eine Vielzahl von Komplexen führt.^[17] Sogar für unterschiedliche Oxidationsstufen eines Metalls findet man im Bispidinrückgrat annähernd die gleichen Bindungsverhältnisse, was aus röntgenstrukturanalytischen Daten hervorgeht.

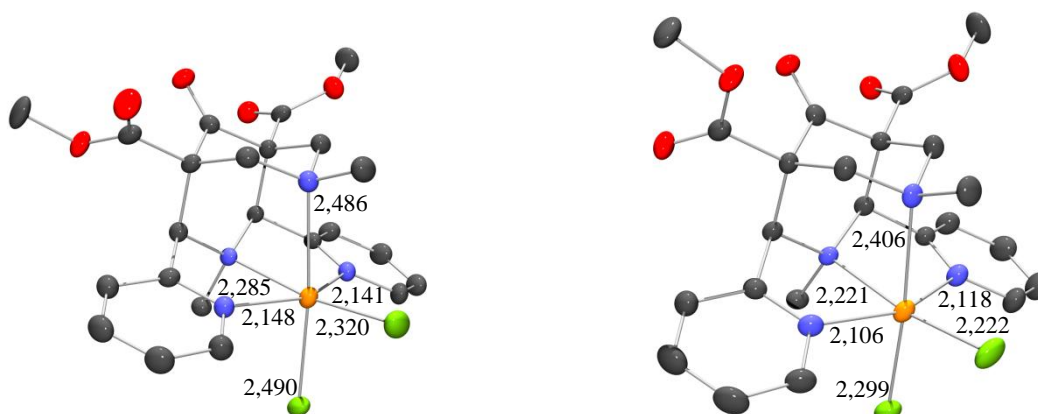


Abbildung 1.4: links $[(L)Fe^{II}Cl_2]$ (interne Strukturbezeichnung: co_aw2), rechts $[(L)Fe^{III}Cl_2]^+$ (interne Strukturbezeichnung: co_aw1); Wasserstoffatome nicht abgebildet, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Chlor grün, Eisen orange. Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. Beschriftung gibt Bindungsabstände zum Eisen in Å an.

Der Abstand zwischen den beiden tertiären Stickstoffatomen von 2,928 Å für $[(L)Fe^{II}Cl_2]$ gegenüber 2,923 Å, sowie der Abstand zwischen den beiden Pyridinstickstoffatomen von 4,141 Å gegenüber 4,109 Å verdeutlicht diesen Aspekt hervorragend. Trotz der Rigidität bieten Bispidine dennoch eine flexible Koordinationssphäre für eine Vielzahl an Übergangsmetallen,^[27] was man u.a. an Jahn-Teller Isomeren erkennt.^[28] Die Starrheit des Liganden hat letztendlich Einfluss auf die Redoxchemie von Bispidin-Metallkomplexen. Die Reaktivität wird u.a. mit der Reorganisationsenergie erklärt, welche sowohl für das $(L)Cu^{I/II}$ Redoxpaar,^[29] als auch für das $(L)Fe^{III/IV}$ Redoxpaar bestimmt wurde.^{[30],[31]} Das hohe

Redoxpotential und die Reaktivität von $(L)Fe^{III/IV}$ im Vergleich zu anderen Nichthäm-Eisenkomplexen wird mit dessen niedriger Reorganisationsenergie von $2,05 \text{ eV}^{[30]}$ gegenüber $2,37 - 2,74 \text{ eV}^{[32]}$ in Verbindung gebracht.

Bispidin-Metall Komplexe finden Anwendung in der Aziridinerung,^[33-35] als Radiopharmaka,^[36] in der Catecholoxidation,^[37-40] der Epoxidierung von Olefinen,^[41-43] der Cyclohexanoxidation,^{[44],[45]} Halogenierungsreaktionen^[46] und Sulfoxidationsreaktionen.^{[47],[48]} Einige dieser Oxidationsprozesse werden in der Natur von hochreaktiven Eisen-Enzymen katalysiert, auf die in Kapitel 5 – Sauerstoffvermittelte Oxidation von C-H Bindungen – näher eingegangen wird. Hier wird die allgemeine Entwicklung dieses Forschungsgebietes chronologisch angesprochen, sowie die mechanistischen Aspekte kurz erwähnt, nach denen diese Oxidationsreaktionen verlaufen. Eine genauere Beschreibung der relevanten Prozesse wird in den jeweiligen Kapiteln detaillierter dargestellt.

1.4 Mechanistische Aspekte eisenkatalysierter Oxidationsprozesse

Die Aufklärung der Mechanismen und der involvierten Spezies von enzymkatalysierten Oxidationsreaktionen erfolgt durch analytische Methoden, die oft erst mit der Kristallisation von wichtigen Zwischenstufen der natürlichen Enzyme zweifelsfrei und eindeutig beschrieben werden.^[49] Da die Kristallisation natürlicher Enzyme oftmals mit einem beträchtlichen Aufwand verbunden ist, werden reaktive Intermediate durch weitere spektroskopische Untersuchungen charakterisiert oder gänzlich durch Modellkomplexe ersetzt. So wurde das Fe^{III} -OOH Intermediat von aktiviertem Bleomycin, welches in der oxidativen Spaltung von DNS involviert ist, im Jahr 1994 nachgewiesen^[50] und 1995 strukturell durch einen synthetischen Komplex bestätigt.^[51] Dass die daraus gebildete "Fe=O" Spezies, welche 1932 zum ersten Mal in der Literatur Erwähnung fand,^[52] in Oxidase-Reaktionen eine wichtige Rolle spielt, wurde erstmals von Sharpless *et al.*^[53] bei Arbeiten zur Oxidation von Olefinen bereits 1971 angemerkt, aber erst deutlich später detaillierter untersucht.^[54] Intensiviert wurde die Arbeit zu hochvalenten Eisenspezies um das Jahr 2000, als hochvalente Nitrido- und Oxo Spezies des Eisens charakterisiert wurden.^[55] Die Kristallisation einer $Fe^{IV}=O$ Spezies mit

Nichthäm Ligandenrückgrat glückte trotz der frühen Vermutung von Sharpless der Arbeitsgruppe um Nam, Que und Münck erst 2003.^[56] Sie begründen die Stabilität dieses $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexes durch sechs Wasserstoffbrücken der naheliegenden CH_2 -Protonen und dem zentralen Sauerstoff mit Abständen zwischen 2,3 Å und 2,6 Å.

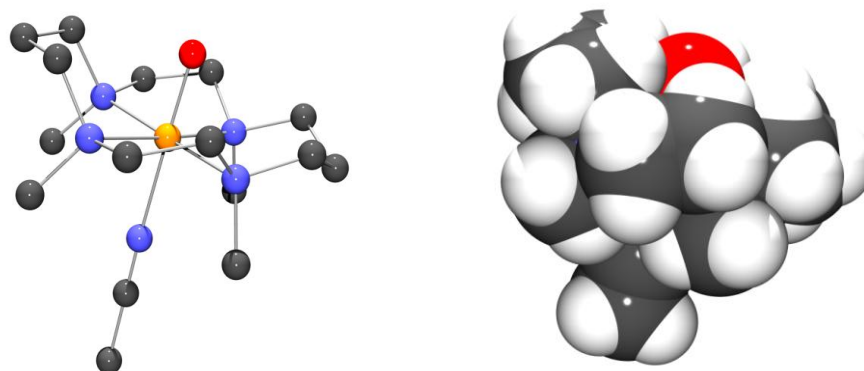
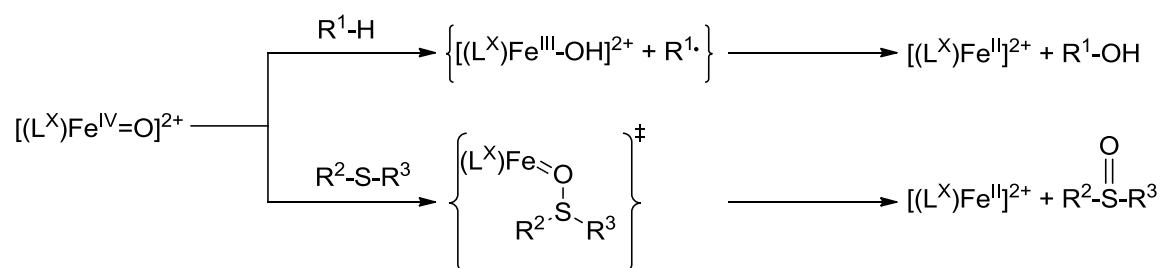


Abbildung 1.5: Kristallstruktur des $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$.^[56] Wasserstoffatome nicht abgebildet, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Eisen orange.

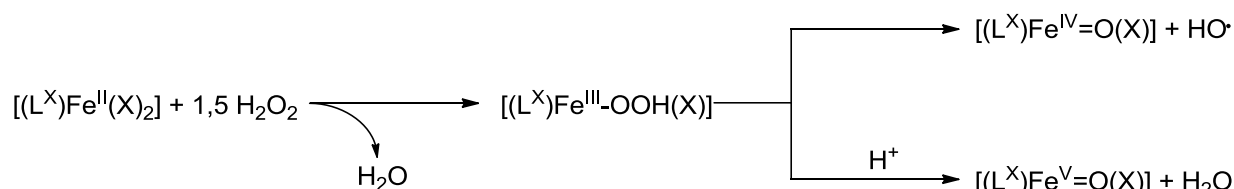
Diese Kristallstruktur und viele weitere $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Modellkomplexe weisen ein intermediate-spin ($S = 1$)^[57] Eisenzentrum auf, das sich von den natürlichen Nichthäm-Enzymen mit einem high-spin ($S = 2$)^[58-60] Zustand unterscheidet. Dennoch zeigen intermediate-spin $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies Reaktionscharakteristika, die den natürlichen high-spin $\text{Fe}=\text{O}$ Komplexen stark ähneln. Daher werden, trotz der mittlerweile publizierten high-spin $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe,^{[43],[61-66]} viele Modellreaktionen aufgrund der leichteren Zugänglichkeit mit intermediate-spin Systemen durchgeführt. Ob und welchen Einfluss der Spin auf die Reaktivität hat, ist ein interessanter Diskussionspunkt, wie an einem Vergleich von $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ $S = 1$ und $S = 0$ aufgezeigt wurde.^[67-69] In dieser Publikation konnte der erwartete Unterschied in der Reaktivität zwischen diesen beiden Spinzuständen nicht gezeigt werden. Generell wird erwartet, dass unterschiedliche Spinzustände vor allem zu einer Änderung der Aktivierungsbarriere der einzelnen Elementarschritte einer Oxidationsreaktion führen und daher mechanistisch gesehen voneinander abweichen sollten.^[70] Mayer geht bei der Erklärung von Reaktionsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Spinzustände auf Faktoren wie Reorganisationsenergien und Gibbsenergie ein.^[71] Unterschiedliche Spinzustände ähnlicher Komplexe haben Änderungen in strukturellen Parametern zur Folge, was vor allem eine Auswirkung auf die Reorganisationsenergie hat und dadurch zu Unterschieden in der Reaktivität führt.

Während der Mechanismus der Sauerstoffübertragung bei Sulfoxidationsreaktionen sehr genau beschrieben werden kann,^[48] lassen Ergebnisse zur CH-Aktivierung mehrere Möglichkeiten bei der Interpretation zu, was zu unterschiedlichen plausiblen Mechanismen führt.^[44] Diskutiert werden schrittweise stattfindende Übertragungsprozesse des am Eisen gebundenen Sauerstoffs zum Kohlenstoff und eine konzertiert ablaufende Sauerstoffinsertion in die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung. Der schrittweise Mechanismus wird dabei nochmals unterteilt in eine Reaktion, bei der nach der ersten Wasserstoffabstraktion die resultierenden Spezies in räumlicher Nähe, begrenzt durch einen Lösungsmittelkäfig (angedeutet durch eine geschweifte Klammer in Schema 1.4), bleiben; sie diffundieren somit nicht voneinander weg. Im anderen Fall können die kurzzeitig generierten Spezies aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundieren und nach einem anderen Mechanismus reagieren. Bleiben die Spezies in ihrer Beweglichkeit durch das Lösungsmittel eingeschränkt, so wird im Schritt nach der Wasserstoffabstraktion die Hydroxyl-Gruppe über einen *Rebound*-Mechanismus auf das Substrat-Kohlenstoffradikal übertragen. Diffundieren die Spezies voneinander weg, wird die Produktverteilung stark von An- oder Abwesenheit von Sauerstoff beeinflusst.^{[44],[45]}



Schema 1.4: Vereinfachter Mechanismus der CH-Aktivierung und Sulfoxidation mit $[(\text{L}^{\text{X}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ Komplexen (L^{X} = un spezifizierter Bispidin-Ligand, R^{1-3} = un spezifizierte organische Reste).^{[44],[48]}

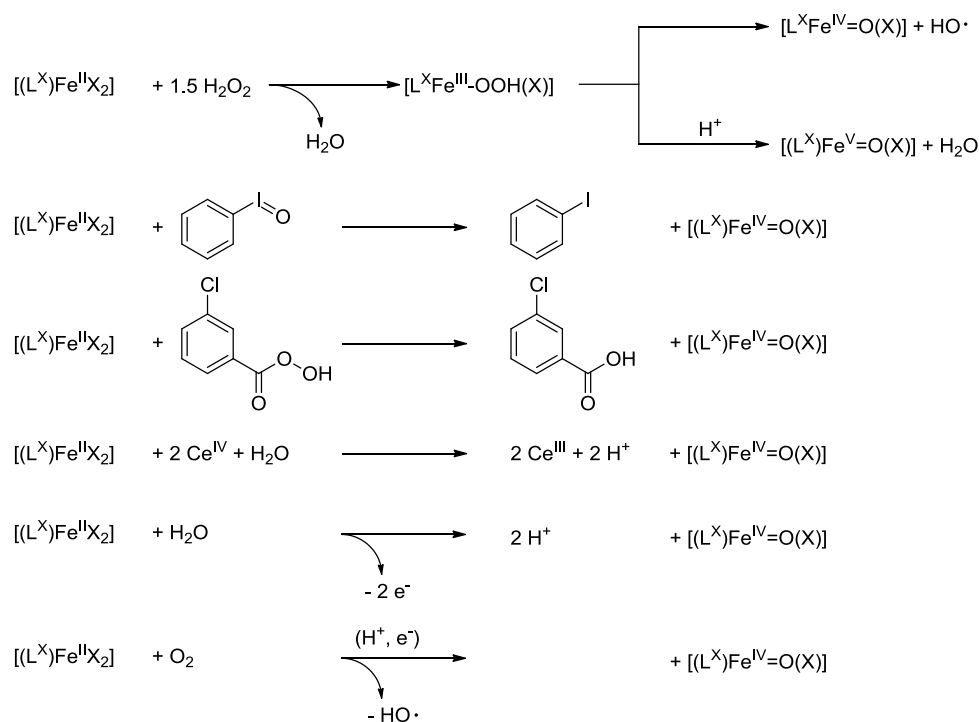
Die Beteiligung von $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ Spezies bei Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid gemäß Schema 1.5 wird angedeutet, kann allerdings in Reaktionen mit Bispidin-Eisenkomplexen (im Gegensatz zu anderen Ligandensystemen)^[72-74] nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.^{[44],[75]}



Schema 1.5: Vereinfachte Darstellung eines Beispiels zur Erzeugung von hochvalenten Eisenspezies durch homolytische und heterolytische Bindungsspaltung der Hydroperoxo-Eisen Spezies (L^{X} = un spezifizierter vierzähliger Bispidin-Ligand, X = un spezifizierter Koligand).

Ein weiterer Einflussfaktor auf den Mechanismus der Oxidation ist die *two state reactivity* (TSR),^[76] bei der eine Spezies den Spinzustand ändern kann, wenn sich die Potentialhyperflächen der zwei betrachteten Spinzustände dieser Spezies auf der Reaktionskoordinate schneiden, d.h. ein $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ mit dem Spin $S = 1$ kann bei günstiger Lage der $S = 2$ Potentialhyperfläche zu jeder Zeit einer Reaktion in die Potentialhyperfläche der $S = 2$ Reaktion übergehen, wenn sich diese schneiden. Das bedeutet, dass ein intermediate-spin $\text{Fe}=\text{O}$ System schon im ersten aktivierenden Schritt der Reaktion in den high-spin Reaktionsweg wechseln kann. Diese Spininversion führt zu einem anderen Mechanismus und zu einer anderen Produktverteilung.^[70] Inwieweit das Konzept und die Gewichtung der TSR gegenüber weiteren Argumenten, wie Reorganisationsenergie und Gibbsenergie herangezogen werden kann, um bestimmte Reaktionssequenzen zu erklären, ist unklar.^[71]

Bispidin- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe, die die reaktiven Intermediate in Oxidationskatalysen darstellen, lassen sich aus den Fe^{II} -Vorstufen durch Zugabe von Oxidationsmitteln wie Iodosobenzol und dessen Derivaten, mCPBA, Wasserstoffperoxid, Ce^{IV} in Wasser oder elektrochemisch in wässrigen Lösungen generieren und durch UV-Vis, ESI-MS, EXAFS und Mößbauer-Studien charakterisieren.^{[77],[78],[57]} Im Allgemeinen lassen sich $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe auch durch NMR-, ESR- und Schwingungsspektroskopie nachweisen.^{[79],[74],[57],[56]}



Schema 1.6: Möglichkeiten zur Darstellung von $[(\text{L}^{\text{X}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{X})]$. (X) = Lösungsmittelmolekül, oder im Lösungsmittel vorliegende koordinierende Spezies (z.B. H_2O oder OH^-) bei vierzähligen Ligandensystemen.

Diese $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies fungieren, wie auch natürliche Enzyme und die oben erwähnten Modellkomplexe, potente Oxidationskatalysatoren, die zur Oxidation von nicht aktivierten CH-Bindungen, wie denen in Cyclohexan,^[44] sowie von organischen Sulfiden befähigt sind.^[48] Die Reaktionen werden üblicherweise in Acetonitril durchgeführt, da es sowohl organische Substrate als auch polare Komplexspezies und Wasser löst. Trotz seiner zu Cyclohexan relativ niedrigen Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von $93 \pm 2,5 \text{ kcal/mol}^{\text{[80]}}$ (berechnet $99,6 \text{ kcal/mol}^{\text{[81]}}$) im Vergleich zu $95,5 \pm 1 \text{ kcal/mol}^{\text{[80]}}$ (berechnet $101,7 \text{ kcal/mol}^{\text{[81]}}$) ist es als Lösungsmittel für Oxidationsreaktionen mit $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ und $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ geeignet, da die Oxidation des Lösungsmittels kinetisch durch eine hohe Barriere gehemmt ist, wie DFT-Studien dieser Reaktionen zeigen.^{[81],[82]}

1.5 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll die bereits literaturbekannte Gruppe von Bispidin-Eisenkomplexen mit weiteren Komplexen ergänzt werden, bei denen die Pyridindonoren in *para*-Position mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten versehen sind, um die Spannweite an Redoxpotentialen der Bispidin Komplexe zu erweitern (Abbildung 1.6; Kapitel 2 für nähere Informationen).

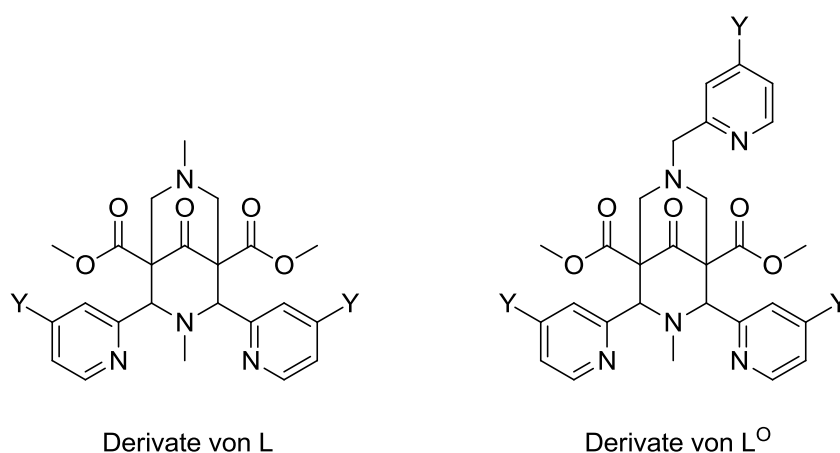


Abbildung 1.6: Geplante Bispidinliganden mit Substituenten Y, die in Kapitel 2 näher beschrieben werden.

Diese Komplexe werden anschließend elektrochemisch charakterisiert, um im darauffolgenden Teil der Arbeit den Einfluss des Redoxpotentials auf die Reaktivität in CH-Aktivierungsreaktionen, Sulfoxidation und Wasseroxidation zu studieren. Es wird erwartet, dass ein höheres $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Potential eines Komplexes auch ein höheres $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ Potential nach sich zieht. Weiterhin wird erwartet, dass das $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ Potential mit der Reaktivität korreliert. Schlussendlich werden die gefundenen Potentiale den Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Oxidationsreaktionen gegenübergestellt, um mögliche Trends zu erschließen.

2 Synthese von Bispidin-Eisenkomplexen mit *para*-substituierten Pyridindonoren

2.1 Auswahl geeigneter Substituenten

Die Auswahl der zu synthetisierenden Liganden und Komplexe erfolgte durch vorheriges Abschätzen der Redoxpotentiale anhand von pK_B -Werten substituierter Pyridine, die im Liganden an das Eisen koordinieren.^{[83],[84]} Zudem fanden die Liganden L-ol, L-triol und L^O-ol, die durch Reduktion der Keto- und Estergruppen der bereits bekannter Liganden L und L^O erhalten wurden, Verwendung. Während die Donorfähigkeit des Pyridinstickstoffatoms Einfluss auf die Elektronendichte am Eisen nimmt und somit das Redoxpotential direkt steuert, nimmt die Carbonylgruppe nur indirekten Einfluss auf die Redoxpotentiale. Allerdings kann man hier davon ausgehen, dass die Carbonylfunktion an C⁹ gegenüber einer Alkoholfunktion einen stärkeren elektronenziehenden Charakter besitzt und somit trotz der größeren Entfernung zum Eisenzentrum einen nicht unbedeutenden Einfluss auf das Redoxverhalten hat, da sie durch ihr energetisch tiefliegendes π^* Orbital mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs antisymmetrisch wechselwirkt.^[85] Nicht zuletzt wurde auf den synthetischen Aspekt geachtet. Die Substituenten sollten leicht einführbar sein und möglichst nicht störend im Synthesepfad des Liganden oder in katalytischen Oxidationsreaktionen der fertigen Komplexe wirken.

Tabelle 2.1: pK_B einiger ausgewählter substituierter Pyridine.^[86]

Substanzname	pK_B	Substanzname	pK_B
2-Aminopyridin	7,29	2-Cyanopyridin	14,26
4-Aminopyridin	4,89	3-Cyanopyridin	12,55
4-(Methylamino)pyridin	4,35	4-Cyanopyridin	12,10
4-(Methylamino)-3-methylpyridin	4,17	2-Methoxypyridin	10,94
2-Chlorpyridin	13,51	3-Methoxypyridin	9,09
3-Chlorpyridin	11,61	4-Methoxypyridin	7,53
4-Chlorpyridin	10,17	2-Fluoropyridin	14,45
2-Brompyridin	13,29	3-Nitropyridin	13,21
3-Brompyridin	11,15	4-Nitropyridin	12,77
4-Brompyridin	10,29	Pyridin	8,83

Tabelle 2.1 zeigt, dass die pK_B -Werte für Pyridine mit elektronenschiebenden Substituenten am deutlichsten fallen, wenn diese Substituenten in *para*-Position vorliegen. Im Gegenzug dazu üben elektronenziehende Substituenten den größten Effekt aus, wenn sie an *ortho*-Position substituiert sind. Geht man näherungsweise davon aus, dass sich die Redoxpotentiale der Komplexionen ähnlich verhalten wie die korrespondierenden pK_B -Werte ihrer Donoren, so wäre es sinnvoll, elektronenschiebende Substituenten in *para*-Position einzuführen, um möglichst negative Potentiale für daraus hervorgehende Komplexe zu erhalten und dementsprechend in *ortho*-Position für möglichst positive Potentiale.

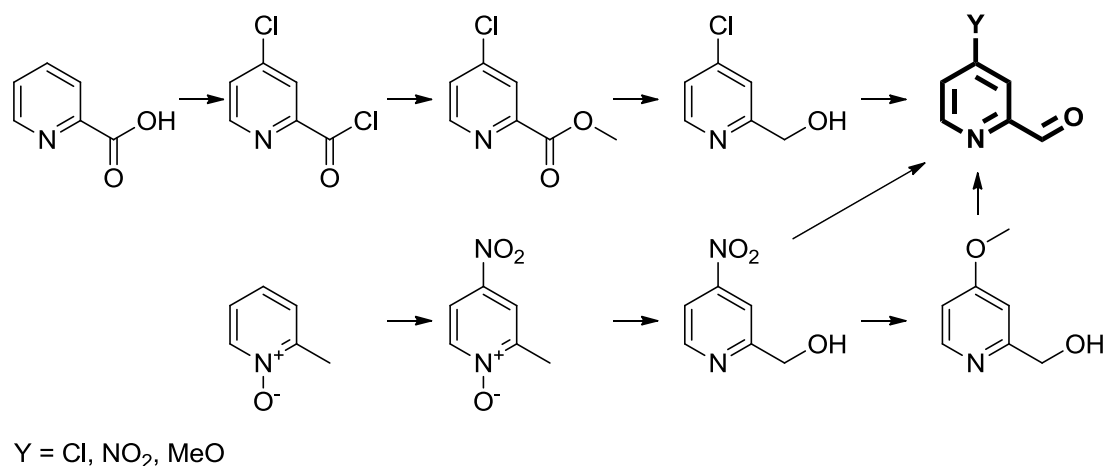
Mono- und dialkylierte Aminonoren wurden allerdings gemieden, da bereits bekannt ist, dass Oxidationskatalysen mit Bispidin-Einheiten zu Demethylierungen an Stickstoffatomen führen und daher diese Ligandensysteme für Experimente zum mechanistischen und analytischen Verständnis ungeeignet sind.^[87] Weiterhin ist bekannt, dass Mannichreaktionen wegen der Nukleophilie der einzelnen Komponenten stark pH-abhängig sind und daher alkalische Gruppen zu Problemen in der Synthese des Liganden führen können.^[88] Hinzu fällt bei elektronenreichen aromatischen Systemen auf, dass diese oxidative Kopplungsreaktionen zu farbstoffähnlichen Substanzen eingehen können, wie es bei Anilin zu Anilinschwarz der Fall ist und desweiteren mit Formaldehyd Polykondensationsreaktionen eingehen können.^{[89],[90]}

Als Ligand mit dem am stärksten elektronenschiebenden Effekt in der in dieser Arbeit untersuchten Reihe an Bispidinsystemen wurde daher der *bis*-(4-Methoxypyridin-2-yl)-substituierte Ligand gewählt.

Mit dem Ziel, an der Koordinationsgeometrie und somit am Reaktionsmechanismus durch Einflüsse der Sterik und sekundärer Wechselwirkungen der Oxidationskatalyse möglichst wenig zu ändern, ist es erforderlich, auf Bispidine mit *ortho*-Position substituierten Pyridinen zu verzichten, obwohl diese Position für elektronenziehende Gruppen den bedeutendsten Effekt hätte. Hier ist davon auszugehen, dass sich sowohl die Geometrie als auch die Ausrichtung der Eisen-Oxo-Gruppe im Vergleich zum unsubstituierten Referenzsystem (L)Fe bedeutend unterscheiden.^[62]

Der Vergleich zwischen Chlor- und Brom substituierten Pyridinen zeigt, dass ein signifikanter Unterschied in den Redoxpotentialen nicht zu erwarten ist und daher die Synthese beider Liganden nicht zwingend notwendig erscheint. Ebenso zeigt die Cyanogruppe im Vergleich zur Nitrogruppe ähnliche pK_B Werte. Wie aus den Schemata 1.3 und 2.6 zu erkennen ist, geht

der gewählte *bis*-(4-Methoxypyridin-2-yl)-substituierte Bispidinligand aus einem 4-Nitro-substituierten Pyridinderivat hervor. Aus diesem Grund und der vergleichsweise aufwändigeren Syntheseroute und giftigeren Edukte und Zwischenprodukte der Cyano-substituierten Pyridinvorstufe^[91] wird unter den stark elektronenziehenden Vertretern das Bispidin mit Nitro-substituierten Pyridindonoren bevorzugt. Ein mögliches Problem der koordinierenden Eigenschaft von Cyano-Gruppen wird durch die Wahl der wenig koordinierenden Nitro-Gruppe ebenfalls umgangen.



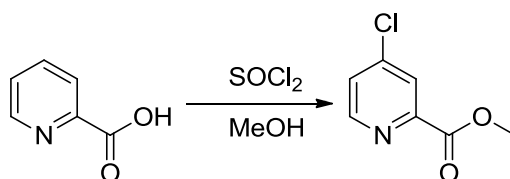
Schema 2.6: Syntheseroute zu *para*-substituierten Pyridin-2-carboxaldehyden.

Aus den oben beschriebenen Gründen werden vierzählige Liganden synthetisiert, die Cl, MeO und NO₂ als Substituenten in *para*-Position der Pyridindonoren tragen. Diese werden durch die bereits bekannten Liganden mit reduzierter Ketofunktion und Estern L-ol, bzw. L-triol ergänzt.

Da die fünfzähligen Liganden aus den selben Piperidonen, bzw. Tetrahydropyridinolen hervorgehen, wie die vierzähligen Liganden, bieten sich die oben gewählten Pyridinsubstituenten auch hier an, um in einer zweiten Mannich-Reaktion mit 2-(Aminomethyl)pyridin die entsprechenden fünfzähligen Liganden hervorzubringen. Zudem wird ein Bispidin mit dreifach Methoxy-substituierten Pyridindonoren synthetisiert, da von diesem Liganden das niedrigste Redoxpotential und dementsprechend die höchste Stabilität des entstehenden hochvalenten Eisenkomplexes erwartet wird.

2.2 Synthese von Bispidinen mit *para*-Chlor-substituierten Pyridindonoren

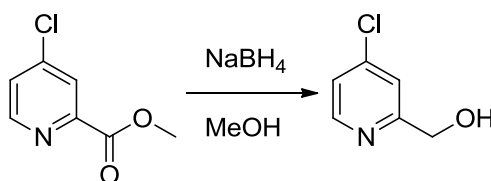
Zur Synthese von 4-Chlorpyridin-2-carboxaldehyd wird von Pyridin-2-carbonsäure ausgegangen, welche durch Thionylchlorid, das gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, und katalytische Mengen DMF zum aromatisch chlorierten Säurechlorid überführt wird.^[92] Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt und wiederholt mit Toluol koevaporiert.



Schema 2.7: Synthese von Methyl 4-Chlorpicolinat.

Das *in situ* hergestellte Säurechlorid fällt als schwach gelb-brauner Niederschlag aus, welcher sich langsam bläulich verfärbt. Diese Blauverfärbung tritt erst auf, wenn das saure Reaktionsmedium komplett entfernt und die ausgefallene Substanz im Vakuum getrocknet wird. Es ist bekannt, dass Carbonylgruppen von Säurechloriden durch Zugabe von Pyridinen wie z.B. DMAP (4-Dimethylaminopyridin) in ihrer Elektrophilie aktiviert werden können,^[93] daher wäre es denkbar, dass auch bei der hier erwähnten Reaktion eine mögliche Nebenreaktion zur Bildung von Pyridiniumspezies führt, die allerdings im Vergleich zu DMAP nicht mehr gespalten werden können. Die Weiterreaktion aus dieser blauen Spezies zum gewünschten Produkt gelang nicht. Aus diesem Grund wird das *in situ* hergestellte Säurechlorid zügig unter Eiskühlung mit Methanol gequench, um nach säulenchromatographischer Aufreinigung den gewünschten Ester in einer Ausbeute von 70 % hervorzubringen.^[94]

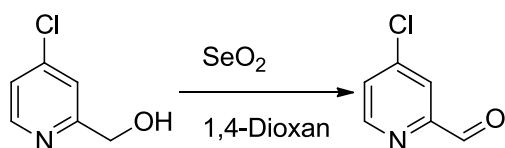
Die anschließende Reduktion des Esters zum Alkohol erfolgt unkompliziert durch Zugabe von Natriumborhydrid zu dem in Methanol gelösten Ester und gelingt nach einer Extraktion ohne weitere Aufarbeitung zu 74 %.^[95]



Schema 2.8: Synthese von (4-Chlorpyridin-2-yl)-methanol.

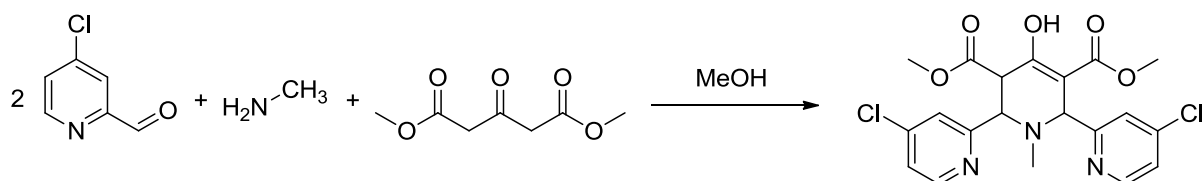
Die typisch hohen Ausbeuten bei Reduktionen von Carbonsäureestern zu Alkoholen mit Natriumborhydrid konnten hier nicht erzielt werden, da die Abtrennung und Extraktion des Produktes vom ausgefallenen Feststoff mit Ethylacetat nicht vollständig ist. Eine Erhöhung des pH-Wertes vor der Extraktion könnte mehr Produkt in die organische Phase überführen, allerdings geht man hier die Gefahr ein, dass das Lösungsmittel hydrolysiert wird.

Der entstandene Alkohol lässt sich mit Selendioxid in 1,4-Dioxan zum Aldehyd oxidieren und anschließend destillativ aufarbeiten, was eine Ausbeute von 78 % ergibt.^[96]



Schema 2.9: Synthese von 4-Chlorpicolinaldehyd.

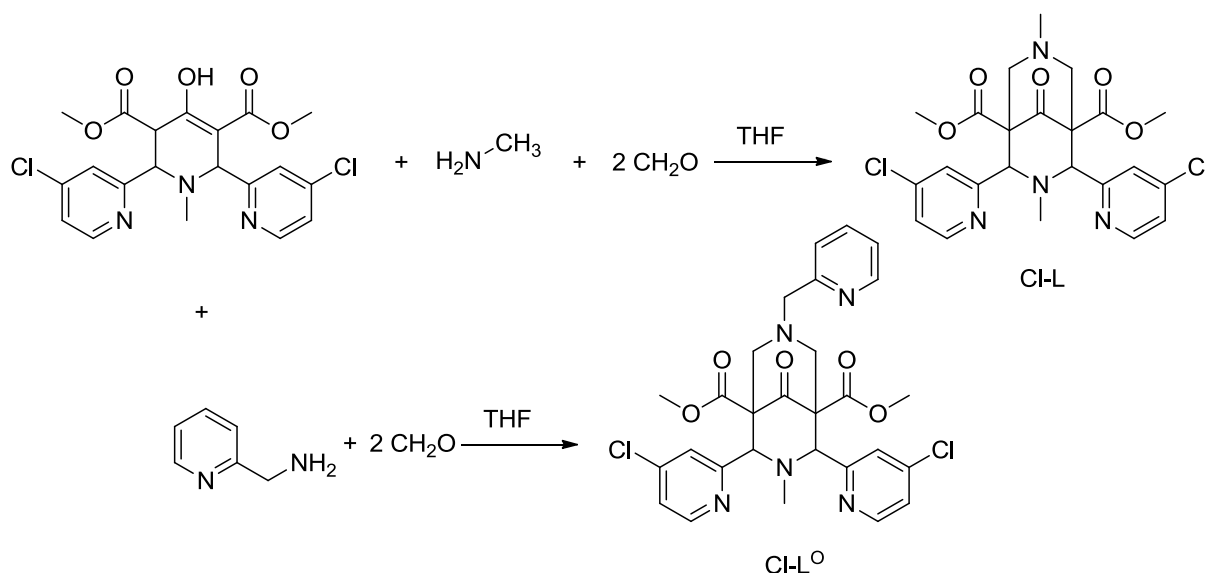
Die darauf folgende Umsetzung zum Tetrahydropyridinolderivat, bzw. zum Piperidonderivat verläuft mit 4-Chlorpicolinaldehyd nach Schema 2.10 nahezu quantitativ.^[97] Der Niederschlag, der bei dieser Vorgehensweise erhalten wird, stellt ein Produktgemisch aus dem Piperidon und dessen Enol-Tautomer Tetrahydropyridinol dar. Die Charakterisierung ist allerdings kompliziert, da von der Keto- und der Enol-Form Diastereomere mit *syn*- und *anti*-konfigurierten Pyridinresten entstehen. Durch Erhitzen dieses Niederschlages in Methanol lässt sich das *anti*-Diastereomer in das thermodynamisch stabilere *syn*-Diastereomer überführen,^[17] welches bei langsamer Abkühlung nur das Enol mit *syn*-konfigurierten Pyridinresten als Produkt ergibt. Diese Methodik senkt die Ausbeute auf 82 %.



Schema 2.10: Synthese des 4-Chlortetrahydropyridinolderivates.

Zur Synthese des Liganden Cl-L wird das so erhaltene Piperidon nach Schema 2.11 umgesetzt.^[97] Auch bei dieser Reaktion findet man eine hohe Umsetzungsrate zum Produkt in unterschiedlichen Konfigurationen. Trotz des Einsatzes von diastereomerenreinem Piperidon findet man im Produkt erneut ein Gemisch aus *syn*- und *anti*-konfiguriertem Produkt. Da zum Öffnen des Bispidins gemäß einer Retro-Michael-Reaktion ein protisches Lösungsmittel gebraucht wird, sich das Bispidin allerdings nicht in reinem Methanol oder Ethanol zur Genüge löst, wird das gewünschte Produkt aus einem 1:3 Gemisch aus Tetrahydrofuran und

Methanol über einen Zeitraum von 12 Stunden umkristallisiert. Vorteilhaft kommt hier hinzu, dass sich das *syn*-Konformer deutlich schlechter in dem gewählten Lösungsmittelgemisch löst als das *anti*-Konformer. Man erkennt schon während des Erhitzens ausfallendes Produkt und kann so leicht abschätzen, wann die Reaktion beendet werden kann. Mit 85 % Ausbeute hebt sich der Chlor-substituierte Ligand, wie auch schon die Vorstufe, aufgrund der schlechteren Löslichkeit von seinem unsubstituierten Analogon positiv hervor.



Schema 2.11: Synthese der Liganden Cl-L und Cl-L⁰.

Analog zur Synthese des tetradentaten Liganden erfolgt die Synthese des pentadentaten Liganden durch Umsetzen des Tetrahydropyridinols mit Formalin und 2-(Aminomethyl)pyridin. Auch hier wird das Rohprodukt aus einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol 1:3 umkristallisiert. Die Ausbeute des in Methanol nur schwach löslichen, farblosen, pulverförmigen Produktes beträgt 73 %.

2.3 Synthese von $[(\text{Cl-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und $[(\text{Cl-L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$

Versetzt man die Suspension des Liganden Cl-L in Acetonitril unter Inertgasatmosphäre mit Eisen(II)triflat, so verfärbt sich das Reaktionsgemisch sofort dunkelgelb. Nachdem sich der komplette Feststoff gelöst hat wird weitere 6 Stunden gerührt. Das Reaktionsvolumen wird auf etwa 50 % eingeeengt und die gleiche Menge Diethylether hinzugegeben. Der Komplex fällt in Pulverform aus. Möchte man Kristalle hervorbringen, so engt man das Reaktionsgemisch auf etwa 1/10 Reaktionsvolumen ein. Die Kristallisation erfolgt aus der verbliebenen Lösung über Nacht (Abbildung 2.1). Die Ausbeute für den Komplex $[(\text{Cl-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ beträgt hier 78 %. Die Synthese des Komplexes mit Cl-L^{O} als Ligand konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

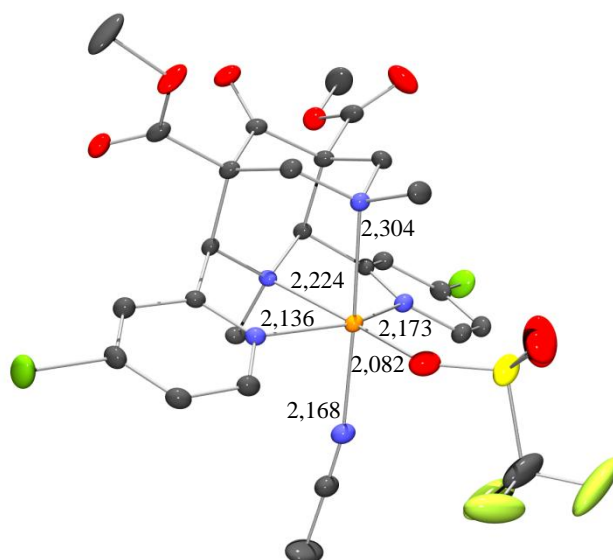


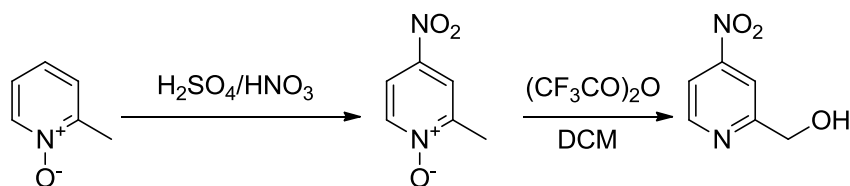
Abbildung 2.1: $[(\text{Cl-L})\text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{MeCN} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ (interne Strukturbezeichnung: co_aw4); Wasserstoffatome nicht abgebildet, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Chlor grün, Fluor schwach-grün, Schwefel gelb, Eisen orange. Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 60 %.

Vergleicht man die in Abbildung 2.1 dargestellte Kristallstruktur mit der Kristallstruktur in Abbildung 1.4 links, so erkennt man, dass die Starrheit des Liganden weiterhin aus den Abständen von 4,168 Å (4,141 Å für Fe^{II} und 4,109 Å für Fe^{III} in Abbildung 1.4) zwischen den beiden Stickstoffatomen der Pyridindonoren und 2,911 Å (2,928 Å für Fe^{II} und 2,923 Å für Fe^{III}) zwischen den beiden tertiären Stickstoffatomen N^3 und N^7 deutlich erkennbar ist. Dass die Position des Metallions in Bispidinkomplexen nicht streng vordefiniert ist erkennt man an den Metall-Stickstoff Bindungsabständen. Das Eisen hat mit etwa 2,30 Å eine um

etwa 0,18 Å kürzerer Bindung zum Stickstoffatom N⁷, als das Eisen in Abbildung 1.4 links.^[98]

2.4 Synthese von Bispidinen mit *para*-NO₂-substituierten Pyridindonoren

Um Bispidine zu synthetisieren, die mit *para*-Nitro-funktionalisierten Pyridindonoren versehen sind, geht man von Picolin-*N*-oxid aus. Eine Nitrierung des gegenüber aromatischen Substitutionen aktivierten Pyridins durch die Einführung des Sauerstoffs erfolgt in hoher Ausbeute mit Nitriersäure.^[99] Dabei wird das Picolin-*N*-Oxid 2 Stunden lang unter Rückflussbedingungen erhitzt. Der Reaktionsansatz wird auf Eis gegossen und mit festem Kaliumcarbonat alkalisiert. Bei der folgenden Extraktion ist es wichtig, das Produkt gewissenhaft vom ausgefallenen Kaliumsulfat abzutrennen. Dies gelingt am besten durch das Abfiltrieren des Feststoffes von der wässrigen Phase und einer mehrmaligen Extraktion des Produktes aus dem Filtrückstand mit Chloroform im Ultraschallbad. Die Ausbeute dieser Reaktion ist stark abhängig von der gewissenhaften Extraktion und kann von dem hier erhaltenen Wert von 91 % variieren.

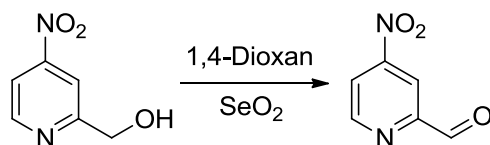


Schema 2.12: Synthese von (4-Nitropyridin-2-yl)-methanol über 2-Methyl-4-nitropyridin-*N*-oxid

Das daraus hervorgehende 4-Nitropicolin-*N*-oxid wird durch eine Beckmann-Umlagerung^[100] mit Trifluoressigsäureanhydrid in Dichlormethan zum entsprechenden Alkohol überführt. Auch hier ist die sorgfältige Extraktion ausschlaggebend für hohe Ausbeuten. Der Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid wird mit Methanol und das intermediär entstandene (4-Nitropyridin-2-yl)methyltrifluoracetat durch Zugabe von gesättigter Kaliumcarbonatlösung zum gewünschten Produkt gequenchet. Zum Einen muss auf sorgfältige Extraktion des homogenen Methanol-Wasser Gemisches geachtet werden und zum

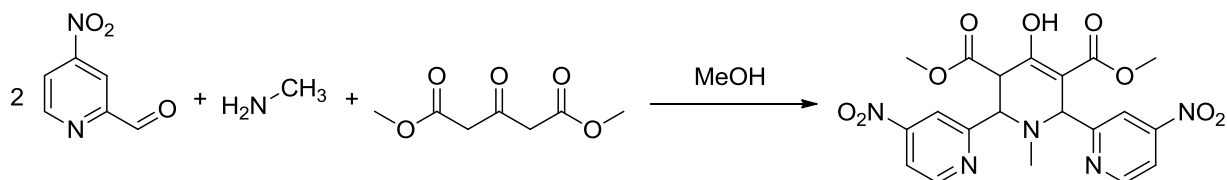
Anderen, ähnlich der oben erwähnten Reaktion, auf gründliche Aufarbeitung des Niederschlags, was letztendlich zu einer Ausbeute von 83 % führt.

Die darauf folgende Oxidation vom Alkohol zum Aldehyd verläuft, wie schon oben erwähnt, mit Selendioxid. Die Reaktionsdauer und die Temperatur zur Oxidation des 4-Nitropyridinderivates muss sorgsam beachtet werden. Während das (4-Chlorpyridin-2-yl)-methanol und das (4-Methoxypyridin-2-yl)-methanol auch längere Reaktionszeiten und Temperaturen ohne (bedeutende) Ausbeuteverluste überstehen, so kommt es bei dem Nitro-substituierten Pyridinderivat zu einer Zersetzungsreaktion, erkennbar an der Freisetzung von nitrosen Gasen. Verglichen mit den anderen gewählten Derivaten erkennt man hier anhand des ausfallenden Selens, dass die Oxidation deutlich schneller vonstattengeht. Auch bei der anschließenden Destillation muss die Temperatur akkurat beachtet werden. Trotz der behutsamen Aufreinigung wurde das gewünschte Produkt nur in einer vergleichsweise niedrigen Ausbeute von 58 % als augenscheinlich farblose aber schnell schwach gelblich werdende Flüssigkeit erhalten, die sich sogar unter Inertgasatmosphäre weiter orange-bräunlich verfärbt. Aus diesem Grund sollte das Produkt zügig weiterverarbeitet werden.



Schema 2.13: Synthese von 4-Nitropicolinaldehyd

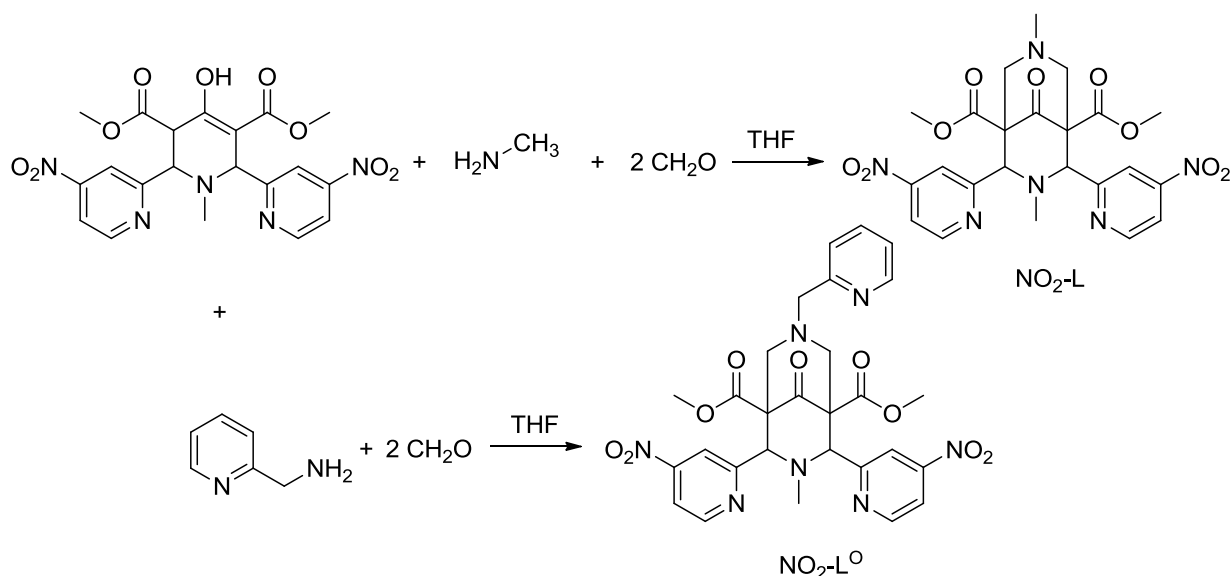
Die Synthese des 2,6-bis(4-Nitropyridin-2-yl)-tetrahydropyridinolderivats erfolgt wie die des Chlor-derivatisierten Tetrahydropyridinol in Methanol mit einer Ausbeute von 59 %. Bei diesem Produkt lässt sich in den NMR-Daten das Vorliegen von Keto und Enol einwandfrei nachweisen. Es fällt allerdings auf, dass bei amorph ausfallendem Produkt die Keto-Form überwiegt, während bei langsamer Kristallisation das Enol die dominierende Spezies bildet.



Schema 2.14: Synthese des 4-Nitrotetrahydropyridinolderivates.

Das tetradentate Bispidin NO₂-L wurde nur in einer Ausbeute von 23 % erhalten. Anders als bei den meisten bisher bekannten Bispidinen lässt sich das endo-exo Diastereomer mit Nitro-Substituent nur schwer in sein endo-endo Isomer überführen. Man erkennt beim Erhitzen des

Rohprodukts schnell eine Verfärbung mit aufsteigenden nitrosen Gasen. Das Erhitzen in protischen Lösungsmitteln führt vermutlich zum endo-endo Isomer. Während des Erhitzens entstehen durch Zerfallsreaktionen allerdings Nebenprodukte, die das Abtrennen des Liganden schwierig macht. Sinnvoller erscheint daher das fraktionierte Fällern aus Methanol. Ähnlich wie oben beschrieben wählt man hierfür Methanol als Lösungsmittel, um das endo-endo Isomer durch seine geringere Löslichkeit bei tiefen Temperaturen langsam zu fällen.



Schema 2.15: Synthese der Liganden $\text{NO}_2\text{-L}$ und $\text{NO}_2\text{-L}^0$.

Der pentadentate Ligand $\text{NO}_2\text{-L}^0$ wird nach Schema 2.15 aus der Umsetzung des *para*-Nitropyridyl-substituierten Tetrahydropyridinols mit 2-(Aminomethyl)pyridin als Produktgemisch des endo-endo- und des endo-exo-Isomeres erhalten. Da die Umkristallisation von Nitro-substituierten Systemen bei hohen Temperaturen – wie oben beschrieben – zur Abspaltung der Nitro-Gruppe führt, wurde hier mit dem Lösungsmittelgemisch Tetrahydrofuran/Methanol 1:3 auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Produktgemisch geht dabei komplett in Lösung. Beim Abkühlen fällt nur das endo-endo Isomer aus, während das endo-exo Isomer in Lösung verbleibt. Um die Ausbeute zu steigern kann man diesen Prozess nach dem Einengen der Mutterlösung wiederholen, jedoch ist jedes erneute Erwärmen selbst bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem teilweisen Zerfall des gewünschten Produktes verbunden. Aus diesem Grund erhält man das Bispidin $\text{NO}_2\text{-L}^0$ nur in einer Ausbeute von 24 % als gelben Niederschlag.

2.5 Synthese von $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und $[(\text{NO}_2\text{-L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$

Um die Eisen(II)komplexe zu synthetisieren, werden die Suspensionen der jeweiligen Liganden in Acetonitril unter Inertgasatmosphäre mit Eisen(II)triflat versetzt. Man erkennt direkt eine Verfärbung nach violett. Zum Abtrennen der Komplexe wird analog der Synthese der Chlor-derivatisierten Komplexe verfahren. Nach Einengen der Lösungen und Versetzen mit Diethylether wird der violette Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 63 % für den Komplex $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und 68 % für den Komplex $[(\text{NO}_2\text{-L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$. Eine Kristallisation von $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ gelingt durch Lösen des Komplexes in Acetonitril und langsame Eindiffusion von Diethylether bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 2.2).

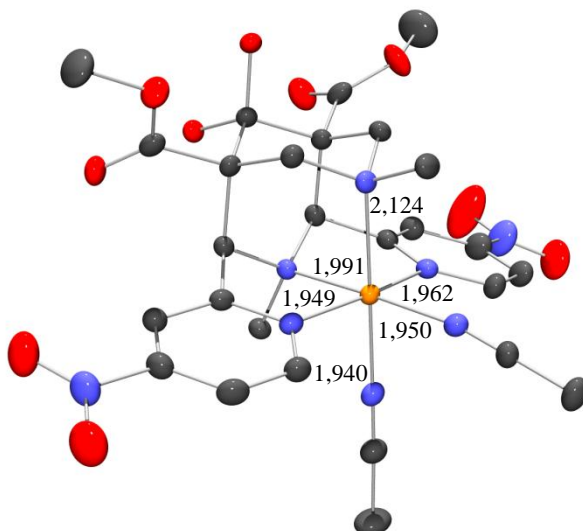


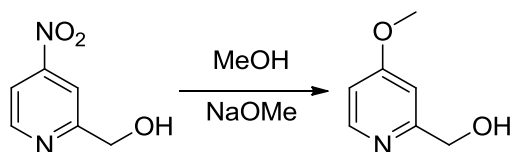
Abbildung 2.2: $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (C^9 hydratisiert, interne Strukturbezeichnung: co_aw3); Wasserstoffatome nicht abgebildet, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Eisen orange. Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Wie auch in den Abbildungen 1.4 und 2.1 wird die Rigidität des Bispidinrückgrats an der Distanz zwischen N^3 und N^7 mit $2,823\text{ \AA}$ deutlich. Obwohl diese Distanz etwa $0,1\text{ \AA}$ kürzer ist, als in den Abbildungen 1.4 und 2.1, fällt sie trotzdem in den durchschnittlichen Bereich von Bispidinkomplexen.^[17] Dieser Komplex zeigt im Vergleich zu den vorher aufgeführten Bindungsabständen der Eisen(II)komplexe mit den Liganden L und Cl-L nochmals deutliche Unterschiede in den Metall-Stickstoff-Bindungen. Das Eisen(II) sitzt hier deutlich tiefer in der Bindungstasche. Zusätzlich fallen die kurzen Bindungen zwischen Eisen(II) und den beiden Pyridindonoren auf. Diese Bindungen sind mit etwa $1,95\text{ \AA}$ ca. $0,2\text{ \AA}$ kürzer als die Bindungen der Eisen(II) Komplexe in den Abbildungen 1.4 und 2.1, was auf eine stärkere π -

Rückbindung des Eisen(II) zum Pyridin zurückgeführt wird. Hieraus resultiert im Komplex $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ der geringe Abstand der beiden Stickstoffatome der beteiligten Pyridine von 3,888 Å zueinander. Ein Vergleich zwischen den UV-Vis Banden mit geringster Energie von $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (λ_{max} (ϵ): MeCN: 509 nm (2590), 572 nm (sh) (1790) gegenüber $[(\text{Cl-L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (λ_{max} (ϵ): MeCN: 390 nm (1090), 430 nm (sh) (834) und $[(\text{MeO-L})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (λ_{max} (ϵ): MeCN: 349 nm (805) zeigt, dass der MLCT Elektronenübergang^[101] mit stärker elektronenziehenden Substituenten intensiver wird und weniger Energie benötigt. Unter den bisher bekannten kristallisierten Bispidin-Eisenkomplexen^[17] bilden die Komplexe $[(\text{L})\text{FeCl}_2]$ (s. Abbildung 1.4 links) und $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ die Vertreter mit den jeweils längsten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}^3$ (2,285 Å) und $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}^7$ (2,486 Å) bzw. den kürzesten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}^3$ (1,991 Å) und $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}^7$ (2,124 Å) Bindungen.

2.6 Synthese von Bispidinen mit *para*-Methoxy-substituierten Pyridindonoren

Für die Synthese der Bispidine mit *para*-Methoxy-substituierten Pyridindonoren geht man von (4-Nitropyridin-2-yl)-methanol aus. Nach einer abgeänderten Literaturvorschrift^[102] erhält man den Methoxypyridinalkohol über eine *ipso*-Substitution der Nitro- durch eine Methoxy-Gruppe in einer Lösung aus Natriummethanolat in Methanol.

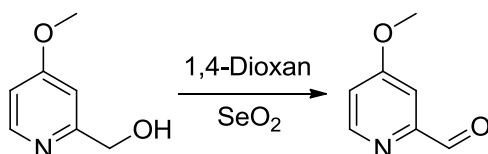


Schema 2.16: Synthese von (4-Methoxypyridin-2-yl)-methanol

Wie schon weiter oben beschrieben, ist es auch hier wichtig, die geeigneten Bedingungen zur Extraktion zu finden, um eine möglichst hohe Ausbeute zu gewährleisten. Die mit Salzsäure gequenchte Reaktion wird zunächst eingeeengt, um vorhandenes Methanol bestenfalls vollständig zu entfernen. Anschließend wird Kaliumhydroxid zur wässrigen Phase zugegeben, um zum Einen das wasserlösliche Pyridiniumkation zu deprotonieren und zum Anderen die wässrige Phase zu sättigen und so die Extraktion mit Dichlormethan zu erleichtern. Nach dem

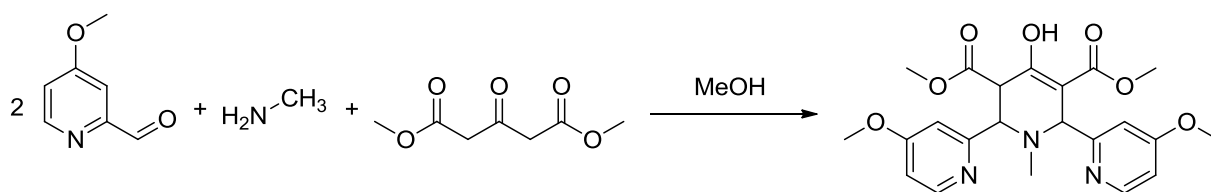
Trocknen und Evaporieren des Lösungsmittels wird das Produkt in einer Ausbeute von 82 % erhalten.

Das (4-Methoxypyridin-2-yl)-methanol wird nach bereits beschriebener Methode mit Selendioxid in 1,4-Dioxan in den thermisch stabilen Aldehyd überführt. Das Edukt ist dabei temperaturunempfindlicher als das (4-Nitropyridin-2-yl)-methanol. Weder höhere Temperaturen noch längere Reaktionszeiten als die benötigten führten zu einer Zersetzung. Das Produkt konnte destillativ aufgereinigt werden und kristallisierte in der gekühlten Vorlage in einer Ausbeute von 68 % unmittelbar aus.



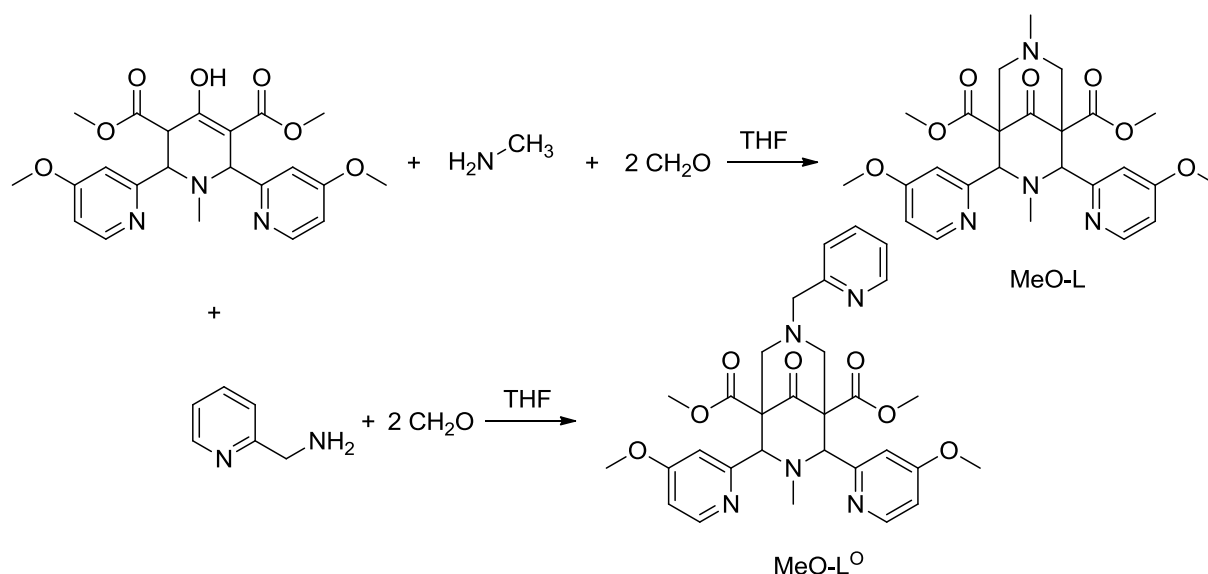
Schema 2.17: Synthese von 4-Methoxypicolinaldehyd

Die Weiterreaktion zum Tetrahydropyridinol wird nach Schema 2.18 durchgeführt. Für die Aufarbeitung genügt es, das schaumartige trockene Rohprodukt mit Methanol zu versetzen und im Ultraschallbad so lange zu behandeln, bis ein Feststoff ausfällt. Das so erhaltene schwach gelbe Rohprodukt wird abfiltriert, nochmals in heißem Methanol suspendiert und erhitzt. Der sich daraus ergebende Niederschlag wird NMR-spektroskopisch auf Sauberkeit geprüft und gegebenenfalls nochmals in heißem Methanol erhitzt, um Nebenprodukte abzutrennen. Die Ausbeute nach zweimaligem Umkristallisieren beträgt 58 %.



Schema 2.18: Synthese des 4-Methoxytetrahydropyridinolderivates.

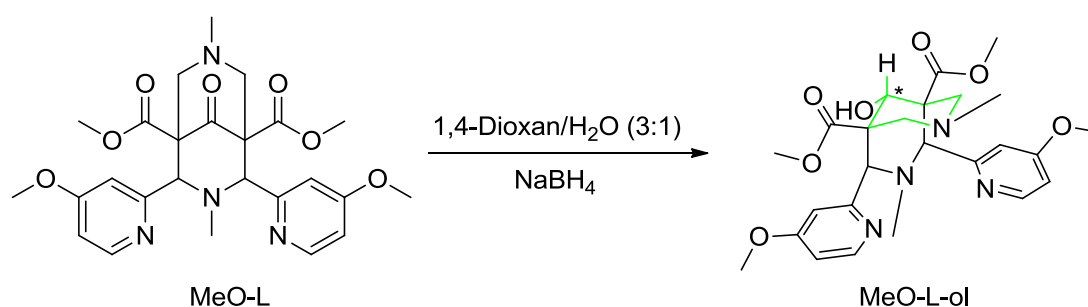
Das Bispidin MeO-L erhält man durch Umsetzen des Tetrahydropyridinols mit Formalin und Methylaminlösung. Auch hier wird wie bei der Aufarbeitung des Tetrahydropyridinols das Lösungsmittel komplett entfernt und das Produkt durch Zugabe von Methanol gefällt. Der farblose pulverartige Niederschlag wird durch Erhitzen in Methanol aufgereinigt, um letztendlich das Produkt in einer Ausbeute von 59 % hervorzubringen.



Schema 2.19: Synthese der Liganden MeO-L und MeO-L^O.

Die Synthese des pentadentaten Liganden MeO-L^O erfolgt analog der vorher erwähnten Synthesen in THF. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert, um den gewünschten Liganden in einer Ausbeute von 49 % als farbloses Pulver hervorzubringen.

Der Ligand MeO-L wurde in einer weiteren Reaktion reduziert, um epimerenrein das C⁹ Alkoholderivat zu erhalten, bei dem die OH-Gruppe im grün markierten Ring (Schema 2.20) äquatorial positioniert ist.^[103]

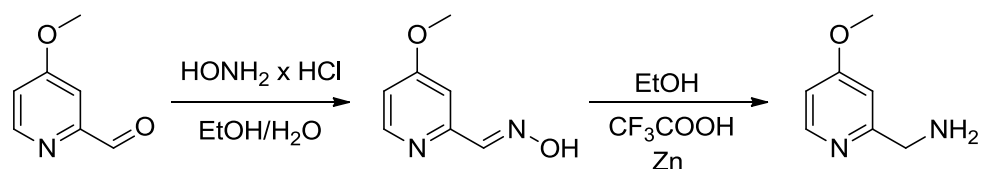


Schema 2.20: Synthese des Liganden MeO-L-ol.

Unter thermodynamischer Kontrolle erhält man bei der Reaktion im Lösungsmittelgemisch aus 1,4-Dioxan und Wasser bei 0 °C mit Natriumborhydrid ausschließlich das in Schema 2.20 abgebildete Produkt in einer Ausbeute von 93 %.

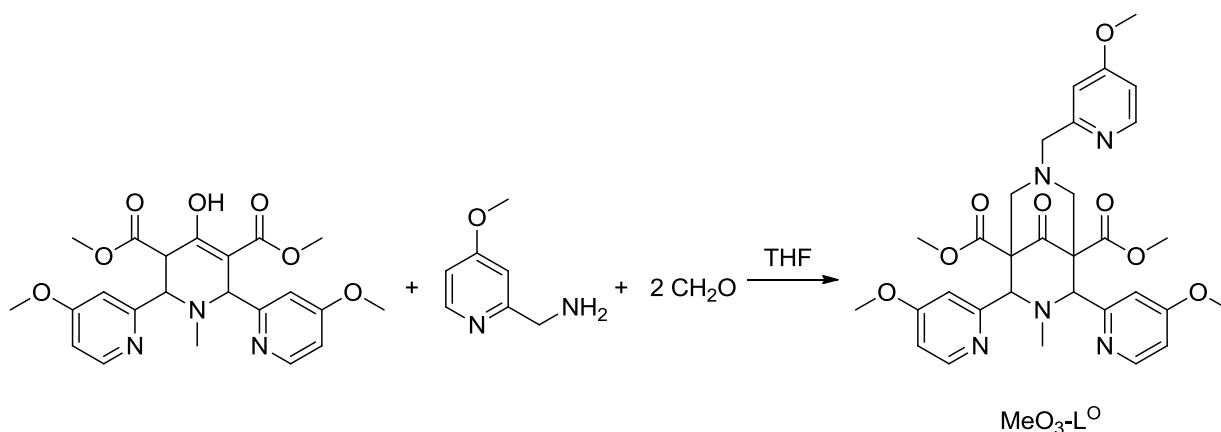
Der Ligand, aus dem unter den gegebenen Strukturvoraussetzungen das niedrigste $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotential des entsprechenden Komplexes resultieren sollte, ist unter den oben erwähnten Annahmen ein System mit drei Pyridinen, die jeweils mit Methoxygruppen

versehen sind. Man geht hierbei von dem *bis*-(Methoxypyridin)-derivatisierten Tetrahydropyridinol aus und kondensiert 2-(Aminomethyl)-4-Methoxypyridin mit Formalin an. Das 2-(Aminomethyl)-4-methoxypyridin wird über die in Schema 2.21 dargestellte Reaktionssequenz hergestellt.^[95]



Schema 2.21: Retrosynthese zur Darstellung von 2-(Aminomethyl)-4-methoxypyridin.

Man geht dabei vom bereits hergestellten 4-Methoxypicolinaldehyd aus und überführt dieses mit Hydroxylamin-Hydrochlorid mit einer Ausbeute von 74 % in das Aldoxim, welches anschließend mit Zinkpulver und Trifluoressigsäure in Ethanol zum Amin reduziert wird.^[95] Hier beträgt die Ausbeute 76 %.



Schema 2.22: Synthese von MeO₃-L⁰.

Das Bispidin MeO₃-L erhält man – analog den bereits beschriebenen Synthesen von pentadentaten Bispidinen – aus dem Tetrahydropyridinolderivat, dem Methoxy-substituierten Picolylamin und Formalinlösung in THF in einer Kondensationsreaktion. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Bispidinen besitzt das MeO₃-L eine zu hohe Löslichkeit in Diethylether. Das reine Produkt lässt sich nicht durch Zugabe von Diethylether kristallisieren, bzw. fällen. Der Ligand wird daher aus Aceton durch Eindiffusion von Petrolether in einer Ausbeute von 23% als kristalliner Feststoff erhalten.

2.7 Synthese von [(MeO-L)Fe(OTf)₂], [(MeO-L-ol)Fe(OTf)₂], [(MeO-L⁰)Fe(OTf)₂], und [MeO₃-L⁰Fe(OTf)₂]

Die Synthesen der Komplexe [(MeO-L)Fe(OTf)₂], [(MeO-L-ol)Fe(OTf)₂] und [(MeO-L⁰)Fe(OTf)₂] werden in absolutem Acetonitril unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit des Liganden MeO₃-L⁰ in Acetonitril wird diese Komplexsynthese in absolutem Methanol ebenfalls unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Den Reaktionslösungen wird jeweils das gleiche Volumen Diethylether zugegeben und über Nacht gerührt. Während die Komplexe [(MeO-L)Fe(OTf)₂] und [(MeO-L⁰)Fe(OTf)₂] als schwach gelb-braune Feststoffe in Ausbeuten von 43 % bzw. 51 % erhalten werden, resultiert aus der Reaktionslösung des Liganden MeO₃-L⁰ nur ein orange-farbenes Öl, welches nicht weiter zum reinen Komplex aufgereinigt werden kann. Aus dem Reaktionsgemisch des Liganden MeO-L-ol und Eisen(II)triflat in Acetonitril resultiert durch Zugabe von Diethylether ein schwach grünes Pulver, dessen Analytik nicht auf den erwarteten Komplex deutet.

2.8 Zusammenfassung

Anhand von pK_B-Werten von substituierten Pyridinen kann grob abgeschätzt werden, welchen Einfluss diese Substituenten auf das Redoxpotential eines Komplexes haben, der auf substituierten Pyridinen basiert. Um ein breites Potentialfenster an Fe^{II/III}-Potentialen abzudecken, wurden als vielversprechende Substituenten, die auf möglichst einfachem Weg eingeführt werden können, Chlor-, Nitro- und Methoxy-Gruppierungen gewählt.

In mehrstufigen Reaktionen wurden die vierzähligen Liganden Cl-L, NO₂-L, MeO-L und MeO-L-ol sowie die fünfzähligen Liganden Cl-L⁰, NO₂-L⁰, MeO-L⁰ und MeO₃-L⁰ hergestellt. Die darauffolgenden Komplexsynthesen ergaben die Komplexe [(Cl-L)Fe(OTf)₂], [(NO₂-L)Fe(OTf)₂], [(MeO-L)Fe(OTf)₂], sowie [(NO₂-L⁰)Fe(OTf)₂] und [(MeO-L⁰)Fe(OTf)₂]. Für die Komplexe [(MeO-L-ol)Fe(OTf)₂], [(Cl-L⁰)Fe(OTf)₂] und [(MeO₃-L⁰)Fe(OTf)₂] wurden die richtigen Reaktionsbedingungen noch nicht gefunden. Diese

Komplexe konnten nicht isoliert werden. Die Kristallstrukturen der Komplexe [(Cl-L)Fe(OTf)₂] und [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] zeigen unter den bisher bekannten Bispidin-Eisenkomplexen die längsten und kürzesten Bindungsabstände zwischen dem Metallion und N³ bzw. N⁷. Aus der nicht fest definierten Position des Eisens wird die Eigenschaft von Bispidinliganden deutlich, dass sie befähigt sind, eine Vielfalt an Metallionen zu komplexieren, die aufgrund ihrer Ionenradien unterschiedliche Bindungslängen zu den Liganden bevorzugen, was einen Einfluss auf Redoxpotentiale und Stabilität der jeweiligen Komplexe hat.^{[83],[84]}

Um die zu Beginn gemachten Annahmen zu bestätigen, dass und in welcher Weise die Fe^{II/III}-Potentiale abhängig vom pK_B-Wert der eingesetzten Pyridinderivate sind, werden im nachfolgenden Kapitel die synthetisierten Komplexe und die Komplexe der bereits bekannten vierzähligen Liganden L, L-ol, L-triol sowie den Komplexen der bekannten fünfzähligen Liganden L^O, L^O-ol, L^U und L^O-Me in elektrochemischen Untersuchungen weiter charakterisiert.

3 Elektrochemische Analyse von Bispidin-Eisenkomplexen

3.1 Einleitung

Die Reaktivität verschiedener Komplexe in Bezug auf CH-Oxidationskatalyse oder Sulfoxidation kann durch einen Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus einer reaktiven, oxidierend wirkenden Spezies in Gegenwart eines bestimmten Substrates dargestellt werden. Man betrachtet dabei thermodynamische Aspekte, wie die Bindungsdissoziationsenergie der angegriffenen CH-Bindung, sowie das Redoxpotential der oxidierenden Spezies. Im Idealfall kann man so Beziehungen in einer Gruppe ähnlicher Komplexe oder ähnlicher Substrate erkennen und die Reaktivitäten mit unbekanntem Substraten aufgrund bekannter thermodynamischer Größen voraussagen.^[71]

Die gängigste Methode zur Bestimmung von Redoxpotentialen ist die Cyclovoltammetrie (CV). In diesem Experiment mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektroden wird in einem möglichst redoxinerten Lösungsmittel/Leitsalz-Gemisch ein Potentialfenster in Bezug zu der Referenzelektrode, deren Potential stabil ist, abgefahren. Die Prozesse des unbekanntem Analyten finden dabei vor der Arbeitselektrode statt und werden analysiert. Um verwertbare Daten zu erhalten, gelten für den Messvorgang einige Bedingungen, von denen die wichtigsten erwähnt werden sollen.

- i) Die detektierten Signale basieren auf Prozessen, die in einem Bereich von etwa 10 nm^[104] direkt vor der Arbeitselektrode stattfinden.
- ii) (Ligandenaustausch-) Reaktionen während des Messvorgangs führen zur Bildung von zusätzlichen Spezies, welche zu falschen Interpretationen der Signale führen können.
- iii) Zur eindeutigen Bestimmung von Redoxpotentialen müssen die Elektrodenprozesse reversibel sein. Der Elektronentransfer an der Elektrode muss schneller erfolgen als der Massentransfer.

Diese Reaktionsdurchführung soll in Abbildung 3.1 verdeutlicht werden, wobei die Punkte i), ii) und iii) ausführlicher beschrieben werden.

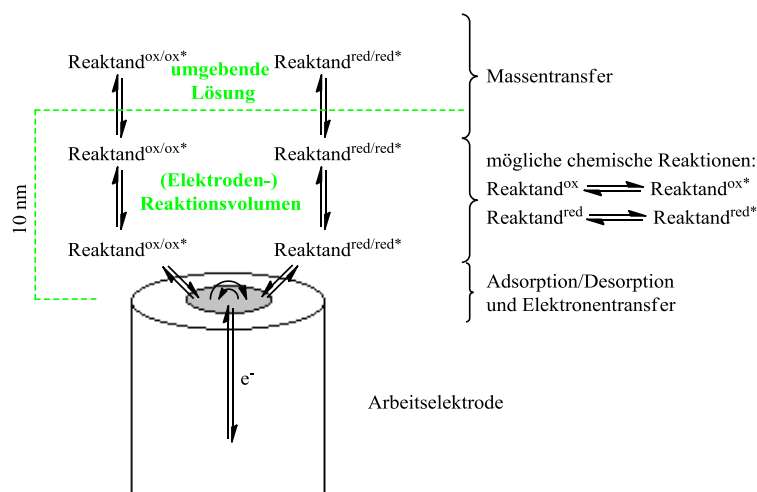


Abbildung 3.1: Vereinfachte Darstellung von Redoxprozessen an einer Arbeitselektrode^[105]

Bei dem ersten linearen Potentialdurchlauf (k: kathodisch/reduzierend, a: anodisch/oxidierend) eines cyclovoltammetrischen Experiments adsorbiert die Elektrodenoberfläche zunächst die zu untersuchende Spezies. Daraufhin findet der Elektronentransfer zwischen der Elektrode und dieser Spezies statt, worauf eine oxidierte Spezies ($\text{Reaktand}^{\text{ox}}$) reduziert wird (k), bzw. eine reduzierte Spezies ($\text{Reaktand}^{\text{red}}$) oxidiert wird (a). Die resultierenden Spezies dissoziieren von der Oberfläche ab, verbleiben aber im idealen Fall in der näheren Umgebung der Elektrode und gehen keine Folgereaktionen ein (s. Abbildung 3.1). Beim anschließenden umgekehrten linearen Potentialdurchlauf verläuft die Elektrodenreaktion dieser elektrochemisch erzeugten Spezies schneller, als der Massentransfer dieser Spezies aus dem Elektrodenreaktionsvolumen heraus. Aus diesen zwei Potentialdurchläufen k und a resultieren daher zwei Signale, aus denen das Redoxpotential der untersuchten Spezies bestimmt wird. Sobald allerdings ein $\text{Reaktand}^{\text{ox}}$ oder $\text{Reaktand}^{\text{red}}$ vor der Elektrode eine chemische Reaktion eingeht, entstehen die Spezies $\text{Reaktand}^{\text{ox}*}$ bzw. $\text{Reaktand}^{\text{red}*}$, die sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften von den eigentlichen zu untersuchenden Spezies unterscheiden. Weiterhin kann der Elektronentransfer einer Spezies in einer Elektrodenreaktion kinetisch gehindert sein, sodass der Massentransfer dieser Spezies aus dem Reaktionsvolumen heraus schneller erfolgt als die Elektrodenreaktion. Aus diesen Punkten folgt, dass das Redoxpotential nicht mehr genau bestimmt werden kann, da keine Reversibilität der Elektrodenreaktionen gegeben ist.

Daher wird für elektrochemische Experimente eine Reversibilität definiert, die wiederum differenziert wird in chemische-, thermodynamische- und „praktische“ Reversibilität. Die chemische Reversibilität verlangt – nach einer durch ein Potential herbeigeführten Redoxreaktion – bei Anlegen der entgegengerichteten Spannung die Rückreaktion.

Thermodynamische Reversibilität erreicht man, wenn die betrachteten Prozesse immer im Gleichgewicht stehen, sodass eine beliebig (kleine) Umkehrung einer Triebkraft zur Umkehrung der Reaktion führt. Für das Erreichen des Gleichgewichtszustandes ist theoretisch eine unendlich lange Zeit erforderlich. Die praktische Reversibilität wird herangezogen da die strikte Einhaltung der thermodynamischen Reversibilität nicht möglich ist. Im zeitlichen Rahmen des Messexperimentes wählt man daher die Parameter so, dass die thermodynamische Reversibilität mit einer bestimmten Genauigkeit eingehalten werden kann.^[105] Dennoch erhält man bei gängigen Bedingungen für viele Analyten Cyclovoltammogramme, die nicht einfach zu interpretieren sind.

Die für diese Arbeit relevanten Redoxpotentiale ergeben sich aus den $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ und $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ Redoxpaaren. Das $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpaar ist in Enzymen für den Prozess der Sauerstoffaktivierung- und das $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ Redoxpaar für die Oxidation von organischen Substraten verantwortlich (detaillierte Beschreibung s. Kapitel 5). Bisherige elektrochemische Untersuchungen zu $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Potentialen von Bispidin-Eisenkomplexen beschränkten sich vor allem auf CV-Experimente in organischen Lösungsmitteln.^{[106],[31],[107]} Wasser als Lösungsmittel, oder der Einfluss von Wasserspuren, oder weiterer ionischer Spezies im Lösungsmittel (z.B. Anionen) auf das Redoxpotential wurde nicht detailliert untersucht und ist daher Teil dieses Kapitels.

Untersuchungen zu $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ -Potentialen durch CV-Messungen findet man in der Literatur nur selten.^{[32],[108-110]} Die aktuellste dieser Arbeiten geht von der Annahme aus, dass sich das Potential von $\text{Fe}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ ähnlich verhält, wie das Potential von $\text{Ru}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ (als Metallkomplex mit ähnlicher Elektronenverteilung, wie Eisenkomplexe). Dessen Potential ist in wässrigen Lösungen bekannt.^[111] Daher wurden unter ähnlichen Bedingungen Untersuchungen zu dem pentadentaten Eisenmodellkomplex $[(\text{N4Py})\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{N4Py} = N,N\text{-Bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{-}N\text{-}(bis\text{-}2\text{-pyridylmethyl})\text{amin}$) und dessen $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies durchgeführt, um Aussagen über das Redoxpotential der hochvalenten Spezies machen zu können.^[110] Dieser Modellkomplex verhält sich in vieler Hinsicht ähnlich wie Eisenkomplexe mit pentadentanten Bispidinliganden. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel elektrochemische Versuche durchgeführt, um die hochvalenten Spezies der Bispidin-Eisenkomplexe weiter zu charakterisieren.

Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ -Potentialen basieren auf der elektrochemischen Oxidation einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH-}$ zur $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies durch kontinuierlich ansteigende Potentiale und der gleichzeitigen Aufnahme von UV-Vis Spektren der

entstehenden Spezies. Aus dem sigmoidalen Anstieg der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande gegen das angelegte Potential lässt sich das Redoxpotential in $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ -Lösung anschließend herauslesen.^{[57],[109]} Das spektroelektrochemisch erhaltene Potential gibt das Potential des Redoxpaares $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}/\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ wieder. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ -Potentials besteht darin die thermodynamische Beziehung des Redoxpotentials und der Gleichgewichtskonstante $E_{\text{red}} = E_{\text{ox}} + (RT/F)\ln K_{\text{et}}$ zur Hilfe zu ziehen. Dabei gibt K_{et} das Gleichgewicht der Elektronentransferreaktion zwischen $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ und dessen reduziertem Gegenpart $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ an. Dieses wird durch Zugabe von Reduktionsmitteln (z.B. Ferrocenderivate) erzeugt. Bei Kenntnis der Konzentrationen aller beteiligten Spezies und des Redoxpotentials E_{ox} des Reduktionsmittels, lässt sich so das Gleichgewicht K_{et} und somit das Redoxpotential E_{red} der untersuchten Spezies bestimmen.^{[30],[32]} Der so bestimmte Wert gibt das Potential des Redoxpaares $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}/\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ an und unterscheidet sich somit von dem spektroelektrochemisch bestimmten Potential.

3.2 Redoxprozesse von $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ in Acetonitril und Wasser

Der Bispidinkomplex $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ wurde in der Elektrolytlösung aus 0,1 M wässriger NaClO_4 -Lösung mit 1,6 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-iodosobenzol ($^{\text{S}}\text{PhIO}$) versetzt und im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht, um die für die Messung benötigte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies zu erzeugen. Wenn nicht anders erläutert, werden alle Potentiale gegen die benutzte Referenzelektrode, bzw. mit Umrechnungen von $\text{Ag}/\text{AgCl} = -0,035 \text{ V vs SCE}^{\text{[112]}}$ und $\text{Ag}/\text{AgNO}_3 = 0,3 \text{ V vs SCE}^{\text{[113]}}$ gegen die Kaliumchlorid gesättigte Calomelektrode (SCE) angegeben. Als Arbeitselektrode dient die *glassy carbon* Elektrode (GCE), als Gegenelektrode Platin. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt und dienen nur der qualitativen Bestimmung von Redoxpotentialen. Die Konzentrationen der Komplexe sind in den jeweiligen Messungen daher uneinheitlich und betragen zwischen 0,5 mM und 2 mM.

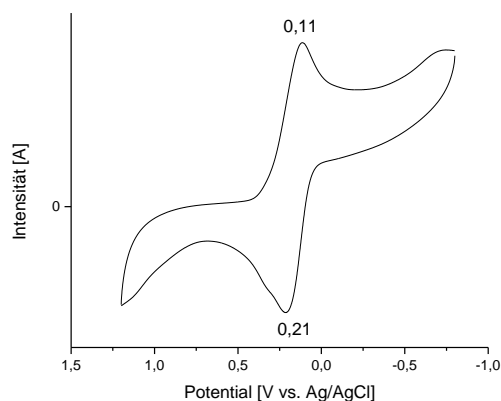


Abbildung 3.2: CV der Reaktionslösung aus $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ und 1,6 eq 5PhIO in 0,1 M $NaClO_4$ (aq). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s.

Das CV zeigt nur ein reversibles Potential bei einem Wert von 0,16 V (0,13 V^{SCE}). Das Potential von 0,13 V gegen SCE widerspricht formal der Tatsache, dass hochvalente Fe=O Spezies starke Oxidationsmittel sind, die in der Lage sind nichtaktivierte C-H Bindungen zu oxidieren. Weiterhin ist es ungewöhnlich, dass im zugänglichen Potentialfenster von wässrigen Lösungen nur das Fe^{III/IV} Potential erkennbar ist, wohingegen das Fe^{II/III} Potential nicht detektiert wird. Um die nicht eindeutige Elektrochemie des $[(L^O)Fe^{II/III}(X)]^{+2/+3}$ (Ladung abhängig vom Koliganden) und des $[(L^O)Fe^{III/IV}=O]^{+2/+}$ in wässrigen Lösungen genauer beschreiben zu können, wird eine titrimetrische Reihe von Redoxpotentialen aufgestellt, bei der einer Lösung aus Acetonitril zunehmende Mengen Wasser zugesetzt werden. Da Redoxpotentiale Lösungsmittelabhängigkeiten zeigen, sollen in dieser Versuchsreihe den bekannten Fe^{II/III} Redoxpotentialen in Acetonitril die korrespondierenden Potentiale in Wasser zugeordnet werden können. Es wird daher untersucht, ob es sich in Abbildung 3.2 eher um Fe^{II/III} oder tatsächlich um Fe^{III/IV}-Potentiale handelt.

Der ersten Messung in reinem Acetonitril folgen Messungen mit steigenden Anteilen Wasser, bis Wasser als alleiniges Lösungsmittel vorliegt. Aus den resultierenden Potentialen soll bestimmt werden, ob eine Verschiebung des Potentials nur aufgrund des Lösungsmittels stattfindet, oder ob durch die Zugabe eines weiteren Lösungsmittels neue Spezies entstehen. Die Messung in absolutem Acetonitril erfolgt mit dem Leitsalz tetra-*n*-Butylammoniumperchlorat (TBAP). Als zweites Leitsalz wird Natriumperchlorat-Hydrat verwendet, um einerseits den Einfluss des Kations auf die Potentiale zu sehen und andererseits ein Leitsalz zu nutzen, welches sich für die gewählten Lösungsmittelgemische eignet. Der Einfluss des Wassers im Hydratsalz des Natriumperchlorats wird im Verlauf der Messreihe deutlich.

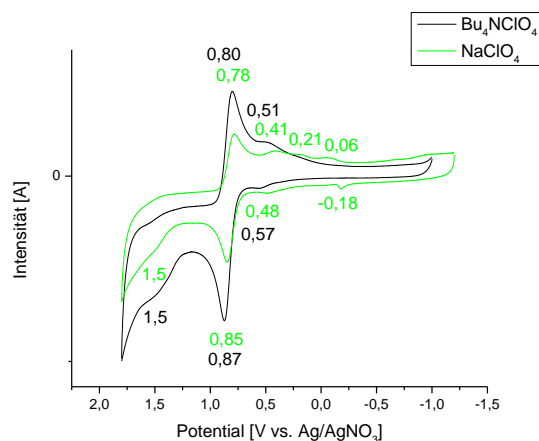


Abbildung 3.3: CV von $[(L^0)Fe(OTf)_2]$ mit 0,1 M Leitsalzlösung in MeCN. Messbedingungen: Ag/AgNO₃ (0,01 M AgNO₃ in MeCN) als Referenzelektrode, 100 mV/s.

Die dominanten Redoxprozesse (Prozesse bei denen das intensivitätsstärkste Peakpotential noch eindeutig zugeordnet werden kann) finden bei etwa 0,84 V ($1,14 V^{SCE}$) mit TBAP und 0,82 V ($1,12 V^{SCE}$) mit NaClO₄ statt (Abbildung 3.3). Die leichte Verschiebung des Potentials in NaClO₄ zu negativeren Werten lässt sich auf den Einsatz des Leitsalzes als Hydrat erklären, wie auch durch die nachfolgenden Abbildungen mit steigenden Mengen Wasser deutlich wird. Auffallend ist, dass neben den dominanten Prozessen mit NaClO₄ weitere Reaktionen stattfinden. Während die Schulter bei 0,51 V ($0,81 V^{SCE}$) und 0,57 V ($0,87 V^{SCE}$) in Abbildung 3.3 für TBAP einen reversiblen Prozess andeutet, so zeigt der Verlauf mit NaClO₄ zum Teil irreversible Potentiale mehrerer Spezies bei $E_{pc} = 0,41 V$ ($0,71 V^{SCE}$), 0,21 V ($0,51 V^{SCE}$), -0,06 V ($0,24 V^{SCE}$) und $E_{pa} = -0,18 V$ ($0,12 V^{SCE}$), 0,48 V ($0,78 V^{SCE}$). Abbildung 3.3 zeigt zusätzlichen schwachen Schulter bei etwa 1,5 V ($1,8 V^{SCE}$). Diese Schulter wird auch bei anderen Eisenkomplexen beobachtet, die nicht auf Bispidinen basieren.^[114] Die Vermutung, dass es sich hierbei um einen Fe^{III/IV}-Prozess handelt kann allerdings nicht bestätigt werden. Betrachtet man den Potentialverlauf mit TBAP gesondert, zeichnet sich die bereits erwähnte Verschiebung des dominanten Signals von 1,13 V ($1,10 V^{SCE}$) zu 0,57 V ($0,54 V^{SCE}$) (Spezies **P** = „positiveres Potential“) bei steigender Menge Wasser deutlich ab (Abbildung 3.4).

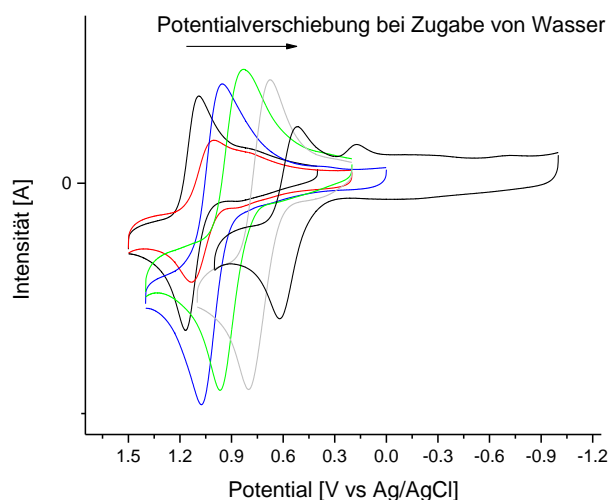


Abbildung 3.4: CV von $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 0,1 M TBAP in MeCN/H₂O (von positivem zu negativem Potential: 10 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 1 ml, 5 ml H₂O in 10 ml MeCN/H₂O-Lösung). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s. Alle genauen Potentiale werden in Tabelle S1 (Anhang) wiedergegeben.

Beim Potentialverlauf mit 5 ml Wasser in 10 ml Lösung fällt neben dem dominanten Signal bei 0,57 V ($0,54 V^{SCE}$) ein deutliches weiteres irreversibles Signal bei $E_{pc} = 0,17 V$ ($0,13 V^{SCE}$) auf (Spezies N = „negativeres Potential“). Trotz des reproduzierbaren Signalmusters muss hier erwähnt werden, dass durch Anlegen einer Spannung aus der Lösung eine Emulsion wurde. Somit müssen die scheinbare Irreversibilität des Signals und das Signal selbst mit Vorsicht betrachtet werden. Die Signifikanz dieses Signals wird durch Messungen mit NaClO₄ allerdings bestätigt.

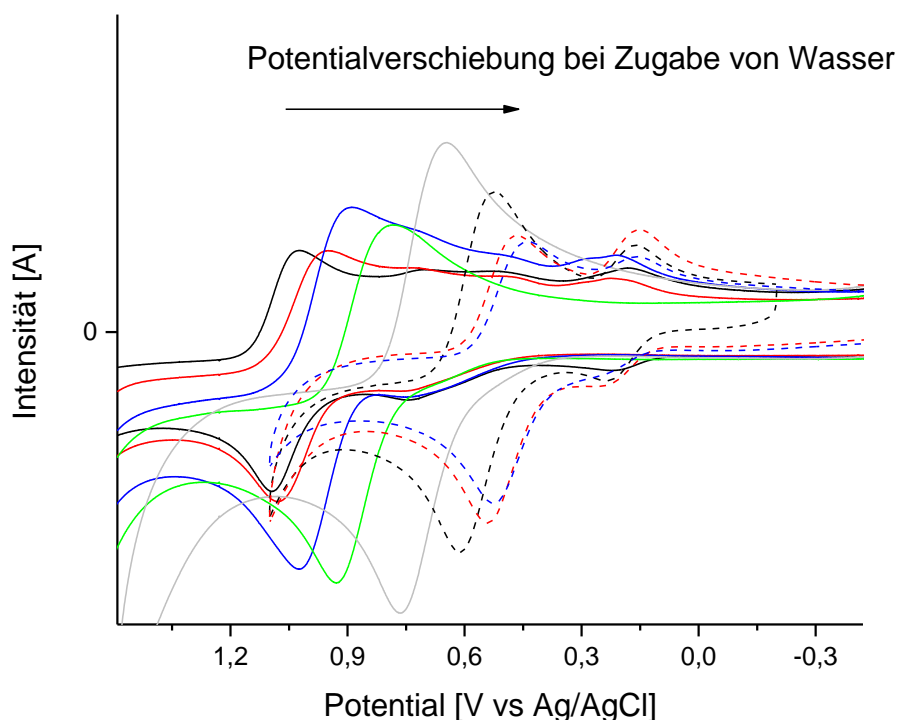


Abbildung 3.5: CV von $[(L^0)Fe(OTf)_2]$ mit 0,1 M $NaClO_4$ in MeCN/ H_2O (von positivem zu negativem Potential: 10 μ l, 50 μ l, 100 μ l, 250 μ l, 1 ml, (gestrichelt) 5 ml, (gestrichelt) 9 ml H_2O in 10 ml MeCN/ H_2O -Lösung, (gestrichelt) reines H_2O). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s. Alle genauen Potentiale werden in Tabelle S2 (Anhang) wiedergegeben.

Das Redoxprofil des Komplexes $[(L^0)Fe(OTf)_2]$ zeigt mit dem Leitsalz $NaClO_4$ ein ähnliches Bild, wie das mit TBAP. Das positivste dominante Signal mit 10 μ l Wasser bei 1,06 V (1,03 V^{SCE}) erfährt eine kathodische Verschiebung nach 0,48 V (0,45 V^{SCE}) in reinem Wasser. Die Spektren in blau und grün (Abbildung 3.5) zeigen die Menge Wasser an, bei der der Spektrenverlauf mit nicht näher definierbaren Potentialen (100 μ l Wasser in 10 ml MeCN/ H_2O -Lösung) in ein reversibles Spektrum übergeht (250 μ l Wasser in 10 ml MeCN/ H_2O -Lösung). Die Spezies, aus denen diese Signale resultieren, müssen demnach eine so geringe Konzentration aufweisen, dass sie nicht mehr detektiert werden.

Aus dem Vergleich der Spektren mit TBAP (Abbildung 3.4) und $NaClO_4$ (Abbildung 3.5) lässt sich schließen, dass das Kation des Leitsalzes bei sonst gleichbleibenden Bedingungen einen erheblichen Unterschied in der Signalform der Redoxprozesse von $[(L^0)Fe(OTf)_2]$ hervorruft. Trotz gleicher Konzentrationen der Leitsalzkationen werden unterschiedliche Aktivitäten erwartet.^[115] Der Unterschied in der Aktivität sollte allerdings zu keinem signifikanten Unterschied im Redoxverhalten der untersuchten Spezies in den Leitsalzlösungen führen.

In der Bispidin-Eisen-Chemie ist bekannt, dass Bispidine in der Lage sind, Alkalimetallionen wie Natrium^[116] und Lithium^[117] zu komplexieren. In Bezug auf Ligation ist Acetonitril im Vergleich zu Wasser ein weniger polares und weiches Solvensmolekül, was dazu führt, dass das Natrium-Kation weniger stark solvatisiert ist und dadurch leichter durch einen freien Bispidinliganden koordiniert werden kann. Eine derartige Koordination könnte einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen dem Bispidin-Eisenkomplex mit definierter Struktur und freiem Eisen, bzw. Eisen, welches von anderen Ligandenfragmenten (wie z.B. Ester, Ketogruppe), Acetonitril oder Wassermolekülen koordiniert wird, haben. Das könnte dazu führen, dass das freigesetzte Eisen zu weiteren Potentialen im CV führt. Abbildung 3.6 zeigt, welchen Einfluss die Zugabe von 1,9 Äquivalenten $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ auf das Redoxverhalten von $[(\text{L}^0)\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ hat.

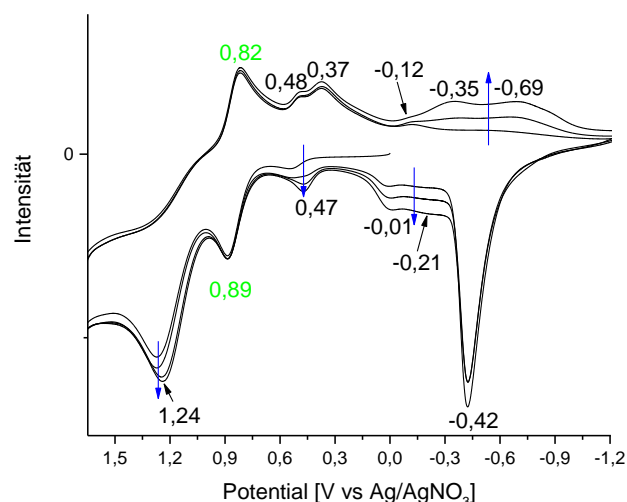


Abbildung 3.6: CV von $[(\text{L}^0)\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und 1,9 eq $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ mit 0,1 M TBAP in MeCN mit 10 μl H_2O in 10 ml MeCN/ H_2O -Lösung. Messbedingungen: Ag/AgNO₃ (0,01 M AgNO₃ in MeCN) als Referenzelektrode, 100 mV/s.

Das um etwa 20 mV positivere Potential des Komplexes $[(\text{L}^0)\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ in Abbildung 3.6 (grün) im Vergleich zum Potential dieses Komplexes ohne Zugabe von Eisen(II)triflat (Abbildung 3.3) lässt sich durch die generelle Abhängigkeit des Redoxpotentials bei veränderten Lösungsmittelbedingungen erklären. Hieraus könnte geschlussfolgert werden, dass wenn eine gewisse Menge Wasser im Lösungsmittel vorhanden ist, das Natrium des Leitsalzes stark genug solvatisiert wird, sodass die Stabilität des Bispidin-Natriumkomplexes nicht ausreicht, um Einfluss auf die Konzentration des freien Eisens aus dem Bispidin-Eisenkomplex zu nehmen und im CV zu weiteren Potentialübergängen zu führen. Es erscheint allerdings ungewöhnlich, dass Natrium (trotz des 100-fachen Überschusses in

elektrochemischen Messungen) in Konkurrenz mit Eisen tritt. Es sind bisher weder Bispidin-Natrium Komplexstabilitäten noch Bispidin-Eisen Komplexstabilitäten experimentell bestimmt worden. Eine Abschätzung aus der Publikation mit einem Bispidin-Lithiumkomplex ist ebenfalls schwierig, da das Ligandensystem nicht das gleiche ist, wie in dieser Arbeit.^[117] Dem dort aufgeführten Lithiumkomplex mit hexadentatem Bispidinligand wird eine Stabilitätskonstante von 3,7 zugeordnet. Den Nickel(II)- und Cobalt(II)komplexen mit demselben Ligand werden Stabilitätskonstanten von 5,02 bzw. 7,3 zugeordnet. Diese Werte lassen zumindest die Möglichkeit offen, dass auch Natrium mit Bispidinliganden einen Komplex von signifikanter Stabilität bilden kann.

Die zwei deutlichen Elektronenübergänge in reinem Wasser **P** und **N** könnten unterschiedlichen Prozessen $\mathbf{P}_{1,2,\dots,i}$ und $\mathbf{N}_{1,2,\dots,i}$ zugeordnet werden. Die Möglichkeit, dass ein Potential dem Bispidin-Eisen^{II/III} Redoxpaar mit koordiniertem Acetonitril \mathbf{P}_1 und das zweite Potential einem Bispidin-Eisen^{II/III} Redoxpaar mit koordiniertem Wasser \mathbf{N}_1 entspricht, welche beide nebeneinander in der Lösung vorliegen können, wird durch den Einsatz der Grundsubstanz ohne koordiniertem Acetonitril in reinem Wasser ausgeschlossen. Da das zweite Potential **N** erst bei einer bestimmten Konzentration Wasser im Leitsalzlösungsmittel mit deutlichen Intensitäten erkennbar wird, könnte ein Gleichgewicht zwischen der Keton- \mathbf{P}_2 und der Hydratform \mathbf{N}_2 an \mathbf{C}^9 des Liganden zu unterschiedlichen Potentialen führen. Dieses Argument wird durch die elektrochemische Charakterisierung des Bispidin-Eisenkomplexes mit der zum Alkohol reduzierten Ketofunktion $[(\mathbf{L}^{\text{O}}\text{-ol})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ entkräftet (Abbildung 3.7).

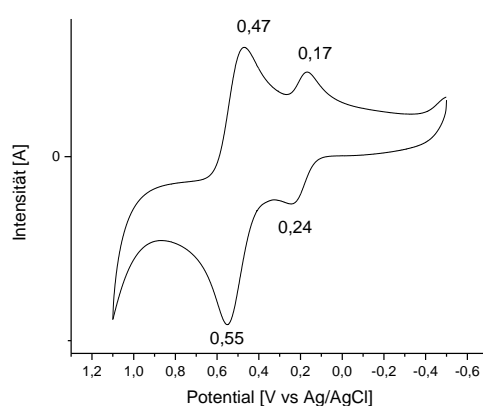


Abbildung 3.7: CV von $[(\mathbf{L}^{\text{O}}\text{-ol})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ mit 0,1 M NaClO_4 (aq). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s.

Das Redoxverhalten von $[(\mathbf{L}^{\text{O}}\text{-ol})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ wird in reinem Wasser ebenfalls durch zwei Potentiale definiert. Das intensive positivere Signal bei dem Wert von 0,51 V (0,48 V^{SCE}) im

Vergleich zu 0,48 V (0,45 V^{SCE}) des stärker elektronenziehenden Ketons in Position C⁹ im Komplex [(L⁰)Fe(OTf)₂] (s. Kapitel 2.1) wird unterschiedlichen Komplexstabilitäten der beteiligten Spezies in unterschiedlichen Lösungsmitteln zugeordnet.^[118]

Auffallend bei den Intensitäten dieser zwei Redoxprozesse ist die Abhängigkeit von dem Potential, bei dem die elektrochemische Messung gestartet wurde, sowie die Zeitdauer dieses angelegten Startpotentials, in der sich die elektrochemische Doppelschicht ausbildet.

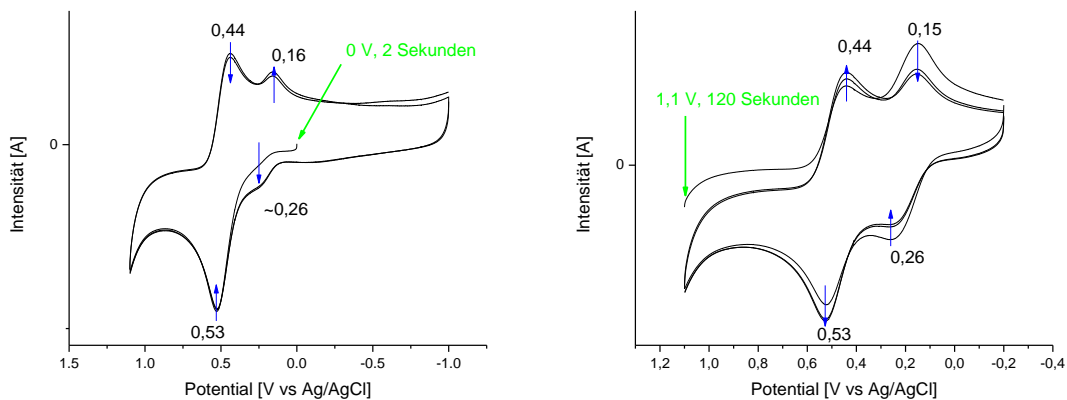


Abbildung 3.8: CV von [(L⁰)Fe(OTf)₂] mit 0,1 M NaClO₄ (aq). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s. links: Startpotential 0 V, gehalten für 2 Sekunden; rechts: Startpotential 1,1 V, gehalten für 120 Sekunden.

Abbildung 3.8 (links) zeigt bei einem Startpotential von 0 V (-0,04 V^{SCE}) im ersten anodischen Scan einen geringen Anteil der Spezies N bei E_{pa} = 0,26 (0,23 V^{SCE}). Der kathodische Scan der Messung zeigt zwei Potentiale bei E_{pc} = 0,44 V (0,41 V^{SCE}) und 0,16 V (0,13 V^{SCE}), die in den nachfolgenden Potentialdurchläufen annähernd die gleiche Intensität zeigen. Das reversible korrespondierende anodische Signal zum Potential bei 0,16 V (0,13 V^{SCE}) bei ~0,26 V (0,23 V^{SCE}) wird im zweiten anodischen Durchlauf aufgrund höherer Konzentration der beteiligten Spezies deutlicher. Bei einem Startpotential von 1,1 V (1,06 V^{SCE}) (Abbildung 3.8 rechts), welches für 120 Sekunden vor der Messung gehalten wird, zeigt der erste kathodische Scan sowohl ein deutliches Signal bei 0,44 V (0,41 V^{SCE}), als auch ein intensives Signal bei 0,15 V (0,12 V^{SCE}), wobei die 10 mV Unterschied zum Signal in Abbildung 3.8 links durch Mess- und Rundungsfehler erklärt werden können. Durch das hohe Potential konnte N angereichert werden, was dazu führt, dass diese Spezies des anodischen Durchlaufs zu einem im Vergleich klaren Signal im kathodischen Durchlauf führt. Geht man davon aus, dass es sich hierbei um Fe^{II/III} Prozesse handelt, so wird das negativere Potential einem Fe^{II/III}-Paar zugeordnet, das durch eine höhere negative Ladungsdichte am Metallzentrum leichter zu Fe^{III} oxidiert werden kann, da dieses durch die Elektronendichte

stabilisiert wird. Das positivere Potential hingegen wird einer Spezies mit geringerer negativer Ladungsdichte zugeordnet. Trotz der Möglichkeit von schwach koordinierenden negativ geladenen Liganden die vakante(n) Stelle(n) von Bispidin-Eisenkomplexen zu besetzen (s. Kristallstrukturbeispiel in Abbildung 2.1), wird die Wahrscheinlichkeit eines in wässriger Lösung stabilen Perchloratokomplexes N_3 neben dem Komplex mit koordiniertem Wasser P_3 vernachlässigt und das Augenmerk auf ein wahrscheinlicheres pH-abhängiges Gleichgewicht einer Hydroxido- N_4 und einer Aqua Spezies P_4 gerichtet.

Um keine weiteren ionischen Spezies in die Reaktionslösung einzubringen, wurden die pH-abhängigen Reaktionen mit $HClO_4$ bzw. $NaOH$ vermessen. Hierfür wurden pH-Maßlösungen verwendet, die mit $NaClO_4$ als Leitsalz (0,1 M) versetzt wurden.

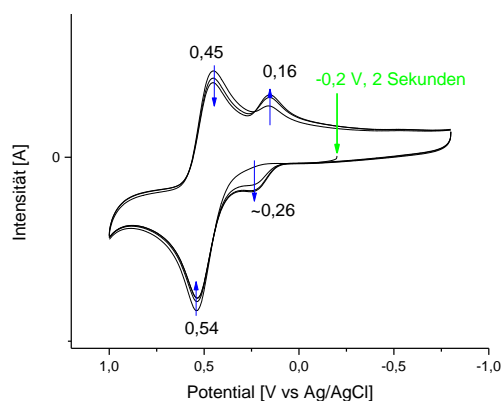


Abbildung 3.9: CV von $[L^0]Fe(OTf)$ mit 0,1 M $NaClO_4$ (aq) bei pH 5. Messbedingungen: $Ag/AgCl$ (3 M $NaCl$) als Referenzelektrode, 100 mV/s. Startpotential -0,2 V, gehalten für 2 Sekunden.

Das Intensitätsprofil der Redoxreaktionen in Abbildung 3.9 bei pH 5 gleicht prinzipiell dem Profil in Abbildung 3.8 links bei pH 7 mit dem Unterschied, dass bei pH 5 ein stärkerer Einfluss auf die Verteilung der jeweiligen Konzentrationen durch das Anlegen eines Potentials genommen werden kann, was an den stärkeren Rückgängen bzw. Zunahmen der Ströme bei den jeweiligen Potentialen zu erkennen ist. Führt man die Reaktion bei pH 4 unter sonst gleichbleibenden Bedingungen durch, so erkennt man lediglich den Redoxprozess P bei $E_{1/2} = 0,50$ V ($0,47$ V^{SCE}) (Abbildung 3.10 links). Wie oben bereits erwähnt, kann durch längeres Anlegen eines hohen Potentials das Gleichgewicht gestört werden und eine dem pH-Wert entgegengesetzte Wirkung erzielt werden, also die Spezies N vor der Messung angereichert werden, was durch Abbildung 3.10 (rechts) gezeigt wird.

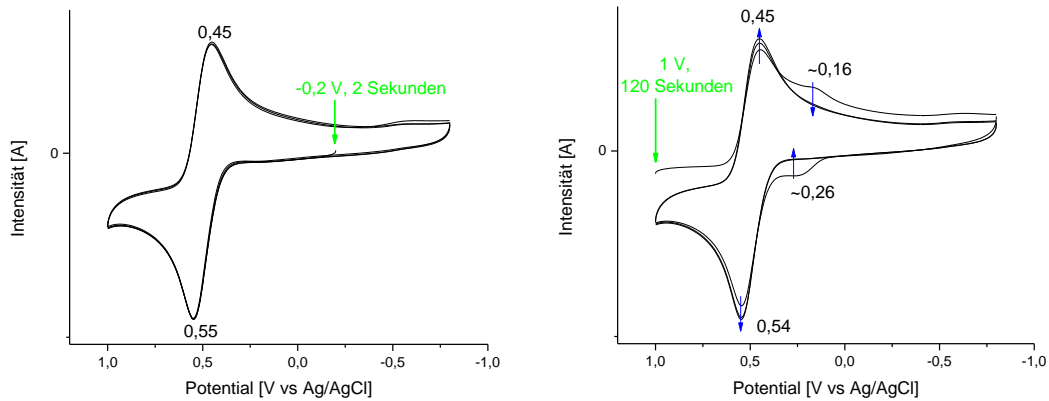


Abbildung 3.10: CV von $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit $0,1$ M $NaClO_4$ (aq) bei pH 4. Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s. links: Startpotential $-0,2$ V, gehalten für 2 Sekunden; rechts: Startpotential 1 V, gehalten für 120 Sekunden.

Die elektrochemisch erzwungene Verschiebung des Gleichgewichtes in Abbildung 3.10 (rechts) durch Anlegen eines hohen Potentials führt dazu, dass im ersten kathodischen und korrespondierendem anodischen Scan N zu einem deutlich sichtbaren Signal führt, das bei den darauffolgenden Potentialdurchgängen nicht mehr auftritt. Somit konnte gezeigt werden, dass nicht nur durch Veränderung des Potentials ein Einfluss auf die Spezies und deren Intensitäten im CV genommen werden kann, sondern auch, dass durch Zugabe von Protonen das negativere Redoxpotential N der Gleichgewichtsreaktion komplett unterdrückt werden kann. Dass diese Tatsache in analoger Weise auch bei Zugabe von Hydroxid Ionen zur Unterdrückung des positiveren Redoxpotentials P führt, wird durch die nachfolgende Abbildung und Erläuterung gezeigt.

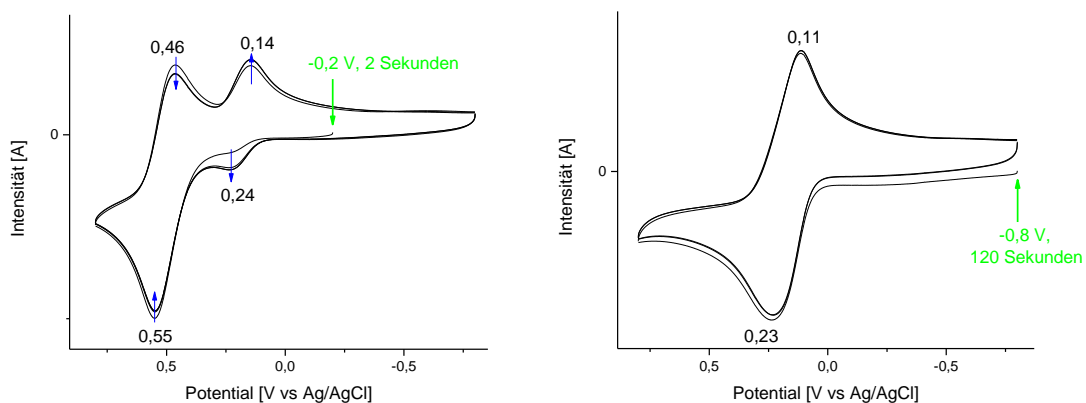
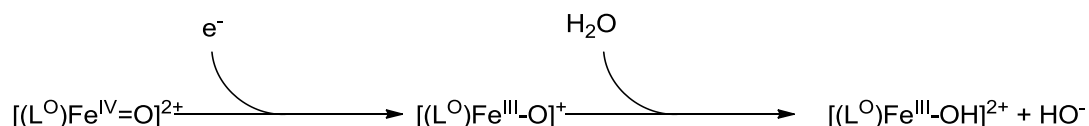


Abbildung 3.11: CV von $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit $0,1$ M $NaClO_4$ (aq). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s. links: pH 10, Startpotential $-0,2$ V, gehalten für 2 Sekunden; rechts: pH 11, Startpotential $-0,8$ V, gehalten für 120 Sekunden.

Bei steigendem pH Wert lässt sich die Intensität von **N** erhöhen. In den qualitativen Versuchen in Abbildung 3.11 (rechts) führt ein pH Wert von 11 zum kompletten Unterdrücken von **P**. Selbst der Versuch zur erzwungenen elektrochemischen Gleichgewichtsverschiebung in Richtung **P** durch Anlegen eines stark negativen Potentials führt nicht zur Generierung von **P** in signifikanter Menge.

Die gezeigten Experimente deuten stark auf die eingangs vermuteten Bispidin-Eisen Spezies mit koordiniertem Wasser (**P**), welche durch Zugabe von Protonen in höheren Konzentrationen vorliegt und koordiniertem Hydroxid (**N**), welche bei hohen pH-Werten das Voltammogram dominiert. Zieht man das CV der Abbildung 3.2 zu einem Vergleich hinzu, fällt auf, dass das Potential der Lösung mit hochvalenter $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies von 0,16 V (0,13 V^{SCE}) dem Potentialverlauf der Abbildung 3.11 (**N**) mit 0,17 V (0,14 V^{SCE}) äußerst stark ähnelt. Da eine Reaktion der hochvalenten Spezies gemäß Schema 3.1 durchaus denkbar ist, muss geschlussfolgert werden, dass das Potential der erhaltenen Messung in Abbildung 3.2 nicht das Potential des zu Beginn eingesetzten Komplexes und dessen reduziertem Partner darstellt, sondern die abreagierte Spezies einer Folgereaktion des hochvalenten Bispidin- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ charakterisiert, nämlich das Potential des Bispidin- $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-OH}$ -Paares. Die Redoxpotentiale von Bispidin- $\text{Fe}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ Spezies sind demnach mit der Methode der Cyclovoltammetrie nicht zugänglich.



Schema 3.1: Möglicher Reaktionsverlauf von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies bei elektrochemischer Analyse.

Die Potentiale die in reinem Wasser somit eindeutig beschrieben werden können sind **P**: $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-OH}_2]^{2+/3+}$ mit $E_{1/2} = 0,48 \text{ V}$ (0,45 V^{SCE}), sowie **N**: $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-OH}]^{+/2+}$ mit $E_{1/2} = 0,21 \text{ V}$ (0,18 V^{SCE}).

Weiterhin können grobe Abschätzungen der pK_S -Werte der beteiligten Spezies gemacht werden. Die Fehler, die beim folgenden Gedankengang gemacht werden, liegen darin, dass keine pH-Pufferlösungen verwendet wurden und darin, dass die Diffusionskonstanten der beteiligten Spezies nicht bekannt sind. Die Diffusionskonstanten werden benötigt, um die Ströme (Peakintensitäten) mit den übertragenen Elektronen (d.h. Konzentration der Spezies) zu korrelieren. Die grobe Abschätzung beruht daher auf der Annahme von konstantbleibendem pH-Wert, identischen Diffusionskonstanten und quantitativer Ausbeute

der zu untersuchenden redoxaktiven Spezies bei (längerem) Anlegen eines bestimmten Startpotentials. Bei identischen Diffusionskonstanten kann aus den Peakintensitäten der Cyclovoltammogramme geschlossen werden, dass die beteiligten Säuren $[(L^O)Fe^{II/III}-OH_2]^{2+/3+}$ eine relativ hohe Dissoziationskonstante in Richtung $[(L^O)Fe^{II/III}-OH]^{+/2+} + H^+$ aufweisen. Daher wird zur Berechnung des pK_S -Wertes die Handerson-Hasselbalch-Gleichung herangezogen.

Geht man laut Handerson-Hasselbalch von $pK_S = pH + \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$ aus, so kann bei gleicher Intensität der Peakpotentiale **P** $[(L^O)Fe^{II/III}-OH_2]^{2+/3+}$ und **N** $[(L^O)Fe^{II/III}-OH]^{+/2+}$ bei einem gegebenen pH-Wert der Lösung, der pK_S gleich dem pH-Wert gesetzt werden, sofern man weiß, von welchem Oxidationszustand der Komplexe ausgehend die Messung durchgeführt wurde. Die allgemeine Beziehung wird daher umgeformt in $pK_S = pH + \lg \frac{[P]}{[N]}$.

Abbildung 3.11 zeigt bei pH 10 und dem Startpotential, bei dem Fe^{II} als vorherrschende Spezies erwartet wird, ein $\frac{[P]}{[N]}$ -Intensitätsverhältnis von > 1 und bei pH 11 ein $\frac{[P]}{[N]}$ -Intensitätsverhältnis, das gegen Null geht. Somit wird der pK_S von $[(L^O)Fe^{II}(H_2O/OH^-)]$ auf $10 < pK_S \ll 11$ geschätzt. Dementsprechend wird aus Abbildung 3.8 rechts der pK_S von $[(L^O)Fe^{III}(H_2O/OH^-)]$ auf etwas größer als 7 geschätzt.

Der pK_S des Strukturisomeren Komplexes $[(L^U)Fe^{II}(H_2O/OH^-)]$ wurde bisher auf 7,6 bestimmt.^[78] Im Vergleich sind die hier geschätzten pK_S von $[(L^O)Fe^{II}(H_2O/OH^-)]$ mit $10 < pK_S \ll 11$ und $[(L^O)Fe^{III}(H_2O/OH^-)]$ mit größer als 7 relativ hoch. Zu hoch bestimmte pK_S -Werte deuten darauf, dass die jeweiligen Potentiale P, also die Konzentrationen der jeweiligen Aqua koordinierten Spezies zu hoch erscheinen. Da die pK_S -Werte sowohl im sauren- als auch im basischen Milieu jeweils zu hoch sind, wird durch Nutzen von Pufferlösungen kein erheblicher Unterschied bei der Bestimmung der pK_S -Werte erwartet. Ein weiterer Punkt könnten die Stabilitäten der beteiligten Spezies bei den jeweils angelegten Potentialen sein. In diesem Fall dürfte nicht vom quantitativen Vorliegen einer bestimmten Spezies ausgegangen werden, da diese im Verlauf des Experiments unbemerkt weiterreagiert. Um das zu bestätigen oder auszuschließen, müsste das $\frac{[P]}{[N]}$ -Intensitätsverhältnis bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten bestimmt werden und gegen unendliche Geschwindigkeit extrapoliert werden. Es bleibt allerdings offen, ob allein hieraus ein pK_S -Unterschied von 3-4 Einheiten erklärt werden kann. Da jeweils die Konzentrationen der Fe^{II} und Fe^{III} Aqua koordinierten Spezies zu hoch erscheinen, könnte auch die Dissoziation in die

Hydroxido Spezies und ein Proton kinetisch gehemmt sein. Eine an der Elektrode adsorbierte Aqua Spezies oder eine Aqua Spezies, welche sich in der elektrochemisch geladenen Doppelschicht befindet, unterliegt anderen Wechselwirkung als eine Aqua Spezies, die (ideal) solvatisiert ist, was zu erheblichen Unterschieden in den Intensitäten der beteiligten Spezies führen kann.

Bisher wurde der Einfluss des (i) Leitsalzkations, (ii) Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches, (iii) pH Wertes von wässrigen Lösungen, (iv) Startpunkts der Messung sowie (v) Dauer des angelegten Potentials diskutiert, bzw. angesprochen. Der Einfluss des Anions in Acetonitril und in wässriger Lösung, sowie ein potentieller Unterschied zwischen der Keto- und der Hydratform von Bispidin-Eisenkomplexen blieb bisher unbeachtet und wird daher im folgenden Abschnitt näher erleutert.

3.3 Einfluss des Anions auf das Fe^{II/III}-Potential

Für diese Messreihe wurden die Leitsalze tetra-*n*-Butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) als Vertreter von nichtkoordinierenden Anionen und tetra-*n*-Butylammoniumchlorid (TBAC) für Messungen in Acetonitril, sowie Natriumperchlorat (nichtkoordinierend) und Natriumchlorid (koordinierend) in Wasser eingesetzt.

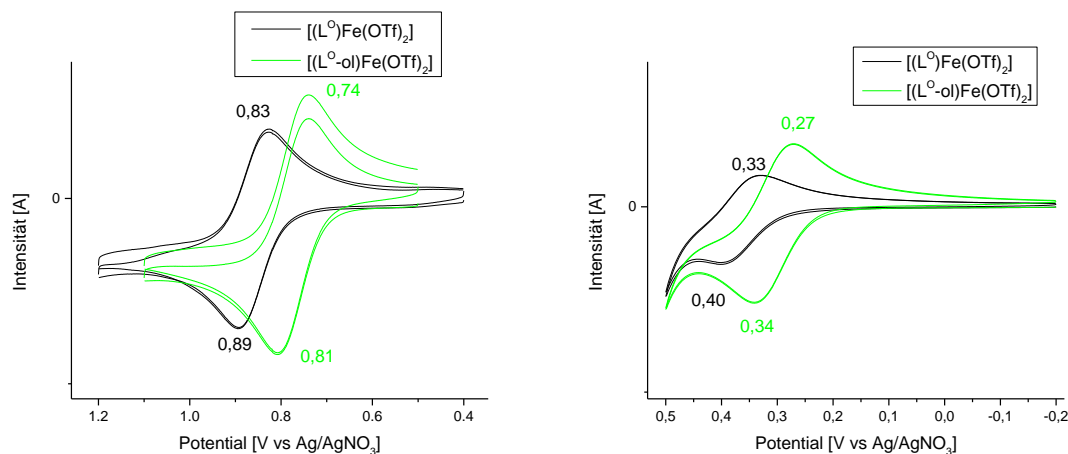


Abbildung 3.12: CV von $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ (schwarz) und $[(L^O-ol)Fe(OTf)_2]$ (grün) mit 0,1 M TBAHFP in MeCN (links) und 0,1 M TBAC in MeCN (rechts). Messbedingungen: Ag/AgNO₃ (0,01 M AgNO₃) in MeCN als Referenzelektrode, 100 mV/s.

Das nichtkoordinierende Anion Hexafluorophosphat führt zu stark positiven Fe^{II/III} Redoxpotentialen von 0,86 V (1,16 V^{SCE}) für $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ und 0,78 V (1,08 V^{SCE}) für $[(L^O-ol)Fe(OTf)_2]$ (vgl. Abbildung 3.3 mit ClO₄⁻). Diese hohen Potentiale sind für Bispidin-Eisen Komplexe, die nicht durch Gegenionen koordiniert werden, wie auch oben gezeigt, nicht unüblich. Der Unterschied in den Abbildungen 3.3 und 3.12 für den Komplex $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ von etwa 20 mV wird auf das eingesetzte Leitsalz zurückgeführt. Das höhere Potential des Keton wird durch den größeren elektronenziehenden Effekt der funktionellen Gruppe im Vergleich zum Alkohol erwartet. Wird das Hexafluorophosphat durch Chlorid ersetzt, erkennt man eine deutliche kathodische Verschiebung des beobachteten Redoxprozesses hin zu 0,37 V (0,67 V^{SCE}) für das Keton, sowie 0,31 V (0,61 V^{SCE}) für den Alkohol, was auf die Koordination von Chlorid an das Metallzentrum zurückgeführt wird. Führt man diese Messung unter wässrigen Bedingungen mit Natriumperchlorat und Natriumchlorid als Leitsalze durch, so verhalten sich die Komplexe anders als im Lösungsmittel Acetonitril in Abbildung 3.12.

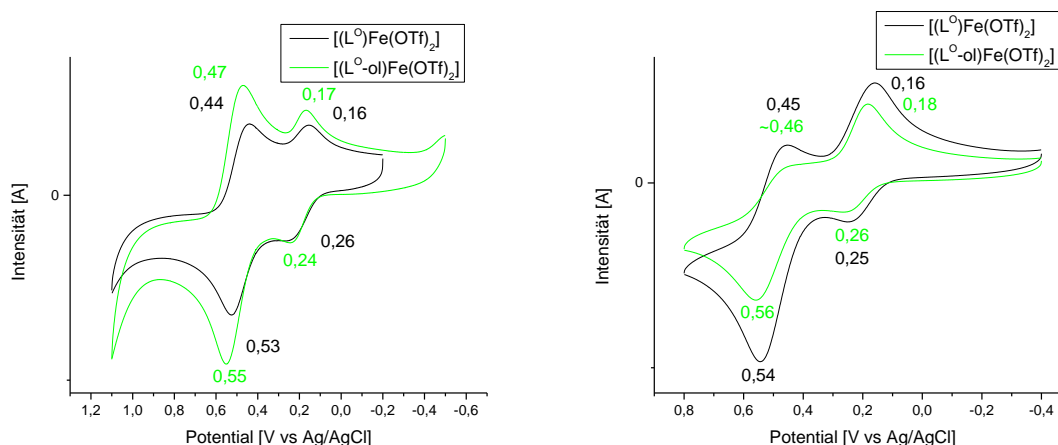


Abbildung 3.13: CV von $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ (schwarz) und $[(L^{O-ol})Fe(OTf)_2]$ (grün) mit 0,1 M NaClO₄ in H₂O (links) und 0,1 M NaCl in H₂O (rechts). Messbedingungen: Ag/AgCl (3 M NaCl) als Referenzelektrode, 100 mV/s.

Sieht man über die Tatsache hinweg, dass die Intensitäten der jeweiligen Redoxprozesse aufgrund von Konzentrationsunterschieden der Analyte, sowie Startpotential und dessen Zeitspanne für die in Abbildung 3.13 gezeigten Potentialverläufe nicht exakt gleich sind, fällt auf, dass die Positionen der Potentiale selbst praktisch identisch sind. Die zwei gemessenen Potentiale werden sinngemäß der Aqua- und der Hydroxido Spezies zugeordnet. Aus der Gegenüberstellung der Faktoren Solvation des Chloridions, sowie den Stabilitäten von Fe-Cl, Fe-OH, Fe-OH₂ in Acetonitril und Wasser, lässt sich daher schließen, dass in Acetonitril Chlorid koordiniert vorliegt, wohingegen in Wasser bevorzugt Aqua- und Hydroxido Spezies vorliegen und das Chlorid gemäß der durchgeführten CV-Experimente solvatisiert bleibt.

3.4 Einfluss des Keto-Hydrat Gleichgewichts auf das Potential

Das sp²-hybridisierte Carbonyl-Kohlenstoffatom C⁹ sollte bei Bildung eines Hydrates oder bei der Reduktion zum Alkohol als sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom eine Veränderung im Bispidinrückgrat induzieren. Diese Hydratisierung wird in der Regel bei Carbonylen mit stark elektrophilem Charakter beobachtet, ist jedoch auch für geladene Spezies, wie Bispidinkomplexe mit Fe^{II}, wie in Abbildung 3.15 mit der Kristallstruktur des $[(L^O)Fe-Cl]^+$ gezeigt, oder allgemein mit Übergangsmetallen der ersten Reihe nicht unüblich.^{[107],[17]} Wenn diese Änderungen zu signifikanten Unterschieden in den Bindungslängen der koordinierenden

Liganden oder Ligandfragmenten zum Eisen führen, was direkte Auswirkung auf die Ligandenfeldaufspaltung und damit der energetischen Lage des HOMOs hat, dann sollte für einen Eisen(II)komplex im $S = 2$ Spinzustand bei näher am Eisen positionierten, exakt gleichen Ligandfragmenten die Ligandenfeldaufspaltung größer werden und das Potential sinken, da das Elektron leichter entfernt werden kann (Abbildung 3.14, 2_a), andernfalls steigen (Abbildung 3.14, 2_b) im Vergleich zum Referenzsystem (Abbildung 3.14, 1). Die energetische Lage der weiteren Orbitale verändert sich zwar auch, soll allerdings bei der vereinfachten Überlegung zur Ionisation vernachlässigt werden.

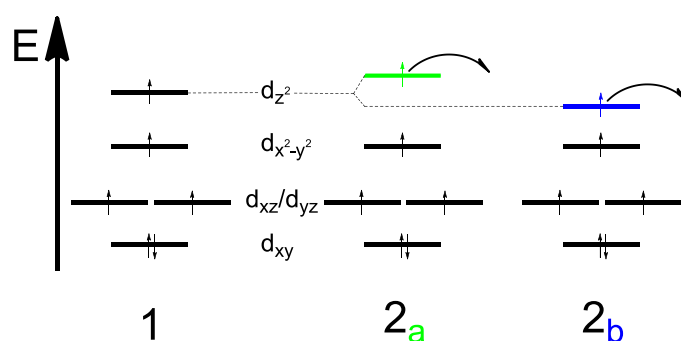


Abbildung 3.14: Vereinfachtes Ligandenfeldmodell zur Verdeutlichung des Fe^{III} Redoxpotentials.

Da die Spezies, die für diesen Vergleich gegenübergestellt werden, nicht alle greifbar sind, werden Strukturen aus DFT-Berechnungen herangezogen. Die berechneten Strukturen eines Eisen(II)komplexes mit koordiniertem Chlorid und pentadentatem Liganden L^{O} werden im Vergleich zur kristallisierten Spezies in Abbildung 3.15 gezeigt.

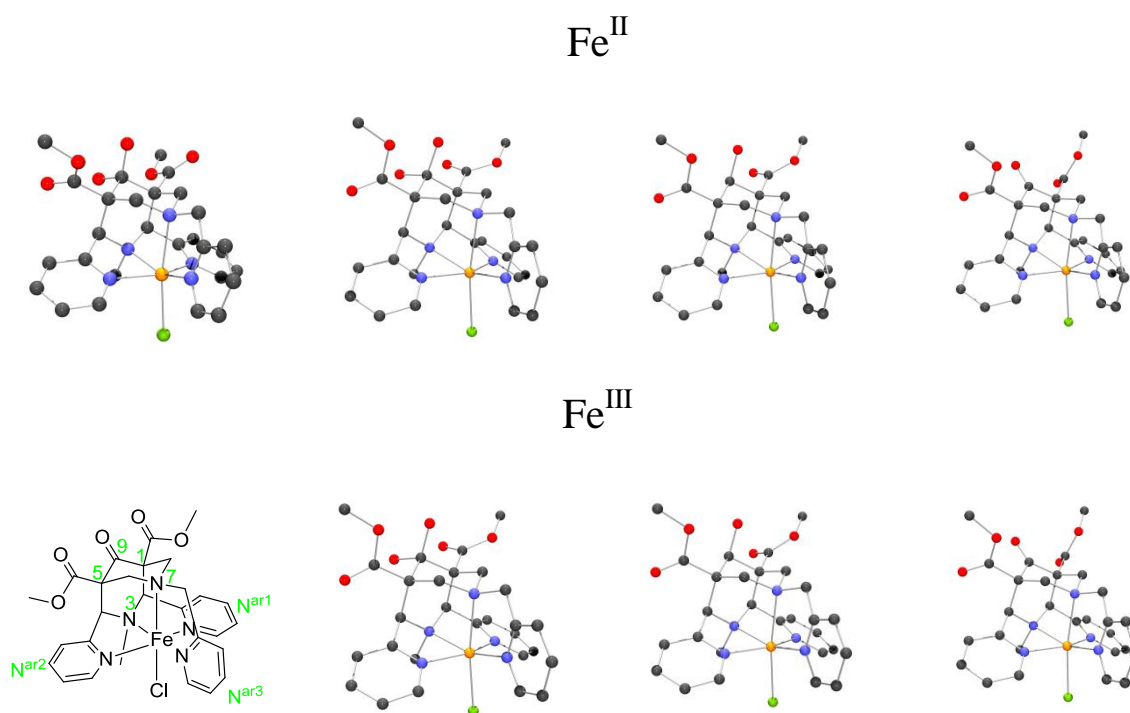


Abbildung 3.15: (von links nach rechts) obere Zeile: Kristallstruktur von $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}]^+$ als Hydrat,^[107] die mit Jaguar^[119] (B3LYP/LACVP) berechnete Struktur des Hydrats, die berechnete Struktur des Alkohols an der Position C⁹ und die berechnete Struktur des hypothetischen Ketons. Untere Zeile: Bezeichnungsschema der Bispidinstruktur, berechnete Strukturen des $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cl}]^{2+}$ als Hydrat, des Alkohols und des Ketons. Wasserstoffatome nicht abgebildet, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Chlor grün, Eisen orange.

Tabelle 3.1: Strukturparameter der in Abbildung 3.15 gezeigten Komplexe $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{Cl}]^{+/2+}$, Abstände in [Å], Winkel in [°].

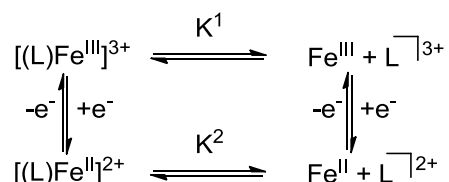
Abstand/ Winkel	Hydrat (X-Ray) Fe^{II}	Hydrat berechnet Fe^{II}	Alkohol berechnet Fe^{II}	Keton berechnet Fe^{II}	Hydrat berechnet Fe^{III}	Alkohol berechnet Fe^{III}	Keton berechnet Fe^{III}
Fe-N ³	2,194	2,244	2,244	2,248	2,203	2,207	2,209
Fe-N ⁷	2,362	2,399	2,400	2,420	2,330	2,328	2,347
Fe-N ^{ar1}	2,143	2,222	2,213	2,193	2,144	2,140	2,128
Fe-N ^{ar2}	2,182	2,229	2,239	2,235	2,140	2,150	2,153
Fe-N ^{ar3}	2,134	2,202	2,199	2,198	2,143	2,140	2,142
Fe-Cl	2,417	2,399	2,400	2,397	2,324	2,324	2,318
N ³ -N ⁷	2,879	2,974	2,972	2,972	2,964	2,963	2,963
N ^{ar1} -N ^{ar2}	4,195	4,312	4,310	4,291	4,164	4,162	4,159
$\sphericalangle(\text{C}^1\text{-C}^9\text{-C}^5)$	105,85	108,29	107,98	111,78	108,38	108,08	111,71

Die größeren Bindungsabstände zwischen den berechneten Daten und den röntgenstrukturanalytischen Daten der Fe^{II} Strukturen sind auf die Wahl der

Berechnungsmethode zurückzuführen. Da nur qualitativ verwertbare Daten zum Vergleich der Strukturen untereinander nötig sind, konnte auf das Einbeziehen eines Lösungsmittelleffekts verzichtet werden und daher wurden alle Komplexe in der Gasphase berechnet. Die kürzeren Bindungsabstände der berechneten Fe-Cl Gruppierung widersprechenden zwar dem Sachverhalt, dass die Kristallstruktur im Allgemeinen kürzere Bindungsabstände aufweist, dieser formale Widerspruch entsteht aber aufgrund einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem koordinierenden Chlorid und Wasser im Kristall, was zur Folge hat, dass die Fe-Cl-Bindung elongiert wird.

Beobachtet man nun die Bindungen zwischen den berechneten Strukturen der in Lösung vermuteten Hydrat-Form und der Alkohol-Form, fällt auf, dass unter den fast identischen Metall-Ligand-Bindungen der auffallendste Bindungsabstandsunterschied durch eine um 0,01 Å versetzte Position des Eisens auf der N^{ar2} -Fe- N^{ar1} Achse in Richtung N^{ar1} im Alkohol hervorgerufen wird. Vergleicht man die berechneten Hydrat- und Alkohol-Formen mit der berechneten Keto-Form, lässt sich auch hier erkennen, dass die Strukturparameter um das Eisenzentrum herum annähernd gleich sind. Differenzen, die etwas auffälliger sind, findet man in der verlängerten Bindung von 0,02 Å zwischen Fe und dem tertiären Amin N^7 und einer verkürzten Bindung um ebenfalls 0,02 Å zwischen Fe und dem Pyridin-Stickstoff N^{ar1} . Mit der kürzeren Fe- N^7 Bindung im Alkohol im Vergleich zur berechneten Keto-Form könnte man das niedrige Redoxpotential des Alkohols aus Abbildung 3.12 von 0,31 V (0,61 V^{SCE}) im Vergleich zu 0,37 V (0,67 V^{SCE}) für das Keton mit den erwähnten Mutmaßungen in Einklang bringen, allerdings bleibt die Signifikanz der nur äußerst kleinen Unterschiede in den Bindungsabständen fragwürdig.

Eine stichhaltige Begründung zu den unterschiedlichen Redoxpotentialen dieser potentiellen drei Komplex-Formen kann daher nicht allein auf die strukturellen Merkmale zurückgeführt werden. Neben den oben erwähnten Punkten hat nicht allein die relative energetische Lage der jeweiligen HOMOs, sondern die absolute Lage der Orbitale einen Einfluss auf das Potential und die Reaktivität, zumal aus Abbildung 3.14 bei einer Oxidation zunächst ein $S = 3/2$ System resultiert, von welchem erwartet wird, dass es seinen Spin bei schwachen Liganden in einen $S = 5/2$ Zustand ändert.^[57] Zusätzlich muss der *through space* Einfluss der Carbonylgruppe auf die Elektronendonoreigenschaft des tertiären Stickstoffs^[85] berücksichtigt werden und nicht zuletzt muss auch die Komplexstabilität betrachtet werden. Das Redoxpotential setzt sich zusammen aus dem Elektronentransfer zwischen den Komplexen, sowie dem Elektronentransfer der freien Metallionen (s. Schema 3.2).



Schema 3.2: Einfluss der Stabilitätskonstanten auf Elektronentransfers.

Somit ließe sich das unerwartet hohe Potential des Komplexes $[(L^O\text{-ol})Fe^{II/III}\text{-OH}_2]^{2+/3+}$ in Abbildung 3.7 im Vergleich zu $[(L^O)Fe^{II/III}\text{-OH}_2]^{2+/3+}$ durch die Konzentrationen der einzelnen Spezies, die in die Nernst Gleichung einfließen, erklären.

3.5 Potentiale der Eisenkomplexe mit vierzähligen Bispidinliganden in Wasser

Bispidin-Eisenkomplexsysteme zeigen in cyclovoltammetrischen Messungen nicht immer reversible oder quasireversible Potentiale, denen Oxidationsstufen des Metalls zugeordnet werden können. In einigen Fällen limitiert die Löslichkeit des Komplexes resultierende Stromintensitäten, sodass das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu klein wird und das eigentliche Potential nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Weiterhin können trotz der strukturellen Ähnlichkeit der verschiedenen Bispidinkomplexe Unterschiede im Reaktionsverhalten bei Redoxprozessen an einer Arbeitselektrode auftreten. Durch Veränderung der funktionellen Gruppen am Pyridindonor des Liganden können die jeweiligen Komplexe, die auf der Arbeitselektrode adsorbieren Unterschiede in Faktoren wie z.B. Elektronentransfergeschwindigkeit aufweisen. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, nimmt die Elektronentransfergeschwindigkeit einen wichtigen Einfluss auf die Bestimmung des Redoxpotentials. Die (in dieser Arbeit nicht bestimmten) Diffusionskonstanten der einzelnen involvierten Spezies können ebenfalls einen Einfluss auf die Zugänglichkeit der Redoxpotentiale durch CV-Experimente nehmen. Eine einfache Möglichkeit das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis positiv zu beeinflussen, sind Analysemethoden mit den Pulstechniken *differential pulse voltammetry* (DPV) und *square wave voltammetry* (SWV).

Die Gemeinsamkeiten von DPV, SWV und CV sind, dass Redoxprozesse anhand von Peakpotentialen bestimmt werden können. Die bei diesen Peakpotentialen stattfindenden elektrochemischen Umsetzungen der involvierten Spezies resultiert in einer bestimmten Stromintensität. Der größte Unterschied besteht darin, wie diese Stromintensitäten detektiert werden. In elektrochemischen Messungen setzen sich die Stromintensitäten aus Faktoren wie der Umsetzung von i) Analyten, ii) Verunreinigungen im Lösungsmittel, iii) Elektrodenmaterial, iv) Leitsalz, sowie v) dem Faktor des kapazitiven Stroms zusammen. Intensitätsbeiträge durch (elektrochemisch generierte) Verunreinigungen lassen sich durch gewissenhaftes Arbeiten vermeiden, können allerdings bei sensiblen Analysemethoden nicht immer komplett ausgeschlossen werden. Beiträge durch Elektrodenmaterialien spielen bei den in dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Versuchen mit der relativ inerten *glassy carbon* Elektrode eine untergeordnete Rolle. Ebenfalls eine untergeordnete Rolle spielt das Leitsalz, da in allen Versuchen nicht der elektrochemische Zerfall des Leitsalzes, sondern die Oxidation und Reduktion von im Lösungsmittel vorhandenem Wasser das Potentialfenster begrenzt. Der kapazitive Strom als zuletzt erwähnter Einflussfaktor beschreibt das Aufladen der elektrochemischen Schicht und der Elektrode ähnlich wie bei der Aufladung eines Kondensators. Wird beispielsweise ein negatives Potential angelegt, so sammeln sich Elektronen an der Oberfläche der Arbeitselektrode und ihr angrenzend positiv geladene Spezies der Reaktionslösung, was zu einem detektierbaren Stromfluss führt, ohne dass ein Elektronentransfer auf Spezies der Lösung stattgefunden hat.

Um diesen Einfluss zu eliminieren, wird bei den oben erwähnten Pulstechniken nicht wie im CV ein stetig ansteigendes Potential über die Zeit angelegt, was zu sich ändernden kapazitiven Strömen führt, sondern ein Puls mit bestimmter Spannung. Der kapazitive Strom dieses Pulses nimmt exponentiell ab, wohingegen der Faraday'sche Strom des Redoxprozesses des Analyten für einen diffusionskontrollierten Strom mit $1/t^{1/2}$ (t = Zeit) abnimmt.^[105] Das bedeutet, dass der gemessene Strom je nach Zeitpunkt des Messvorgangs mit dem Puls ein beliebig hohes Verhältnis zwischen Faraday'schem Strom aus der Umsetzung des Analyten und unerwünschtem kapazitiven Strom annehmen kann. Das Ergebnis ist ein deutlich besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis oder anders ausgedrückt: redoxaktive Spezies können bei geringerer Konzentration noch detektiert werden.

Elektrochemische Analyse von Bispidin-Eisenkomplexen

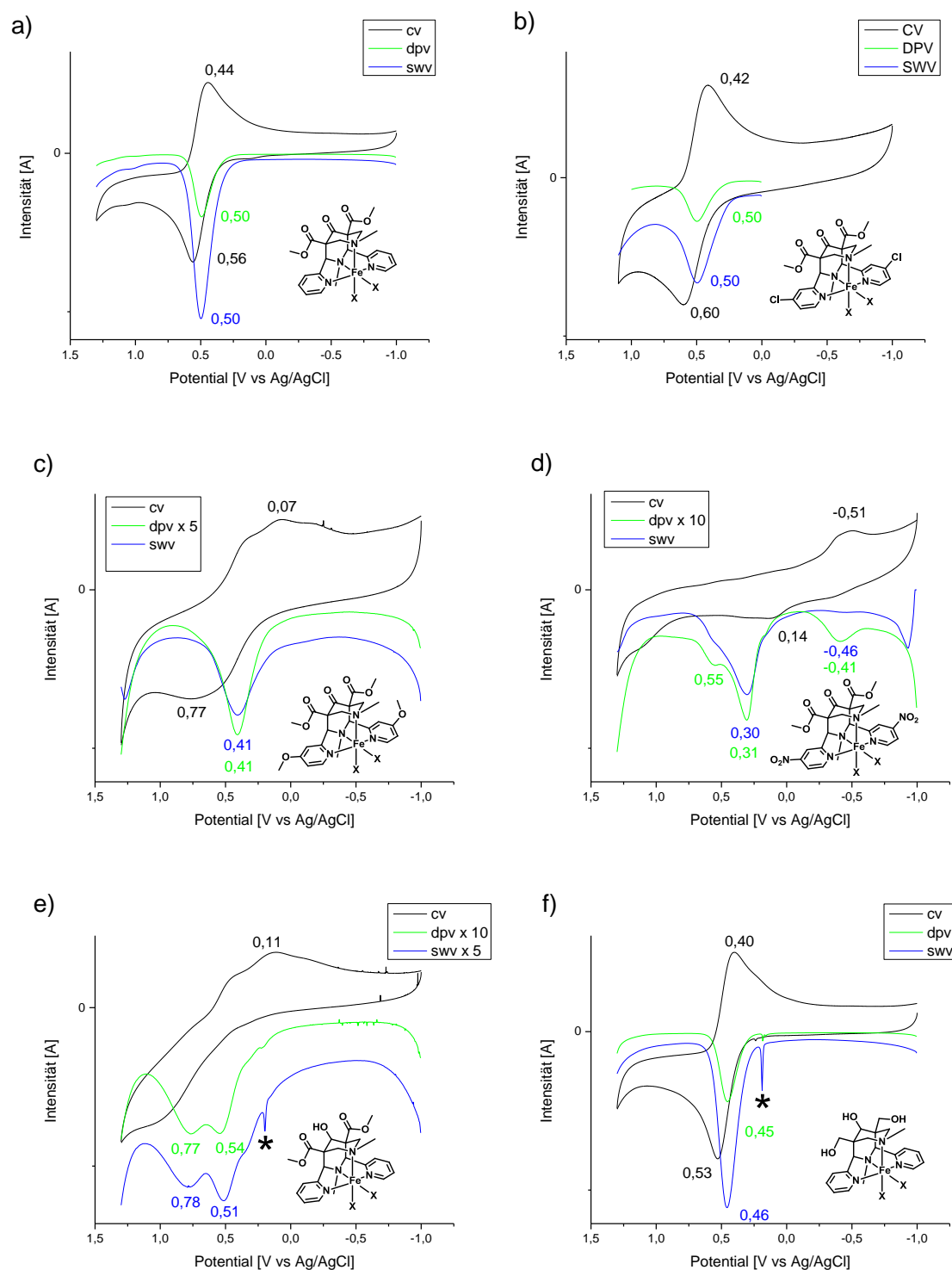


Abbildung 3.16: CV, DPV und SWV der Komplexe a) [(L)Fe(OTf)₂], b) [(Cl-L)Fe(OTf)₂], c) [(MeO-L)Fe(OTf)₂], d) [(NO₂-L)Fe(OTf)₂], e) [(L-ol)Fe(OTf)₂] und f) [(L-triol)Fe(OTf)₂] mit 0,1 M NaClO₄ in H₂O ohne pH-Puffer. Messbedingungen: GCE Arbeitselektrode, Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M NaCl) Referenzelektrode, 25 °C. CV: 100 mV/s; DPV: Amplitude/Pulshöhe 0,05 V, Pulsweite 0,2 s, Probenweite 0,0167 s, Puls Periode 0,5 s; SWV: Amplitude/Pulshöhe 0,025 V, Frequenz 15 Hz. Faktoren bei den Methoden zeigen eine nachträgliche Signalverstärkung.

Unter den sechs untersuchten vierzähligen Bispidin-Eisen Komplexen zeigen nur drei Spezies ein wohl definiertes CV mit einem reversiblen Prozess ([(L)Fe(OTf)₂] a), [(Cl-

L)Fe(OTf)₂] b) und [(L-triol)Fe(OTf)₂] f). Das Signal bei * = 0,19 V (0,16 V^{SCE}) in e) und f) wird einer Verunreinigung auf der Arbeitselektrode zugeordnet, die während des Messvorgangs auf der Elektrode adsorbiert. Die im CV detektierten Potentiale werden durch die gepulsten Methoden DPV und SWV sehr genau wiedergegeben, was bestätigt, dass das Redoxpotential der Bispidin-Eisen Komplexe auch aus einem DPV bzw. SWV Spektrum entnommen werden kann. Bei gepulsten Techniken muss allerdings berücksichtigt werden, dass für reversible Redoxprozesse $E_{\text{max}} = E_{1/2} - 1/2 \Delta E$ ($E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, ΔE = Amplitude bzw. Pulshöhe) gilt,^[105] was in den Abbildungen a) bis f) nicht immer zu den gleichen Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ für die angewendeten Methoden führt.

Die CV Daten der Komplexe [(MeO-L)Fe(OTf)₂] c), [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] d) und [(L-ol)Fe(OTf)₂] e) zeigen Prozesse, die irreversibel erscheinen, oder Prozesse mit sehr geringen Intensitäten. In diesen Fällen werden die Vorteile der DPV und SWV-Methoden ersichtlich. Der Komplex [(MeO-L)Fe(OTf)₂] c) wird durch Redoxreaktionen bei einem Potential von 0,41 V (0,38 V^{SCE}) beschrieben. Trotz des nicht eindeutigen Cyclovoltammogramms mit mehreren vermuteten Prozessen sind weder im DPV noch im SWV weitere Potentiale von elektrochemischen Umsetzungen zu erkennen. Der Komplex [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] d) zeigt im CV nur äußerst schwache Ströme, denen nur schwer Potentiale zugeordnet werden können. Dem Signal bei $E_{\text{pc}} = -0,51$ V (-0,48 V^{SCE}) kann man nur eine schwache Schulter im umgekehrten anodischen Scan zuordnen, aus der sich nur schwer ein Redoxpotential definieren lässt.

Die Pulsmethoden zeigen hier deutliche Unterschiede. Im DPV wird das Potential bei -0,41 V (-0,38 V^{SCE}) intensiv dargestellt. Ebenso zeigt das DPV im Bereich von 0,31 V (0,28 V^{SCE}) und 0,56 V (0,53 V^{SCE}) zwei gut voneinander separierte Signale, die ein SWV nicht auflösen konnte. Der Komplex [(L-ol)Fe(OTf)₂] e) verhält sich im CV ähnlich wie der Komplex [(MeO-L)Fe(OTf)₂] c). Im kathodischen Durchlauf erkennt man ein Intensitätsmaximum bei 0,11 V (0,08 V^{SCE}) mit angedeuteten Schultern, sowie eine Schulter im anodischen Scan bei etwa 0,90 V (0,87 V^{SCE}). Das DPV zeigt hier zwei aufgelöste Spezies bei den Potentialen 0,54 V (0,51 V^{SCE}), sowie 0,77 V (0,74 V^{SCE}). Unter den bisher diskutierten Gesichtspunkten wird dieses unerwartet hohe Potential auf die Stabilität des Komplexes zurückgeführt (s. Schema 3.2).

Bei den Komplexen [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] d) und [(L-ol)Fe(OTf)₂] e) findet man DP- und SW-Voltammogramme vor, bei denen Spezies detektiert wurden, die sowohl in ihrem Potential, als auch in der Intensität und demnach der Konzentration leicht voneinander abweichen.

Vergleicht man die „Scangeschwindigkeit“ eines Experiments, so benötigt ein DPV-Experiment deutlich länger als ein SWV. Abhängig vom untersuchten Potentialbereich, braucht das Messen eines DPV mehrere Minuten Zeit, wobei ein SWV in deutlich unter einer Minute gemessen wird. Die unterschiedlichen Signale (vgl. z.B. Abbildung 3.16 d)) bei den Potentialen von -0,41 V im DPV und -0,46 V im SWV lassen sich daher Spezies zuordnen, die im Verlauf der elektrochemischen Analyse mittels DPV erzeugt werden.

Der Grundgedanke bei der Synthese dieser Komplexe war, durch das Einführen unterschiedlicher funktioneller Gruppen das Redoxpotential zu beeinflussen. Erwartungsgemäß sollten elektronenziehende Gruppen das Redoxpotential anodisch verschieben, wohingegen elektronenschiebende Gruppen das Redoxpotential kathodisch in Bezug zum Vergleichssystem $[(L)Fe(OTf)_2]$ verschieben sollten. In wässrigen Lösungen scheint der Einfluss von elektronenziehenden Gruppen nicht sehr hoch zu sein, wenn man die Spektren der Abbildung 3.16 a) und b) betrachtet. Ein am Pyridin *para*-substituiertes Chlor hat nach Betrachten der Daten absolut keinen Einfluss auf das Redoxpotential in Wasser. Abbildung 3.16 c) zeigt für eine Methoxygruppe die erwartete negative Verschiebung des Potentials von 0,50 V ($0,47 V^{SCE}$) auf 0,41 V ($0,38 V^{SCE}$). Ebenfalls eine kathodische Verschiebung des Potentials kann durch komplette Reduktion der Ester und des Ketons zu Alkoholgruppen erreicht werden. Die Redoxprozesse des Nitro-substituierten Bispidin-Eisen Komplexes lassen sich nicht zweifelsfrei zuordnen. Das positivste DPV-Signal bei 0,55 V ($0,52 V^{SCE}$) könnte in der Reihe der untersuchten Komplexe einer Spezies zugeordnet werden, die auch bei den anderen Komplexen dominant ist. Das zum Vergleichssystem verschobene Potential um 0,05 V ist durch die stark elektronenziehende Nitrogruppe erklärbar. Das dominante Potential dieser Messung liegt bei etwa 0,31 V ($0,28 V^{SCE}$). Aus Messungen des Komplexes $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit fünfzähigem Ligand ist bekannt, dass ein koordinierendes Hydroxid anstelle eines Wassers das $Fe^{II/III}$ Potential negativ verschiebt. Somit könnte die dominante Spezies in Abbildung 3.16 d) einer Spezies mit höherer negativer Ladung durch ein koordiniertes Hydroxid am Zentralatom zugeordnet werden. Dementsprechend muss das Signal bei -0,41 V ($-0,44 V^{SCE}$) im DPV, welches im schneller durchgeführten SWV fast nicht zu erkennen ist, aus einer Spezies mit entweder noch höherer negativer Ladung resultieren, oder aus einem Zerfallsprozess resultieren. Tatsächlich zeigt das CV des Liganden NO_2-L in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril/Wasser 1:1 (zu geringe Löslichkeit in reinem Wasser) einige Elektrodenprozesse, die allerdings aufgrund des zu Abbildung 3.16 d) abweichenden Lösungsmittels und des fehlenden Eisens nicht direkt mit dem Eisenkomplex verglichen werden können (CV des Liganden s. Abbildung S3 im Anhang).

Alle Fe^{II/III}-Potentiale der Eisenkomplexe mit tetra- und pentadentaten Liganden in Wasser und Acetonitril, auf die in dieser Arbeit Bezug genommen wird, werden in Tabelle 3.2 wiedergegeben. Dabei werden systematisch die positivsten Potentiale erwähnt, wobei Schultern und äußerst schwache Signale nicht in die Tabelle aufgenommen werden. Unterschiede der in Tabelle 3.2 aufgeführten Redoxpotentiale zu bereits publizierten Potentialen^[106] resultieren aus geringfügig abweichenden Lösungsmittel/Leitsalz-Bedingungen. Wasserspuren führen zu einer kathodischen Verschiebung des Redoxpotentials (vgl. Tabelle 3.2 und Literatur^[106]); der Einsatz des häufiger verwendeten Leitsalzes tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) im Vergleich zu TBAP kann aufgrund von minimalen Unterschieden des Anions in Bezug auf Koordinationsvermögen ebenfalls Einfluss auf das Redoxpotential haben (vgl. Kapitel 3.3). Die in diesem Kapitel nicht aufgeführten Voltammogramme befinden sich im Anhang (Abbildung S4).

3.6 Zusammenfassung

Tabelle 3.2: Fe^{II/III} Potentiale der Bispidinkomplexe mit vier- und fünfzähligen Liganden; "na" = nicht analysiert; "-" = nicht deutlich definiert (quasireversibel/irreversibel) *: angegeben werden die Peakpotentiale, die wie bereits beschrieben nur bei reversiblen Prozessen nach $E_{\max} = E_{1/2} - 1/2 \Delta E$ in das Halbstufenpotential umgerechnet werden können.

Komplex	Lösungsmittel/ Leitsalz (0,1 M)	CV ($E_{1/2}$ in V^{SCE})	DPV (E_{\max} in V^{SCE})*	SWV (E_{\max} in V^{SCE})*
4-zählige				
[(L)Fe(OTf) ₂]	Wasser/NaClO ₄	0,47	0,47	0,47
[(MeO-L)Fe(OTf) ₂]	Wasser/NaClO ₄	-	0,38	0,38
[(Cl-L)Fe(OTf) ₂]	Wasser/NaClO ₄	0,48	0,47	0,47
[(NO ₂ -L)Fe(OTf) ₂]	Wasser/NaClO ₄	-	0,52	-
[(L-ol)Fe(OTf) ₂]	Wasser/NaClO ₄	-	0,74	0,75
[(L-triol)Fe(OTf) ₂]	Wasser/NaClO ₄	0,43	0,42	0,43
5-zählige				
[(L ^O)Fe(OTf) ₂]	MeCN/TBAHFP	1,16	na	na
	Wasser/NaClO ₄	0,45	na	na
[(L ^U)Fe(OTf) ₂]	MeCN/TBAHFP	1,17	1,15	na
	Wasser/NaClO ₄	-	0,33	na
[(MeO-L ^O)Fe(OTf) ₂]	MeCN/TBAHFP	1,08	1,05	na
	Wasser/NaClO ₄	-	0,40	na
[(NO ₂ -L ^O)Fe(OTf) ₂]	MeCN/TBAHFP	1,38	1,36	1,31
	Wasser/NaClO ₄	-	0,57	na
[(L ^O -ol)Fe(OTf) ₂]	MeCN/TBAHFP	1,11	1,09	na
	Wasser/NaClO ₄	0,48	na	na
[(L ^O -Me)Fe(OTf) ₂]	MeCN/TBAHFP	1,20	1,18	na
	Wasser/NaClO ₄	0,48	0,47	na

Bispidin-Eisenkomplexsysteme bilden, abhängig vom Lösungsmittel und Leitsalz, unterschiedliche Spezies aus, die sich in ihren Redoxpotentialen sehr stark unterscheiden können. Bei dem Komplex [(L^O)Fe(OTf)₂] wurden mit Natrium als Leitsalz kation zusätzliche Spezies detektiert, die mit tetra-*n*-butylammonium Ionen nicht auftraten. Die genaue Herkunft konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Unterschiedliche Spezies konnten auch durch die Zugabe von Wasser generiert werden. Diese wurden als Fe^{II/III}-OH Spezies mit negativerem und Fe^{II/III}-OH₂ Spezies mit positiverem Potential identifiziert, deren Konzentration in der Reaktionslösung durch das Startpotential oder den pH-Wert gesteuert werden kann. Ein Einfluss des Wassers auf das Keto-Hydrat-Gleichgewicht konnte weder

elektrochemisch, noch mit DFT-Rechnungen gezeigt werden. Eine allgemeine Affinität des Eisens im Bispidinkomplex zu Wasser ist durch die CV-Vergleichsreaktion mit NaCl und NaClO₄ als Leitsalz in Wasser aufgefallen. Während ein Chlorid als Anion in Acetonitril zu einer kathodischen Verschiebung des Redoxpotentials von etwa 0,5 V führt, zeigt das Anion in Wasser keinen Einfluss auf das Redoxpotential der zwei beobachteten Spezies. Ein Fe^{III/IV} Potential konnte unter den gegebenen Bedingungen nicht gefunden werden. Interessanterweise führte die Analyse einer [(L^O)Fe^{IV}=O]²⁺ Spezies im CV zu Potentialen, die sehr genau die Potentiale von [(L^O)Fe^{II/III}-OH]⁺²⁺ wiedergaben, worauf geschlossen wird, dass diese Methode für das erfassen von Fe=O Spezies nicht die Methode der Wahl darstellt. Es konnten Fe^{II/III}-Potentiale der untersuchten Komplexsysteme angegeben werden, bei denen vor allem in Acetonitril elektronenziehende Substituenten das Redoxpotential signifikant steigern (1,08 V^{SCE} für die Methoxygruppe als Substituent der Komplexe mit fünfzähligen Liganden gegen 1,38 V^{SCE} für eine Nitrogruppe), wohingegen in Wasser die Potentiale der untersuchten Komplexe näher beieinander liegen (0,38 V^{SCE} für die Methoxygruppe der Komplexe mit vierzähligen Liganden gegen 0,52 V^{SCE} für die Nitrogruppe) – hier wird das unverhältnismäßig hohe, nicht genau geklärte Potential des [(L^O-ol)Fe(OTf)₂] nicht berücksichtigt.

Zusätzlich wurde eine grobe Abschätzung der pK_S-Werte der Komplexe [(L^O)Fe^{II}-OH₂]²⁺ und [(L^O)Fe^{III}-OH₂]³⁺ durchgeführt. Aus der groben Abschätzung folgten zu hohe pK_S-Werte, welche aus unterschiedlichen Gründen hervorgegangen sein könnten. Genauere Angaben ließen sich in Puffersystemen, durch Kenntnis der kinetischen Barrieren bei der Dissoziation in elektrochemischen Doppelschichten bzw. an Elektrodenoberflächen und bei Kenntnis der Diffusionskonstanten der einzelnen in Lösung vorliegenden Komponenten machen. Diffusionskonstanten sind auf elektrochemischen Wegen zugänglich, deren Bestimmung war allerdings nicht Teil dieser Arbeit.

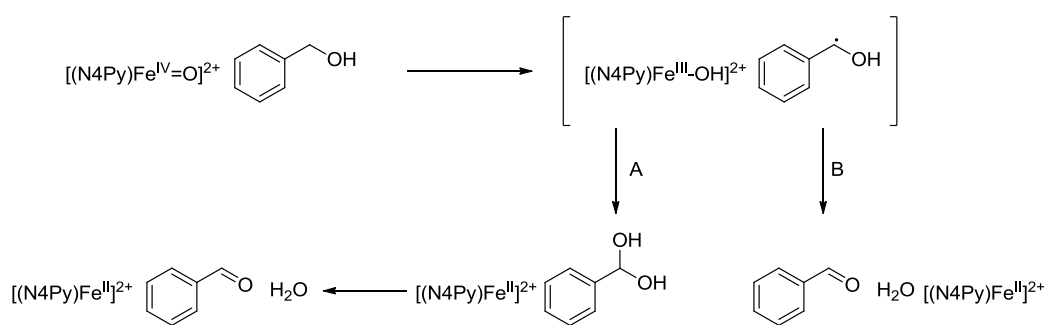
4 Geschwindigkeit der CH-Aktivierung und Sulfoxidation

4.1 Einleitung

Für die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexen in Oxidationsreaktionen mit organischen Substraten wird zunächst ein Modellsystem herangezogen, dessen Reaktion mit dem gewählten Substrat weitgehend aufgeklärt ist. Anhand dieses Beispiels soll das kinetische Verhalten von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexen erläutert werden und anschließend als Vergleichssystem für die Charakterisierung von Bispidin-Eisen-Oxokomplexen dienen. Für diesen Fall wird die Reaktion des Modellkomplexes $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ mit dem Substrat Benzylalkohol als Referenzreaktion durchgeführt und analysiert.^[120]

Um den reaktiven Komplex zu generieren, geht man von $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ aus und überführt es mit dem sauerstoffübertragenden Oxidationsmittel PhIO nach Schema 1.6 in $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$. Dieser Reaktionslösung wird das Substrat Benzylalkohol zugegeben und der Reaktionsverlauf mittels UV-Vis-Spektroskopie beobachtet. Ausgehend vom enzymkatalysierten Zyklus natürlicher Oxidationsreaktion (s. Kapitel 5.1) werden hier nur die elementaren Schritte untersucht, bei denen das Substrat durch einen Modellkomplex oxidiert und der reaktive Komplex von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ nach Fe^{II} wieder reduziert wird. Der erste Schritt des Protonen-gekoppelten Elektronentransfers^[121] (s. Schema 1.4) gilt in Oxidationsreaktionen als geschwindigkeitsbestimmend und ist daher seit etwa fünf Jahren^[122] und aktuell^[123] nicht nur für das System $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ von besonderem Interesse.

Die Oxidation des Substrats Benzylalkohol mit dem Modellkomplex $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ verläuft nach dem im Schema 4.1 dargestellten Mechanismus.^[120]



Schema 4.1: Reaktionsmechanismus der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$.^[120]

Bei der Oxidation sind die im Schema 4.1 angemarkten Reaktionspfade A und B denkbar. Der hypothetische Mechanismus nach Schema 4.1 A verläuft über eine α -Wasserstoffabstraktion des Benzylalkohols durch eine $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Einheit. Im darauffolgenden Schritt kann das am Eisen gebundene OH im Lösungsmittelkäfig formal als Hydroxylradikal einen Reboundmechanismus eingehen und mit dem Kohlenstoffradikal des Benzylalkohols rekombinieren, was ein Benzaldehyd-Hydrat als Reaktionsprodukt generiert. Dieses Hydrat spaltet Wasser ab und bildet das Endprodukt der Oxidation. Markierungsexperimente mit $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=^{18}\text{O}]^{2+}$, welches aus $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=^{16}\text{O}]^{2+}$ und H_2^{18}O über eine Sauerstoffaustauschreaktion hergestellt wird, zeigen allerdings nur eine geringe Inkorporation des markierten Sauerstoffs. Die Inkorporation des markierten Sauerstoffs wird auf eine Austauschreaktion von Benzaldehyd mit dem eingesetzten H_2^{18}O zurückgeführt und durch Blindexperimente bestätigt. Somit beschreibt Schema 4.1 B den Mechanismus am plausibelsten. Der erste Schritt der Wasserstoffabstraktion bleibt identisch. Im nächsten Schritt wird allerdings kein Hydroxylradikal übertragen, sondern es findet laut Literatur ein Hydrid-Transfer statt.^[120] Im UV-Vis-Spektrum wird der in Abbildung 4.1 gezeigte Reaktionsverlauf detektiert.

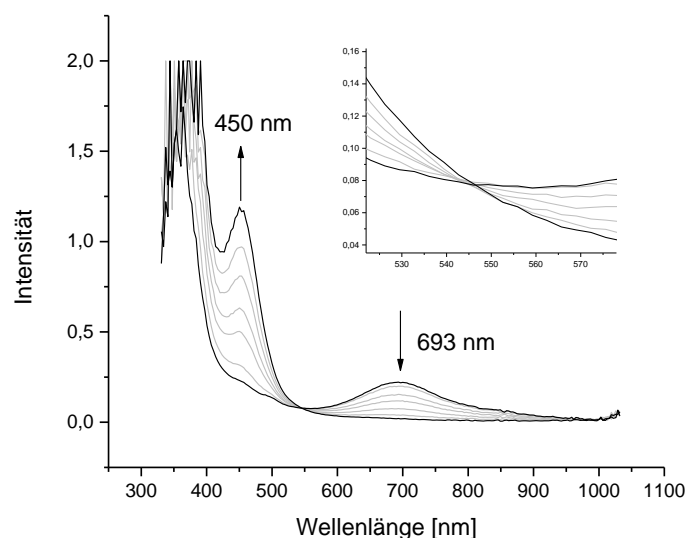


Abbildung 4.1: Zeitlicher Reaktionsverlauf der Oxidation von Benzylalkohol (250 mM) mit $[(N4Py)Fe^{IV}=O]^{2+}$ (~1 mM) in Acetonitril (abs), 25 °C.

Das UV-Vis-Spektrum der Reaktion zeigt bei 693 nm das für $[(N4Py)Fe^{IV}=O]^{2+}$ typische Absorptionsmaximum der d-d Bande, welche bei fortlaufender Reaktion abnimmt. Über einen wohldefinierten isosbestischen Punkt, der als vergrößerter Einschub in Abbildung 4.1 dargestellt wird, erkennt man anhand des Anstiegs der Absorption bei 450 nm die Überführung zur Fe^{II} Spezies. Der isosbestische Punkt deutet an, dass mögliche intermediär gebildeten Spezies (z.B. Fe^{III} Verbindungen) im Oxidationsverlauf eine vernachlässigbar geringe Konzentration aufweisen müssen, bzw. äußerst schnell zur Fe^{II} Spezies weiterreagieren.

Bevor auf den Verlauf und die Analyse der reaktiven Bande bei 693 nm eingegangen wird, soll der theoretische Hintergrund der kinetischen Anpassung an diese Bande näher erläutert werden.

Die Geschwindigkeit der allgemeinen Oxidation von organischen Substraten mit Eisen-Oxo Komplexen A zu einem Produkt P ist abhängig von den Konzentrationen des Komplexes A und des Substrates B.

Somit gilt nach:
$$A + B \rightarrow P \quad (1)$$

für die Geschwindigkeit der Komplexabnahme:
$$v = -d[A]/dt = k [A]^x [B]^y \quad (2)$$

Durch vorherige experimentelle Bestimmung wird angenommen, dass die betrachteten Reaktionen sowohl in A, als auch in B erster Ordnung verlaufen ($x = y = 1$). Dennoch folgt

hieraus, dass die genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante auf präzisen simultanen Angaben der Anfangs- und aktuellen Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Spezies basiert. Es wird daher eine Umsatzvariable ξ eingeführt, die die zeitlich abhängige Konzentrationsänderung der beteiligten Spezies angibt. Für $d[A] = -d\xi$ wird Gleichung (2) umgeformt in folgenden Ausdruck:

$$-d\xi/([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi) = k dt \quad (3)$$

Nach Partialbruchzerlegung, Integration und $[A]_t = [A]_0 - \xi$, bzw. $[B]_t = [B]_0 - \xi$ erhält man:

$$\ln ([A]_t/[B]_t) = kt ([A]_0 - [B]_0) + \ln ([A]_0/[B]_0) \quad (4)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k wird durch die Auftragung des zeitlichen Konzentrationsverhältnisses von A und B als $\ln ([A]_t/[B]_t)$ gegen t in Form einer Geraden mit der Steigung $k ([A]_0 - [B]_0)$ erhalten.

Bedingt durch nicht komplett entschlüsselte Reaktionsmechanismen und Fehler bei der exakten Konzentrationsangabe von nicht beliebig stabilen startenden Oxo Spezies ist selbst bei Einführung einer Umsatzvariablen ξ die Erfassung der Geschwindigkeitskonstanten schwierig und mit Fehlern behaftet.

Um die Problematik der genauen Konzentrationsangaben zu umgehen, können die Geschwindigkeitskonstanten bei genügend langsamer Reaktion gemäß der Kinetik pseudo erster Ordnung bestimmt werden. Das Substrat wird in einem deutlichen Überschuss eingesetzt, was für die Betrachtung der Reaktion bedeutet, dass die Konzentration des Substrates während des Reaktionsverlaufes als konstant angesehen werden kann und die Geschwindigkeit somit nur noch von einer Komponente abhängig ist.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt, abgeleitet von (2) mit $x = y = 1$ und $k' = k[B]$:

$$v = -d[A]/dt = k [A]^x [B]^y = k' [A] \quad (5)$$

Nach Integration erhält man: $\ln [A] = -k' t + C$

Setzt man $[A]$ gleich der Anfangskonzentration $[A]_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$, gilt für die Integrationskonstante C :

$$C = \ln [A]_0 \quad (6)$$

Somit gilt:

$$[A] = [A]_0 e^{-k't} \quad (7)$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k' (später als k_{obs} bezeichnet) wird für verschiedene Startkonzentrationen des Substrates durchgeführt, um aus dem linearen Zusammenhang zwischen den k_{obs} Werten gegen die Konzentration des Substrates die Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen.

Wendet man diese Vorgehensweise auf die reaktive Bande der Reaktion in Abbildung 4.1 an, so resultiert die in Abbildung 4.2 gezeigte exponentielle Anpassung.

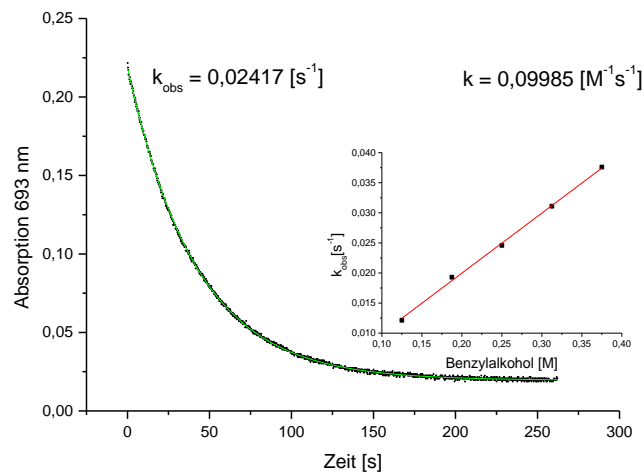


Abbildung 4.2: kinetische Analyse des Zeitlichen Reaktionsverlaufs der Oxidation von $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ (~ 1 mM) und 250 mM Benzylalkohol in Acetonitril (abs) bei 693 nm, sowie die Bestimmung von k aus vier weiteren Reaktionen (Einschub, Anhang Abbildung S5), 25 °C.

Für die gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich ein exponentieller Fit über den gesamten zeitlichen Messbereich definieren (grün), der nahezu deckungsgleich mit den Messwerten ist. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass der erste Oxidationsschritt ausgehend von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ tatsächlich geschwindigkeitsbestimmend ist. Zieht man den Einschub hinzu kann weiterhin geschlussfolgert werden, dass die Reaktion in $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ nach erster Ordnung verläuft. Es liegt daher nahe, dass der Mechanismus der Oxidationsreaktion von Benzylalkohol mit $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ äußerst genau der Theorie folgt.

4.2 Reaktionsprofil der CH-Oxidation mit Bispidin-Eisen Komplexen

Generell zeigen Bispidin-Fe^{IV}=O Komplexe einen sehr ähnlichen Reaktionsverlauf wie das Vergleichssystem [(N4Py)Fe^{IV}=O]²⁺, d.h. die mit Iodosobenzol generierte [(L^U)Fe^{IV}=O]²⁺ Spezies absorbiert im typischen d-d Wellenlängenbereich für S = 1 Eisen-Oxo Systeme bei etwa 732 nm^[77] und die für Eisen-Pyridin-Systeme typische MLCT Bande,^[101] die im Komplex [(L^U)Fe^{II}]²⁺ bei 553 nm liegt, ist nicht mehr beobachtbar. Bei Zugabe von Benzylalkohol zeigen Bispidin-Eisen Komplexe allerdings ein Reaktionsverhalten, dass nicht auf die exakt gleiche Weise interpretiert werden kann.

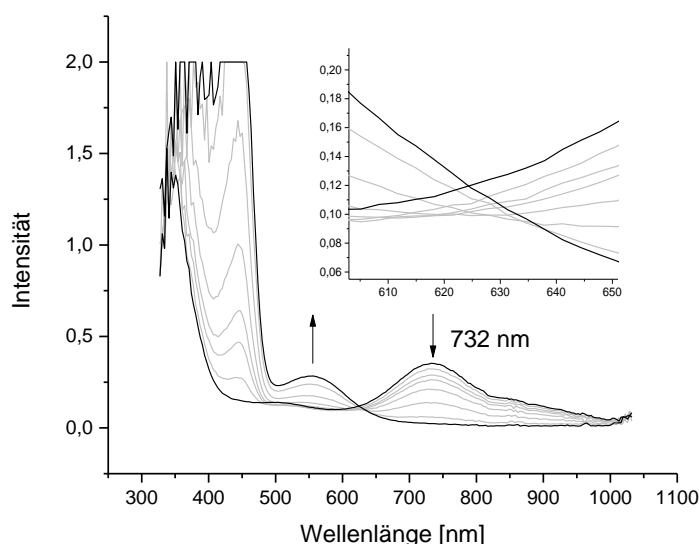


Abbildung 4.3: Zeitlicher Reaktionsverlauf der Oxidation von 625 mM Benzylalkohol mit [(L^U)Fe^{IV}=O]²⁺ (1 mM) in Acetonitril (abs), 25 °C.

Die Abnahme der Fe^{IV}=O Bande in Gegenwart von Benzylalkohol hat zwar wieder die Zunahme der Fe^{II} Bande zur Folge, jedoch verlaufen diese Reaktionen nicht über einen isosbestischen Punkt, was durch den vergrößerten Einschub von Abbildung 4.3 erkennbar wird. Die zeitlichen Einzelspektren bilden Kreuzungspunkte die sich im Verlauf der Reaktion zu höheren Wellenlängen verschieben, d.h. die Generierung der Fe^{II} Spezies setzt entweder deutlich zeitversetzt ein, oder verläuft mit einer anderen Geschwindigkeit. Beide Punkte lassen sich durch einen Vergleich der k_{obs} Werte dieser Reaktionen bestätigen (Abbildung 4.4).

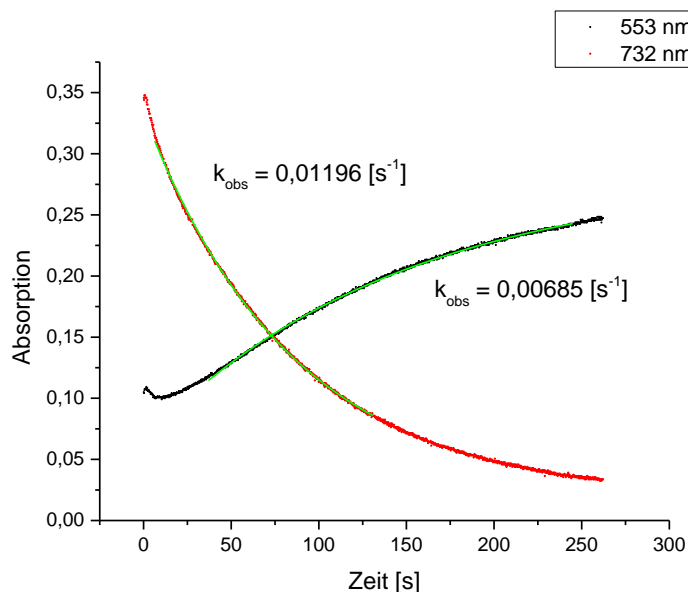


Abbildung 4.4: Vergleich von $k_{\text{obs}}(553 \text{ nm})$ und $k_{\text{obs}}(732 \text{ nm})$, 25 °C.

Es fällt deutlich auf, dass die Fe^{II} Bande zum einen verzögert an Intensität gewinnt und zum anderen mit einer anderen Geschwindigkeit. Eine akzeptable exponentielle Anpassung an die Messwerte der Bande bei 553 nm kann nur für bestimmte zeitliche Bereiche durchgeführt werden, da vor allem der Beginn der Reaktion eine vom Rest deutlich abweichende Geschwindigkeit aufweist. Selbst wenn zeitlich gesehen die gleichen Bereiche angepasst werden (s. Anhang, Abbildung S6), sind die k_{obs} -Werte unterschiedlich. Eine mögliche Interpretation dieses Sachverhaltes könnte sein, dass für den Fall der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(\text{L}^{\text{U}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ die Spezies nach der ersten Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundieren können. Der reduzierte Komplex (z.B. $[(\text{L}^{\text{U}})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$) würde für diesen Fall also nicht aus der Reaktion im Lösungsmittelkäfig hervorgehen, sondern zu einem bestimmten Anteil aus Nebenreaktionen außerhalb des postulierten Mechanismus. Der Einfluss dieser Behauptung auf den weiteren Abbau der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande darf nicht vernachlässigt werden. Aus dem Lösungsmittelkäfig entweichende Substrat/Radikal Spezies stellen potentielle Reduktionsmittel für $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ dar, die im Mechanismus nicht berücksichtigt wurden.

Betrachtet man den Verlauf der Absorption der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies bei Zugabe von Benzylalkohol genauer, wird erkennbar, dass der Bereich für die exponentielle Anpassung an die Messwerte sorgfältig gewählt werden muss. Je nach gewähltem Zeitbereich des besten exponentiellen Fits lassen sich zum Teil deutlich unterschiedliche k_{obs} Werte aus den Reaktionen herauslesen die sich – wie in Abbildung 4.5 dargestellt – signifikant unterscheiden

können. Ob diese Unterschiede (nur) von den genau oben erwähnten Überlegungen hervorgerufen werden, kann allerdings nicht zweifelsfrei geklärt werden.

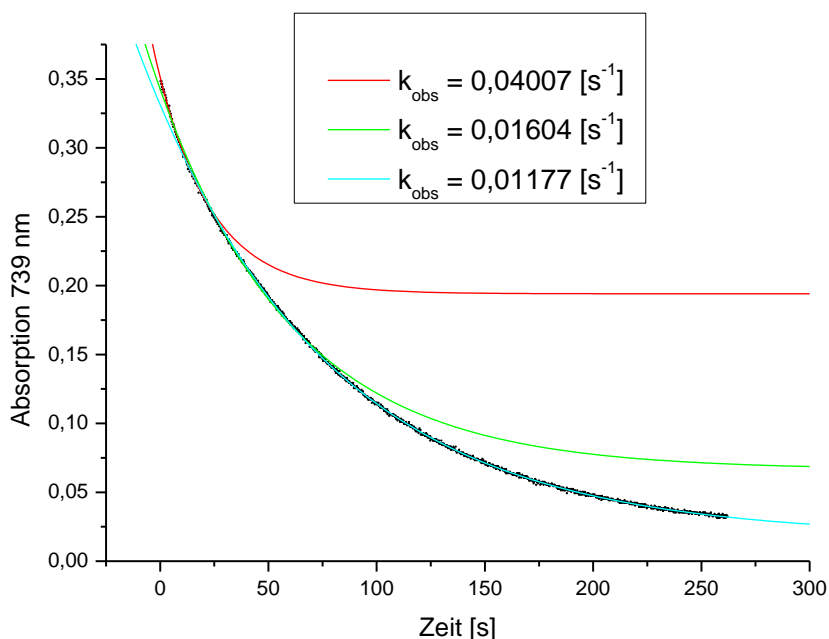


Abbildung 4.5: Möglichkeiten der exponentiellen Anpassung an die Messwerte für [Benzylalkohol] = 625 mM, 25 °C.

Für die Analyse der Reaktionsgeschwindigkeiten mit Bispidin-Eisen Systemen und unterschiedlichen Konzentrationen verschiedener Substrate konnte daher nicht immer systematisch ein bestimmter zeitlicher Bereich des Abbaus der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande gewählt werden. Die Fits wurden dennoch bewusst möglichst früh im Reaktionsablauf angesetzt, da gerade zu Beginn die untersuchten Spezies in ihren maximalen Konzentrationen vorliegen und Abbauprodukte, die eine Reaktion beeinflussen könnten noch nicht vorhanden, bzw. in geringen Konzentrationen vorhanden sind. Das Reaktionsende mit geringen Absorptionen und Absorptionsunterschieden wird daher methodisch vernachlässigt. Auf diese Weise erhält man k_{obs} -Werte, welche nur geringe Abweichungen von der Ursprungsgeraden mit der Steigung k haben (s. Abbildung 4.6).

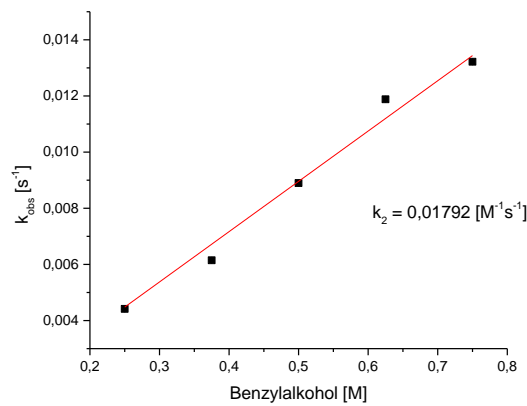


Abbildung 4.6: Bestimmung von k für die Umsetzung von $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ und Benzylalkohol, 25 °C.

Führt man die gleiche Reaktion mit dem Bispidinsystem $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ durch, erkennt man, dass sogar Bispidin-Eisenkomplexe im Vergleich untereinander unterschiedliche Reaktionscharakteristika aufweisen.

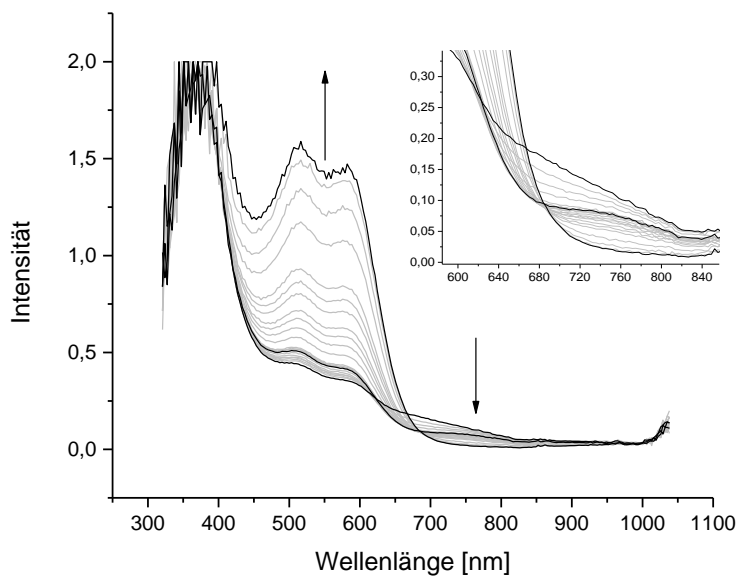


Abbildung 4.7: Zeitlicher Reaktionsverlauf der Oxidation von Benzylalkohol (325 mM) und $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ (~1 mM) in Acetonitril (abs), 25 °C.

Die Reaktion von $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ mit Benzylalkohol verläuft ähnlich wie die Oxidation durch $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ vor allem zu Beginn nicht über einen isosbestischen Punkt. Vernachlässigt man allerdings diesen Teil der Reaktion, so kann man kinetische Anpassungen für die Banden bei etwa 742 nm für $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$, 582 nm und 513 nm für $[(NO_2-$

$L^O)Fe^{II}]^{2+}$ durchführen, aus denen Geschwindigkeitskonstanten resultieren, die im Gegensatz zur Reaktion mit $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ (Abbildung 4.4) annähernd gleich sind (s. Abbildung 4.8).

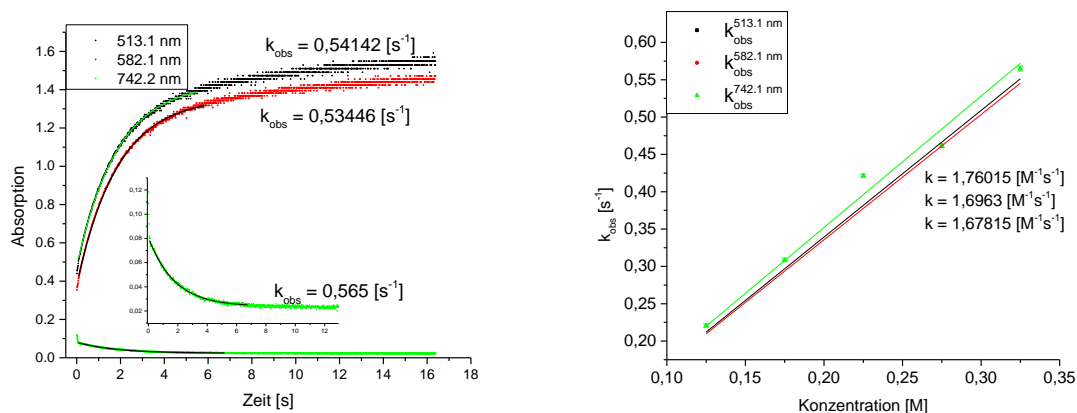


Abbildung 4.8: links: Kinetik der Oxidation von Benzylalkohol (325 mM) mit $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ (~1 mM) in Acetonitril (abs), rechts: Bestimmung von k , 25 °C.

Die auf diesen Wegen und unter den erläuterten Aspekten erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten aller untersuchten Bispidin-Eisen Komplexe mit fünfzähligen Liganden werden in Kapitel 4.4 zusammenfassend gegenübergestellt.

4.3 Reaktionsprofil der Sulfoxidation von Thioanisol durch $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$

Neben der CH-Aktivierung ist die Sulfoxidation als Oxidationsreaktion eine wichtige Reaktion, um das Bestreben von hochvalenten Spezies, Sauerstoff zu übertragen, zu untersuchen. Während bei der Oxidation von C-H-Bindungen mehrere Schritte beteiligt sein können, wird bei der Sulfoxidation mit $Fe^{IV}=O$ Komplexen das Sauerstoffatom direkt übertragen.^[48]

Da Sulfoxidationsreaktionen mit Bispidin-Eisen Komplexen bereits in anderen Arbeiten detailliert untersucht wurden,^{[48],[124]} wird mit dem Komplex $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ die Reihe der Bispidin-Eisen Komplexe mit dem redoxpositivsten Vertreter vervollständigt. Das Reaktionsprofil wird in Abbildung 4.9 gezeigt.

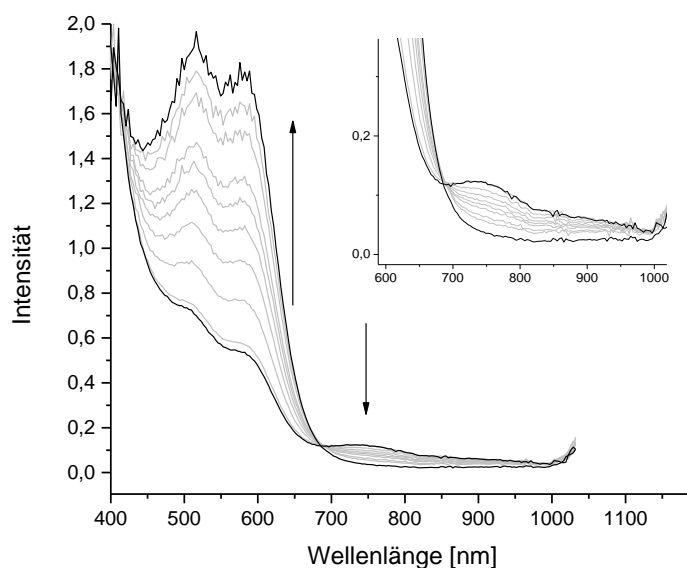


Abbildung 4.9: Reaktionsprofil der Reaktion von 1 mM $[(\text{NO}_2\text{-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ mit 10 eq Thioanisol in MeCN bei 25 °C.

Das Reaktionsprofil der Sulfoxidation unterscheidet sich deutlich von dem Reaktionsprofil, das für die CH-Aktivierung in Abbildung 4.7 gezeigt wurde. Während bei der CH-Aktivierung kein isosbestischer Punkt vorhanden ist und die UV-Vis Spektren deutlich an dem Punkt vorbeilaufen, der am ehesten einem isosbestischen Punkt nahekommt, so verläuft die Reaktion der Sauerstoffübertragung auf Thioanisol theorienaher ab, was am nahezu idealen Schnittpunkt der Spektren zu erkennen ist. Da die $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande bei Sulfoxidationsreaktionen mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit (vgl. Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2) abgebaut werden, wäre es möglich, dass der Teil der Reaktion, aus dem UV-Vis Banden resultieren, die nicht durch einen isosbestischen Punkt verlaufen, spektroskopisch nicht erfasst wurde. Aus dem Vergleich der strukturverwandten Bispidin-Eisenkomplexe in Tabelle 4.1, die bereits in Sulfoxidationsreaktionen untersucht wurden und ein ähnliches Verhalten aufzeigen,^[124] ergibt sich allerdings, dass das Verhalten von $[(\text{NO}_2\text{-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ keine Ausnahme darstellt. Die Ergebnisse der CH-Aktivierung und der Sulfoxidation werden in Kapitel 4.4 zusammengefasst und diskutiert.

4.4 Gegenüberstellung von Reaktionsgeschwindigkeit, Redoxpotential und Bindungsdissoziationsenergie

Abbildung 4.10 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfoxidation vom Redoxpotential der fünfzähligen Komplexe, die in Tabelle 3.2 erwähnt wurden. Mechanistisch handelt es sich bei der Sulfoxidation um eine Reaktion, bei der in allen Teilschritten das Eisen über Sauerstoff koordiniert mit dem Substrat reagiert.^[48] Aus diesem Grund werden sowohl die Fe^{II/III} Potentiale in Acetonitril, welches das Lösungsmittel darstellt, als auch die Potentiale mit koordiniertem Sauerstoffliganden (H₂O) in Wasser herangezogen, um einen Trend zu finden.

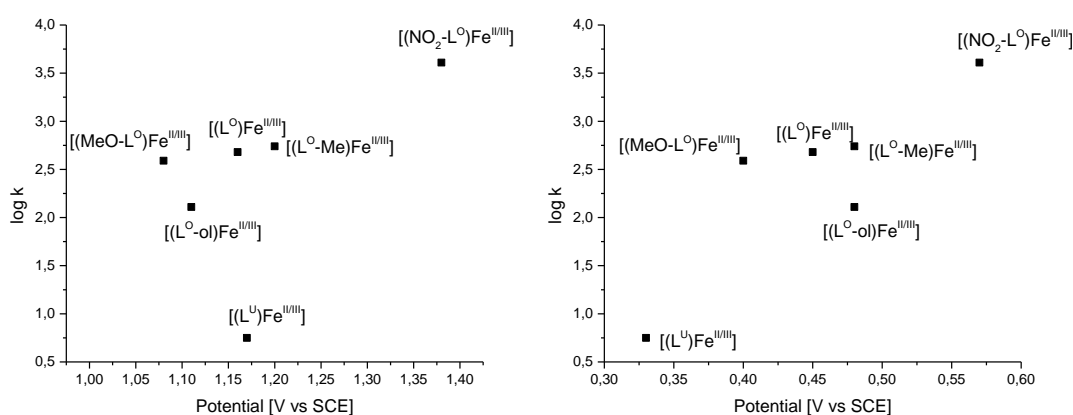


Abbildung 4.10: links: log k der Sulfoxidation gegen Fe^{II/III} Redoxpotentiale in MeCN; rechts: in Wasser.

Tabelle 4.1: Tabellarische Zusammenfassung der Sulfoxidationsgeschwindigkeit bei 25 °C,^[124] Potentiale entnommen aus Kapitel 3, Tabelle 3.2; k in [M⁻¹s⁻¹], Potentiale in [V vs SCE]. (Potentiale im Anhang, Abbildung S7).

Komplex	Fe ^{II/III} -E _{1/2} Potential in MeCN	k	log k	Fe ^{II/III} -E _{1/2} Potential ^{CV} , E _{max} Potential ^{DPV} in H ₂ O
[(L ^O)Fe=O] ²⁺	1,16	480*	2,68	0,45 ^{CV}
[(L ^U)Fe=O] ²⁺	1,17	5,65*	0,75	0,33 ^{DPV}
[(MeO-L ^O)Fe=O] ²⁺	1,08	386*	2,59	0,40 ^{DPV}
[(NO ₂ -L ^O)Fe=O] ²⁺	1,38	4115	3,61	0,57 ^{DPV}
[(L ^O -ol)Fe=O] ²⁺	1,11	129*	2,11	0,48 ^{CV}
[(L ^O -Me)Fe=O] ²⁺	1,20	548*	2,74	0,48 ^{CV}

*: entnommen aus^[124]

Abbildung 4.10 zeigt, dass die Redoxpotentiale des Fe^{II/III}-Paares in Acetonitril nicht herangezogen werden können, um zuverlässige Aussagen über die Reaktivität in Bezug auf Sulfoxidationsreaktionen machen zu können. In Kapitel 3 wurde beschrieben, dass aus einer

zuvor generierten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies in Wasser ein Potential hervorgeht, das einen reversiblen Transfer zeigt, der abhängig vom pH-Wert den Potentialen von $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Spezies in Wasser gleicht. Daher könnte die Korrelation der $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ ein besserer Trend erkennen. Doch selbst mit dieser Korrelation lässt sich keine zufriedenstellende lineare Übereinstimmung der Reaktivität und der Redoxpotentiale treffen (Abbildung 4.10, rechts). Die logarithmische Auftragung macht auch sehr deutlich, dass selbst bei Anrechnung grober Messfehler der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Redoxpotentials keine logarithmischen Abhängigkeiten erzielt werden können, die befriedigend wären.

Als Substrate für die Analyse der CH-Aktivierung wurden Reagenzien gewählt, die zum einen schnell genug von den untersuchten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies oxidativ abgebaut werden, damit der Fehler des natürlichen Zerfalls des Oxidationsmittels möglichst klein bleibt und zum anderen einen möglichst breiten Bereich an Bindungsdissoziationsenergien abdecken. Betrachtet man die CH-Aktivierung der Substrate 1,3-Cyclohexadien (CHD), 9,10-Dihydroanthracen (DHA), Benzylalkohol (Bn-OH) und Cumol ergibt sich ein leicht anderes Bild als bei der Sulfoxidation, wie an den Abbildungen 4.11 und 4.12 zu erkennen ist. Die Geschwindigkeiten werden auf die Anzahl äquivalenter C-H Bindungen der Substrate normiert.

Tabelle 4.2: Tabellarische Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten der CH Aktivierung in $[\text{M}^{\text{I}}\text{s}^{-1}]$. (Kinetische Anpassung im Anhang, Abbildungen S8-S31).

Komplex	CHD	DHA	Bn-OH	Cumol
$[(\text{L}^{\text{U}})\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$	0,13565	0,53750	$8,960 \cdot 10^{-3}$	$8,5475 \cdot 10^{-4}$
$[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$	5,97393	21,1924	0,25036	0,04296
$[(\text{MeO}-\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$	4,16524	19,7706	0,22901	0,04120
$[(\text{L}^{\text{O}}-\text{ol})\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$	4,04660	24,0996	0,24302	0,03255
$[(\text{L}^{\text{O}}-\text{Me})\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$	8,40814	25,5211	0,45054	0,04627
$[(\text{NO}_2-\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$	36,7392	45,2304	0,88497	0,06694

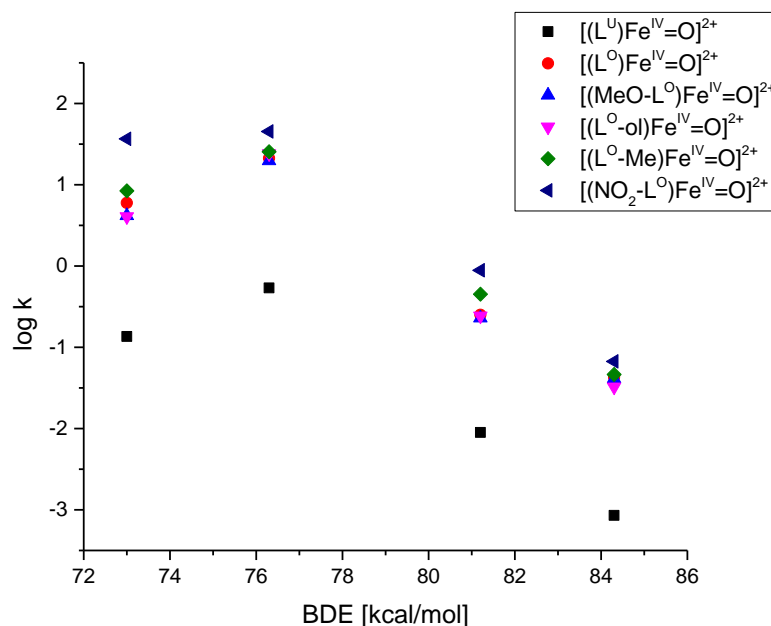


Abbildung 4.11: Graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgetragen gegen die Bindungsdissoziationsenergie von CHD (73 kcal/mol)^[80], DHA (76,3 kcal/mol)^[125], Bn-OH (81,2 kcal/mol)^[80] und Cumol (84,3 kcal/mol).^[126]

Abbildung 4.11 zeigt, dass der Komplex $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ unter den betrachteten Komplexen sichtbar die schnellsten Reaktionsgeschwindigkeiten aufweist, wohingegen der Komplex $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ der langsamste unter den Vertretern der hochvalenten Bispidin-Eisen Komplexe ist. Während sich der Komplex $[(L^O-Me)Fe^{IV}=O]^{2+}$ unter den untersuchten Komplexen noch etwas hervorheben kann, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der anderen betrachteten Komplexe annähernd gleich. Bis auf das Substrat CHD ist ein Trend der abfallenden Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Bindungsdissoziationsenergie der Substrate erkennbar. Eine inhomogene Reaktionslösung, die im UV-Vis nicht erkennbar ist, könnte ein Grund für die Abweichung des CHD sein.

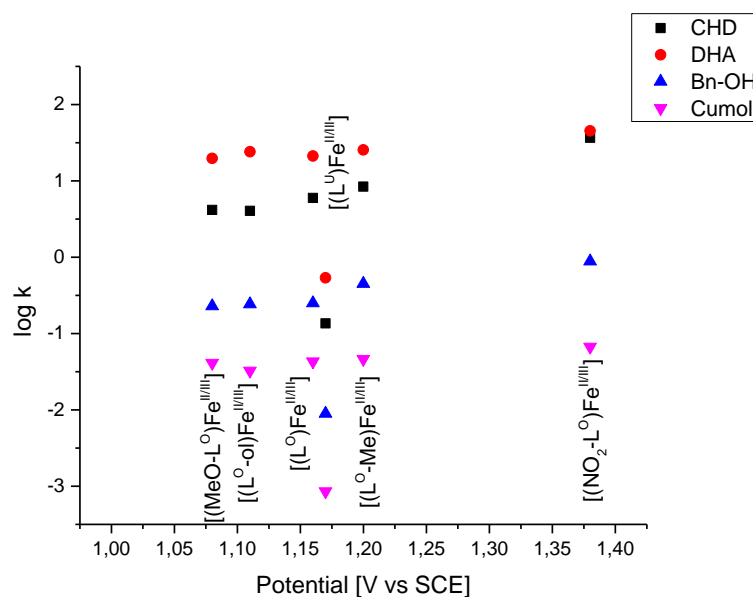


Abbildung 4.12: Graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgetragen gegen die $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentiale in MeCN (s. Kapitel 3, Tabelle 3.2).

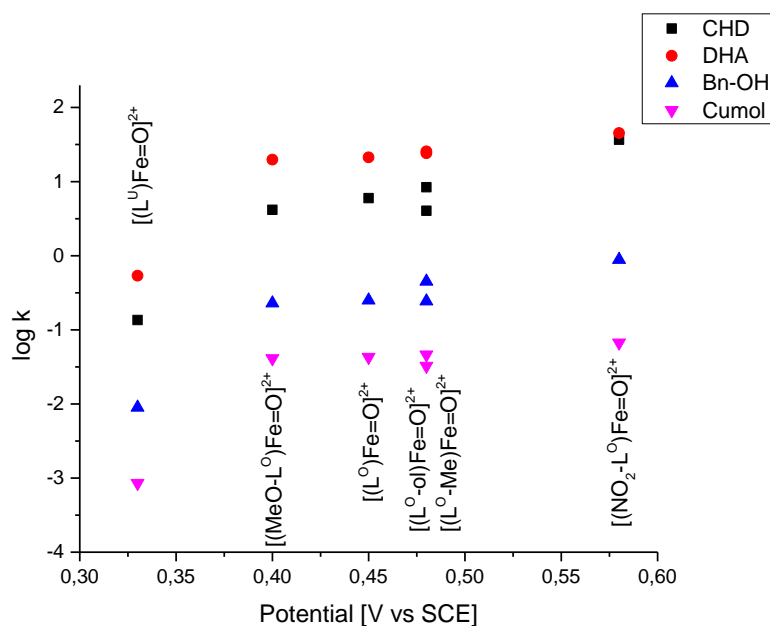


Abbildung 4.13: Graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgetragen gegen die $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentiale in Wasser (s. Kapitel 3, Tabelle 3.2).

Die Abbildungen 4.12 und 4.13 der Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstanten und $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentialen zeigen, dass der Komplex mit dem Liganden L^{U} deutlich vom Trend abweicht. Ähnlich wie bei der Sulfoxidation wird auch hier die Korrelation mit den Potentialen in Wasser herangezogen um koordinierte Sauerstoffspezies zu berücksichtigen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind sowohl für den Trend in Acetonitril, als auch in Wasser deutlich kleiner, als es der vermutete Zusammenhang zulässt. Für bestimmte Substrate ließe sich im Graphen eine lineare Korrelation erkennen, jedoch ist die Abweichung einiger

Substrate von diesem linearen Trend nicht schlüssig erklärbar. Weiterhin fällt auf, dass in Abbildung 4.13 die Komplexe $[(L^O\text{-ol})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ und $[(L^O\text{-Me})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ in Wasser zwar das gleiche $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotential aufweisen, allerdings deutlich unterschiedliche Reaktivitäten für alle Substrate, bis auf DHA, haben.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde detailliert auf das Reaktionsverhalten fünfzähliger Bispidin-Eisen Komplexe als hochvalente $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies in Bezug auf Sulfoxidation und CH-Aktivierung eingegangen. Die Absorptionsprofile zeigen deutlich, dass Bispidin-Eisen Komplexe in diesen Reaktionen nicht der Theorie entsprechend ideal reagieren. Es werden keine sauberen isosbestischen Punkte durchlaufen, wie es das Vergleichssystem $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ zeigt. Weiterhin wurde gezeigt, dass weder das $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Potential in Acetonitril, noch in Wasser (welches herangezogen wurde um den Einfluss von Sauerstoffspezies als Ligand mit einzubeziehen, siehe Kapitel 3) für die Sulfoxidation herangezogen werden können, um Voraussagen über die Reaktivität treffen zu können.

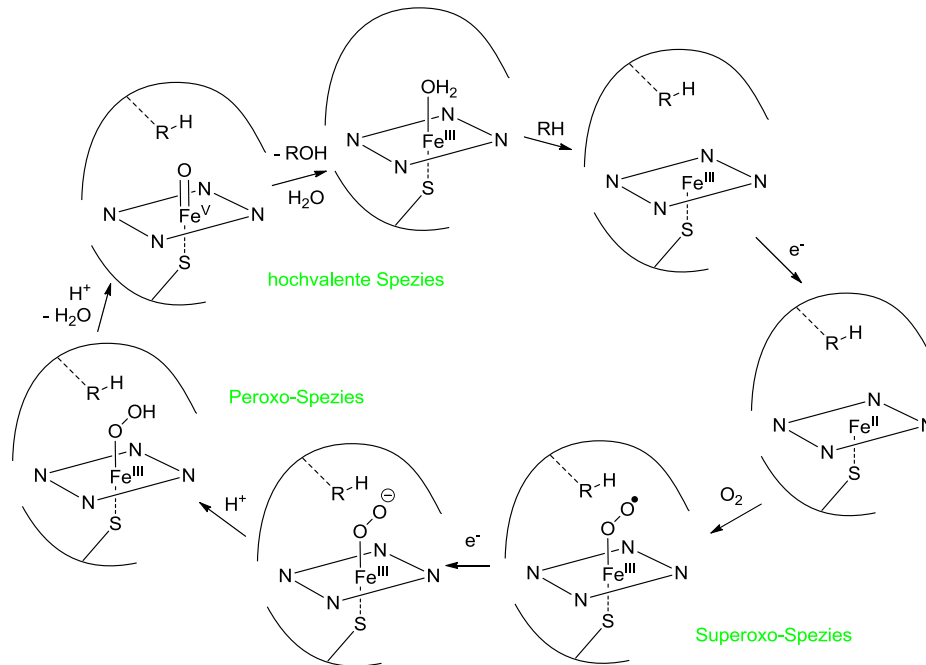
CH-Aktivierungen lassen sich für die strukturell sehr ähnlichen L^O -Derivate, wie es in den Abbildungen 4.12 und 4.13 gezeigt wurde, eher einschätzen. Der augenscheinlich beste Trend lässt sich aus Abbildung 4.11 herauslesen. Verzichtet man auf die Einbeziehung des Substrates CHD, so wird deutlich, dass alle Komplexsysteme graphisch in eine lineare Abhängigkeit gebracht werden können. So lässt sich hier am besten eine Vorhersage über die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Substraten und bekannten Bindungsdissoziationsenergien treffen, ohne das tatsächliche Redoxpotential der aktiven $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies zu kennen. Die hochvalente Eisenspezies des Liganden L^U weicht deutlich von erwarteten Trends ab. L^U ist unter den untersuchten Ligandensystemen der einzige Vertreter der Strukturisomere, bei dem zwei Pyridylsubstituenten an C^2 und C^4 substituiert sind und der dritte Pyridylsubstituent an N^3 , wobei bei allen untersuchten L^O -Derivaten der dritte Pyridylsubstituent an N^7 substituiert ist. Die Abweichung von möglichen Trends wird daher auf die Strukturmerkmale zurückgeführt (vgl. Schema 1.3 für die Nomenklatur).

5 Sauerstoffvermittelte Oxidation von CH Bindungen

5.1 Kenntnisstand

Der Prozess der Sauerstoffaktivierung ist ein enorm wichtiger Prozess für aerob lebende Organismen. Natürliche Oxidationsprozesse mit Sauerstoff finden ohne katalytisch wirkende Substanzen nur äußerst langsam statt. Der Grund ist die hohe Aktivierungsbarriere, weil Sauerstoff im Triplett-Grundzustand vorliegt. Unter Berücksichtigung der allgemeinen quantenchemischen Spinerhaltung kann Sauerstoff im Triplett-Grundzustand keine Reaktionen mit Substraten im Singulett-Grundzustand – was alle *closed-shell* Systeme wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenhydrate usw. betrifft – eingehen, da dabei Oxidationsprodukte im Singulett-Grundzustand, wie Wasser und Kohlenstoffdioxid, entstehen.^[127] In der Natur findet man daher etliche Oxidationsprozesse, bei denen Sauerstoff mit Hilfe von Enzymen, den Oxygenasen, aktiviert wird. Gut bekannt ist dabei der Cytochrom P450-vermittelte Oxidationsprozess von Kohlenwasserstoffen (von Cytochrom: Zellfarbstoff; P: Pigment; 450: Absorptionsmaximum des Kohlenstoffmonoxid Addukts bei 450 nm),^{[128],[129]} um in erster Linie stoffwechseltechnisch nicht verwertbare Moleküle hydrophiler zu machen, sodass diese leichter aus dem Körper ausgeschieden werden können. Das Eisenzentrum des Cytochrom

P450 wird äquatorial durch ein Porphyrinsystem koordiniert. Porphyrin-Eisen-Systeme wurden erstmals in Hämoglobin entdeckt, worauf der Name "Häm-Enzyme" für die Enzymklasse mit Porphyrinringen zurückgeht. Der vereinfachte Mechanismus für die sehr unspezifisch^[130] wirkende Familie dieser Oxygenasen wird in Schema 5.1 dargestellt.^[131]

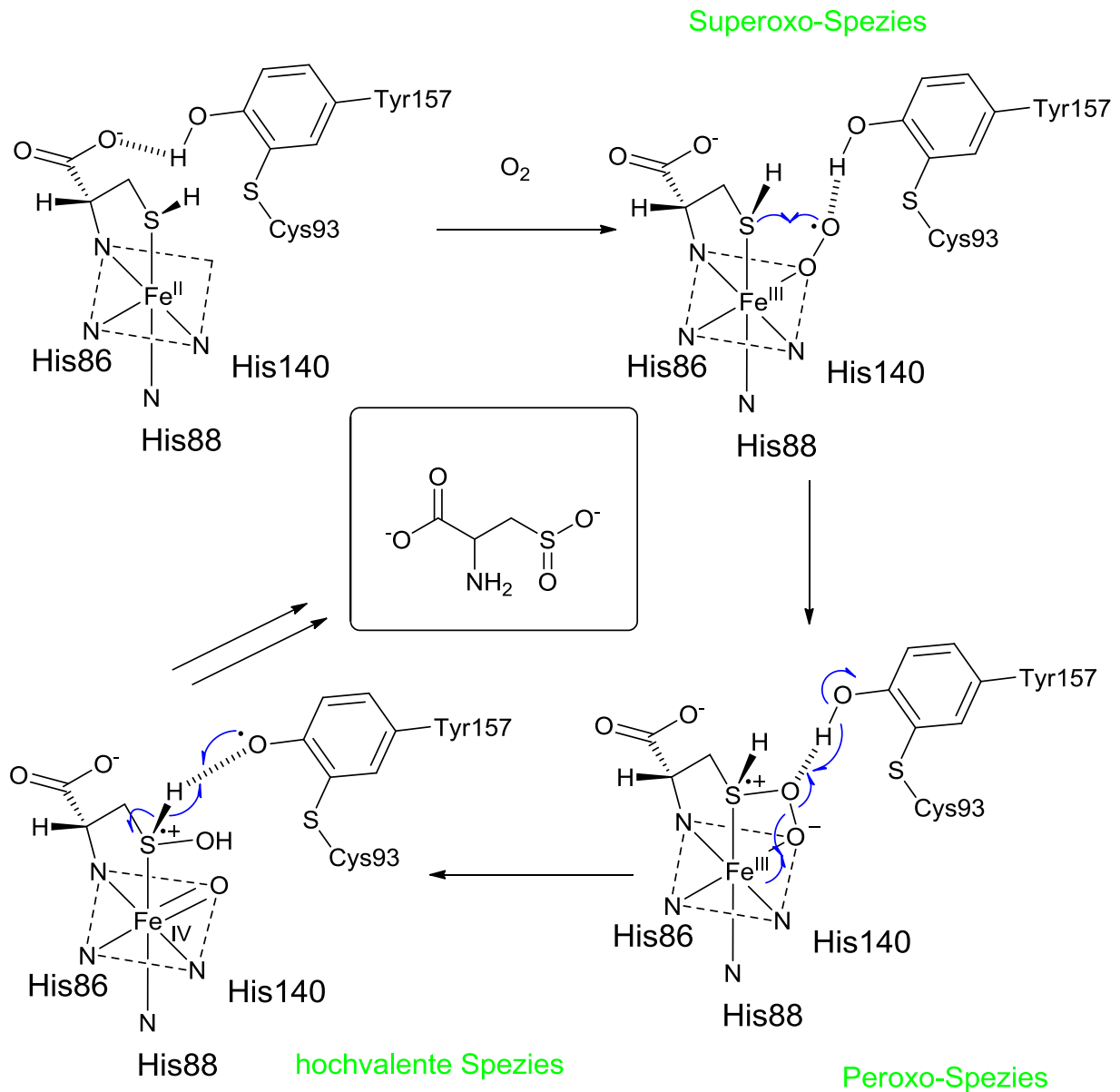


Schema 5.1: Oxidationsmechanismus mit Cytochrom P450

Im Ruhezustand befindet sich Wasser als Ligand am Eisen(III)-Zentrum. Wird das Wasser durch ein Substratmolekül aus der Ligandensphäre verdrängt, so wird das Redoxpotential des Eisens soweit verändert, dass ein Elektron aufgenommen werden kann. Das so entstandene Eisen(II) reagiert mit Luftsauerstoff zu einem Eisen(III)-superoxo Addukt. Dieses wird anschließend nochmals reduziert, was eine Eisen(III)-hydroperoxo Spezies hervorbringt. Durch die Anlagerung eines Protons wird die Sauerstoff-Sauerstoff Bindung so stark polarisiert, dass durch heterolytische Bindungsspaltung ein Eisen(V)-oxo und Wasser entsteht. Die vereinfachte Darstellung als Fe^{V} ist nur formal korrekt, denn der tatsächliche Zustand wird durch ein Eisen(IV)-oxo und ein Porphyrin-Radikalkation besser beschrieben.^[131]

Die Aktivierungsreaktion verläuft oft auch bei nicht Häm-Enzymen ähnlich. So kann man dort ebenfalls eine Eisen-Sauerstoff Spezies formulieren, die beginnend bei $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ über ein $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-superoxo-Radikal}$ und anschließend Hydroperoxo- und/oder Peroxospezies zu hypervalenten Eisenspezies weiterreagieren. Unter den zahlreichen Beispielen dieser allgemeinen Reaktionssequenz, die u. a. bei der Methan-Monooxygenase,^[132] der Naphthalin-

Dioxygenase^[133] aus der Gruppe der Rieske-Dioxygenasen, aktiviertem Bleomycin^[134] und der Taurin-Dioxygenase^[60] zu finden ist, wird in Schema 5.2 das Beispiel der Cystein Dioxygenase gezeigt.^[135]



Schema 5.2: Zwischenstufen der Sauerstoffaktivierung im Mechanismus der Cystein Dioxygenase.^[135]

Auch hier findet die Aktivierung im ersten Schritt durch eine Anlagerung des Sauerstoffs an das Eisenzentrum statt. Das Addukt wird als Fe^{III} -superoxo Spezies formuliert, die unter interner Redoxreaktion mit dem angebondenen Thiol-Rest zur Peroxo Spezies reduziert wird. Die homolytische Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff Bindung dieser Peroxo Spezies – unter Übertragung eines OH Radikals auf das Thiol – führt zur Ausbildung der hochvalenten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Einheit, welche in den Folgeschritten den Schwefel weiter oxidiert.

2009 wurde von der Arbeitsgruppe um Nam^[136] die Generierung einer Fe^{III}-OOH und einer Fe^{IV}=O Spezies publiziert (vgl. Schema 5.3), die nicht wie zuvor mit H₂O₂ oder anderen starken Oxidationsmitteln bzw. sauerstoffübertragenden Reagenzien synthetisiert wurde, sondern die ausschließlich mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel erzeugt wurde. Sie merkten an, dass die Redoxpotentiale für die untersuchten Spezies negativer werden, sobald sich das Fe^{II} im high-spin Zustand befindet und dass dies ein wichtiger Faktor für eine Sauerstoffaktivierung ist. 2011 haben Goldberg *et al.*^[137] diese Sauerstoffaktivierungsreaktionen auf weitere Systeme und Reaktionen ausgedehnt und festgestellt, dass das Fe^{II/III}-Potential, wie nach den Schemata 5.1 und 5.2 erwartet, einen wichtigen Einfluss auf die Reaktivität hat. Gemäß dem von Nam *et al.* publizierten Mechanismus in Schema 5.3 muss laut Goldberg *et al.* das Redoxpotential des aktivierenden Komplexes unterhalb des Grenzwertes von -0.1 V gegen Fc/Fc⁺ liegen, damit eine Sauerstoffaktivierung überhaupt stattfindet (natürliche P450-Systeme: -0,3 V^{SHE} (~-0,94 V gegen Fc/Fc⁺)).^[138] Mandon *et al.* haben Sauerstoffaktivierungsreaktionen ohne organische Substrate untersucht und fanden μ -Oxo verbrückte Dimere ihrer Eisenkomplexe nach Reaktion mit Sauerstoff. Das höchste Potential eines Komplexes der getesteten Reihe, bei dem noch eine Reaktion beobachtet wurde, liegt bei etwa -30 mV gegen Fc/Fc⁺.^[139] Die Umsetzung lag hier nach 24 Stunden Reaktionsdauer bei maximal 5 %.

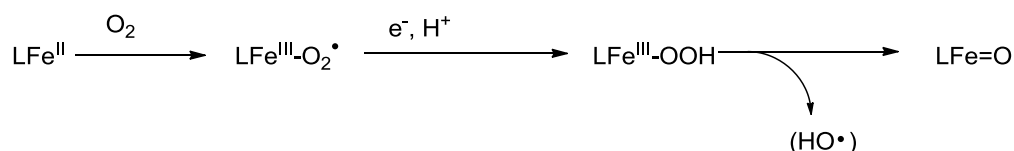
5.2 Zeitliche Aktivierungsprofile der Oxidation von C-H Bindungen

Frühere Arbeiten mit Bispidin-Eisen Komplexen zeigten bei der Reaktion mit *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (DMCH) und Sauerstoff eine Oxidation des Substrats in signifikanten Mengen,^{[140],[141]} trotz der Redoxpotentiale, die deutlich über dem Schwellenwert von -0.1 V gegen Fc/Fc⁺ liegen (für die genauen Potentiale s. Kapitel 3, Tabelle 3.2; Fc/Fc⁺ = 0,4 V vs SCE). Neben den Oxidationsprodukten des Substrates wurde unter diesen Reaktionsbedingungen ein stabiles Fe^{III}-OOR als violette Spezies im UV-Vis-Spektrum und zusätzlich massenspektrometrisch nachgewiesen.^[141] Diese vermeintliche Diskrepanz der Reaktivität im Vergleich zu dem sehr hohen Redoxpotential wird in diesem Teil der Arbeit untersucht. Ein detailliertes Verständnis dieser Reaktion ist auch deshalb von großem

Interesse, da die von Nam *et al.* publizierte Sauerstoffaktivierung^{[136],[142]} mit Substraten durchgeführt wurde, die eine deutlich niedrigere BDE haben, als die tertiäre C-H Bindung von DMCH (Cyclohexen, 81 kcal/mol; Cyclohepten, 83 kcal/mol; Cycloocten, 85 kcal/mol; im Vergleich zu ca. 93 kcal/mol^[80] für tertiäre C-H Bindungen).

Die in diesem Kapitel durchgeführten Reaktionen zur Oxidation mit Luftsauerstoff wurden vorrangig mit den Komplexen [(L)Fe(OTf)₂] und [(L⁰)Fe(OTf)₂] durchgeführt, da sich diese in den oben erwähnten Arbeiten^{[140],[141]} als reaktiv erwiesen haben und sich im Fall des Komplexes mit pentadentaten Bispidinliganden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen soweit stabile hochvalente Spezies bilden, dass diese detektiert werden können. Somit kann die Reaktivität schnell mit tetradentaten Komplexen getestet werden und mit den pentadentaten Komplexen können mögliche Zwischenstufen abgefangen und analysiert werden.

Ausgehend von dem in Schema 5.3 postulierten Mechanismus^[136] wurde der Fe^{II}-Startkomplex in absolutem Acetonitril vorgelegt und mit einer Lösung aus *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan in sauerstoffgesättigtem Acetonitril versetzt und der Reaktionsverlauf analysiert. Schema 5.3 zeigt ein Hydroxylradikal, das zwar vermutet wird, aber noch nicht nachgewiesen werden konnte.



Schema 5.3: Mechanismus der Sauerstoffaktivierung.^[136]

Der vereinfachte Mechanismus in Schema 5.3 zeigt eine Sauerstoffaktivierung, wie sie in den Schemata 5.1 und 5.2 gezeigt wurde. Ausgehend von LFe^{II} und Sauerstoff wird bei Anwesenheit eines Reduktionsäquivalentes bzw. Substrates (e⁻, H⁺, = H Atom, bzw. Substrat) eine Hydroperoxo Spezies gebildet, die weiter zur hochvalenten LFe=O Spezies zerfällt. Da die hochvalente Eisenspezies LFe=O detektiert werden kann, ist davon auszugehen, dass die LFe^{III}-superoxo Spezies reaktiver sein muss, als die hochvalente Fe=O Spezies. Bei der Analyse von Sauerstoffaktivierungsreaktionen mit Bispidin-Eisenspezies und organischen Substraten wird zunächst ebenfalls davon ausgegangen, dass bei dem ersten Schritt eine hochreaktive Superoxospezies entsteht, die im weiteren Verlauf der Reaktion zu einer Fe=O Spezies weiterreagiert, wie in Schema 5.3 beschrieben. Diese Reaktionssequenz wird durch UV-Vis Spektroskopie verfolgt.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle Reaktionen mit Substraten durchgeführt, die vor der Benutzung über eine Filtersäule aus neutralem Aluminiumoxid und Kieselgel aufgereinigt wurden. Erste Reaktionsdurchführungen mit DMCH (Abbildung 5.1), welches die Rolle des Reduktionsäquivalentes nach Schema 5.3 einnimmt, wiesen in der Generierung einer aktiven Spezies (hier $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ bei etwa 735 nm) eine "Reaktionsverzögerung" auf. Die Länge der Reaktionsverzögerungen variierte von Versuch zu Versuch bis zu einer Dauer, die nicht mehr detektiert wurde, bevor der Versuch abgebrochen wurde. Selbst bei der Generierung von aktiven Spezies mit dem Substrat Cyclohexen, welches eine deutlich niedrigere BDE als DMCH hat, fand man Reaktionsverzögerungen.

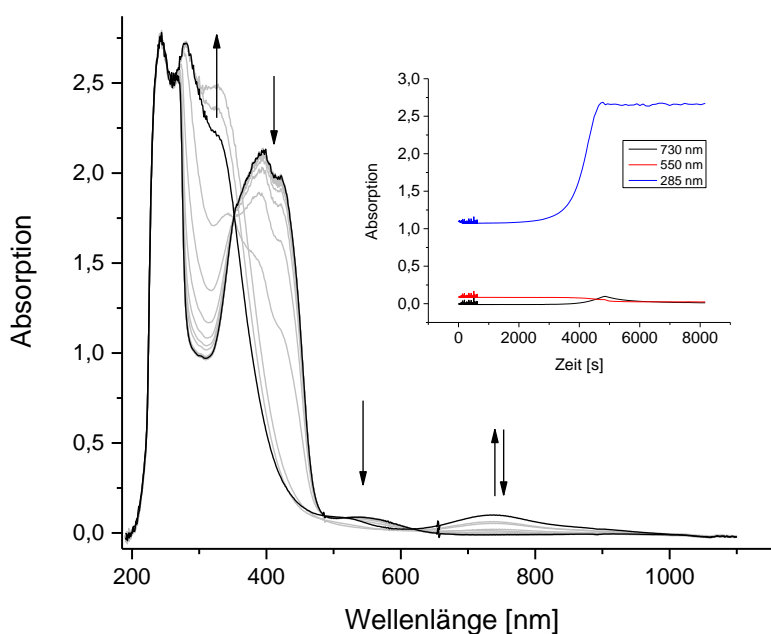


Abbildung 5.1: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ mit 200 eq DMCH bei 20 °C in Acetonitril unter aeroben Bedingungen.

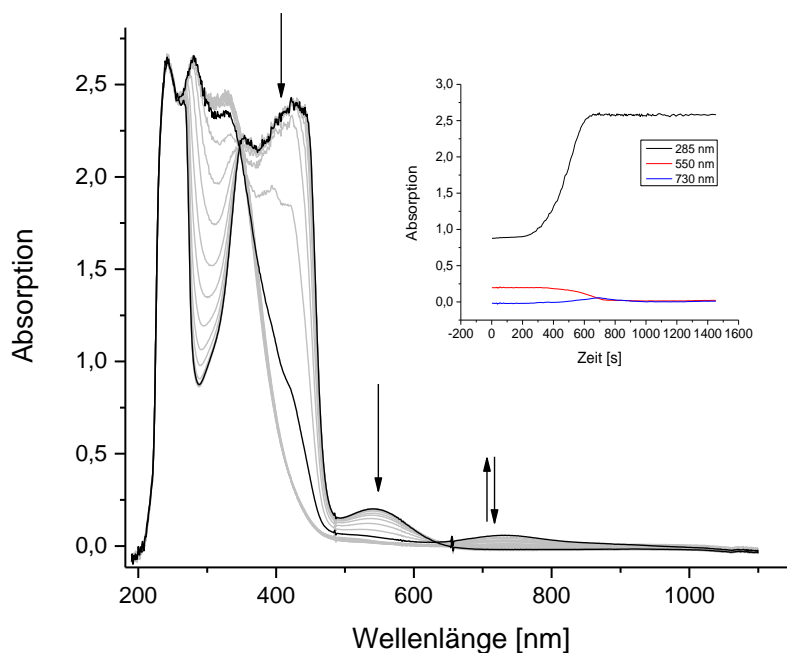


Abbildung 5.2: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 200 eq Cyclohexen bei 0 °C in Acetonitril unter Sauerstoffatmosphäre.

Faktoren, die den größten Einfluss auf die Reaktion und die Reaktionsverzögerung haben sollten, sind im (i) Sauerstoffpartialdruck und damit der Sauerstoffkonzentration der Lösung, (ii) dem Lösungsmittel und dessen Wassergehalt, sowie (iii) der Temperatur zu suchen. Während die Sauerstoffkonzentration direkten Einfluss auf die Reaktion nimmt, so kann Wasser die Ketofunktion des Liganden hydratisieren oder reaktive Intermediate durch Wasserstoffbrückenbindungen besser stabilisieren als Acetonitril und beeinflusst den postulierten Mechanismus daher in einer indirekten Weise.

Die Temperatur hat mehrere Einflüsse auf die Reaktion. Bei steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit von Sauerstoff im Lösungsmittel, was ungünstig für die Reaktion ist. Andererseits wirkt sich die Temperaturerhöhung auf den Spinzustand der *spin-crossover* Fe^{II} -Verbindungen aus^{[107],[78]} und begünstigt eine oxidative Anlagerung des Sauerstoffs an das high-spin Eisenzentrum zur angenommenen Superoxo Spezies.^[136] Der letzte Einflusspunkt sind die Aktivierungsbarrieren der Reaktion, die durch höhere Temperaturen leichter überwunden werden. Durch Blindexperimente in denen die Sauerstoffkonzentrationen und Temperaturen variiert wurden, sowie unterschiedlichen Wasserkonzentrationen im Lösungsmittelgemisch während den Messungen vorhanden waren, konnte keine Erklärung für die Reaktionsverzögerung und deren Dauer gefunden werden, was am sauberen Durchlaufen des postulierten Mechanismus aus Schema 5.3 im Fall der Bispidinchemie zweifeln ließ.

Weiterhin erkennt man im zeitlichen Verlauf der Generierung der aktiven Spezies eine sigmoidale Kurvenform. Sigmoidale Reaktionsprofile treten auf, wenn ausgehend von der Startsubstanz **A** (z.B. Fe^{II}) bestimmte Zwischenstufen **B** (z.B. Fe^{III} -superoxo) zeitlich vor der beobachteten Spezies **C** (z.B. $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ oder Fe^{III} -OOH) signifikante Konzentrationen annehmen und anschließend weiter zerfallen, d.h. eine relativ hohe Stabilität aufweisen (Abbildung 5.3). Im Allgemeinen findet man eine beschleunigte Zunahme einer Spezies auch in autokatalytischen Reaktionen.

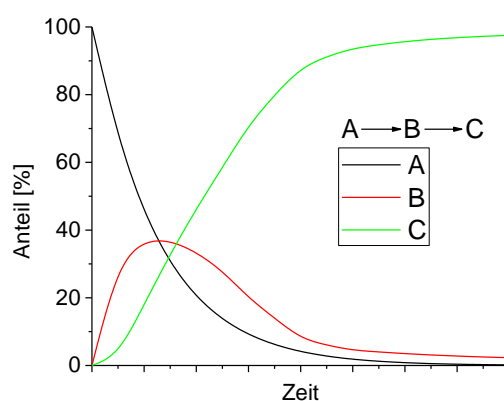


Abbildung 5.3: Vereinfachtes zeitliches Anteils-/Konzentrationsprofil einer Reaktion mit Folgereaktion.

Das vereinfachte Profil in Abbildung 5.3 zeigt ein Plateau für die Spezies **C**, was in der Reaktion von $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ mit DMCH oder Cyclohexen (Abbildungen 5.1 und 5.2) nicht vorgefunden wird, da die generierte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies selbst auch mit DMCH oder Cyclohexen weiterreagiert.

Um die Anpassung von kinetischen Daten an diese sigmoidale Kurvenform und Reaktionsverzögerung zu umgehen, wurden Sauerstoffaktivierungsreaktionen mit einem Substrat durchgeführt, welches eine deutlich niedrigere BDE besitzt, als DMCH. Mit 9,10-Dihydroanthracen (DHA) wurde ein Edukt gewählt, dessen BDE bei etwa 75 kcal/mol liegt.^[80] Unter der Annahme, dass eine hypothetische Fe^{III} -superoxo Spezies reaktiver ist, als die zum Ende der Aktivierung detektierte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies (wie es aus Schema 5.3 zu entnehmen ist), sollte das Reaktionsprofil für die Erzeugung von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ bei Substraten mit kleiner BDE weniger sigmoidalen und mehr exponentiellen Charakter haben. Vereinfacht kann man nach Abbildung 5.3 dann davon ausgehen, dass eine Spezies **B** (z.B. Fe^{III} -superoxo) geringere Konzentrationen aufweist und dadurch der sigmoidale Kurvenverlauf von **C** (z.B. $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ oder Fe^{III} -OOH) einen höheren exponentiellen Charakter bekommt. Ein Nachteil ist jedoch, dass die niedrige BDE dazu führt, dass reaktive Spezies eine äußerst geringe

Konzentration aufweisen und somit im UV-Vis nicht detektierbar sind. Das Oxidationsprodukt Anthracen hat allerdings drei deutliche Banden im UV-Absorptionsbereich, mit deren Hilfe die Kinetik verfolgt werden kann. In der Theorie sind die k_{obs} Werte dieser ansteigenden Banden identisch, daher werden für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung die Mittelwerte der k_{obs} Werte und deren Standardabweichungen herangezogen. Bei diesen Versuchen wurde die Substratkonzentration konstant belassen, während die Komplexkonzentration variiert wurde.

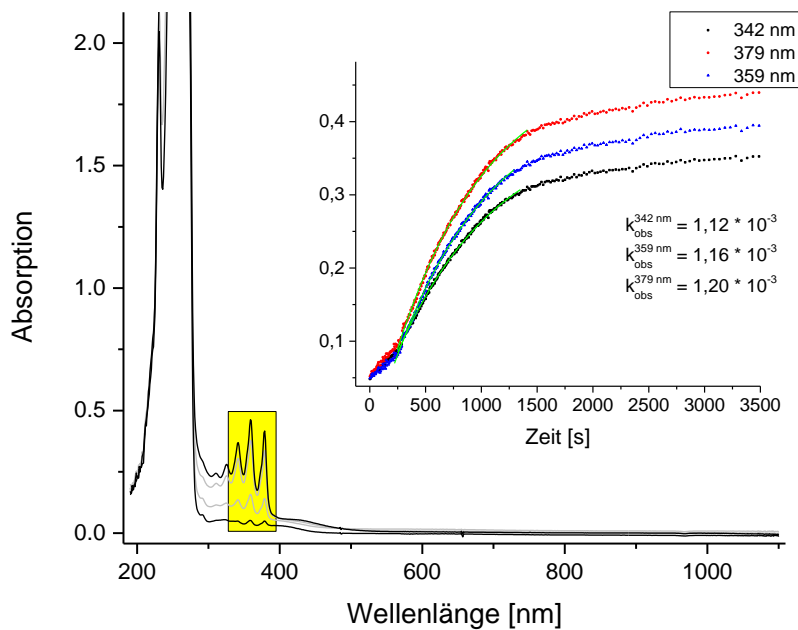


Abbildung 5.4: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 0,1 mM [(L)Fe(OTf)₂] mit 10 mM DHA bei 0 °C in DCM unter Sauerstoffatmosphäre.

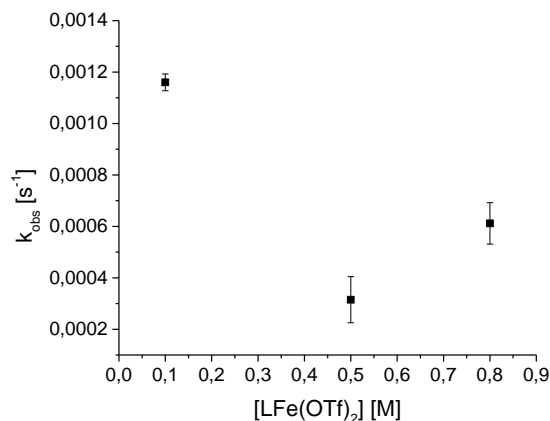


Abbildung 5.5: Ermittelte k_{obs} Werte gegen die Konzentration des Startkomplexes.

An Abbildung 5.4 wird deutlich, dass selbst bei Substraten mit sehr kleinen BDE keine ideale Reaktionskinetik pseudo erster Ordnung angepasst werden kann, da sich die Absorptionen der

relevanten Banden zeitlich nicht ideal entwickeln. Abbildung 5.5 belegt, dass eine Anpassung der angenommenen Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung aus den k_{obs} Werten der Einzelreaktionen ebenfalls nicht möglich ist. Somit wird eine Folgereaktion – definiert aus dem Mechanismus in Schema 5.3 – als Hauptgrund für die Reaktionsverzögerung und das Reaktionsprofil ausgeschlossen. Um über die entstehenden Spezies weitere Informationen zu erhalten, wurden UV-Vis-Spektren bei Raumtemperatur in Acetonitril und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Dichlormethan, gefolgt von ESR Spektren der Reaktionslösungen in Dichlormethan aufgenommen, bei denen das eingesetzte DMCH eine unbestimmte Zeit Luftsauerstoff ausgesetzt war ($\text{DMCH}^{\text{aged}}$). Das Substrat könnte somit durch Luftsauerstoff bereits zu geringen Mengen oxidiert worden sein.

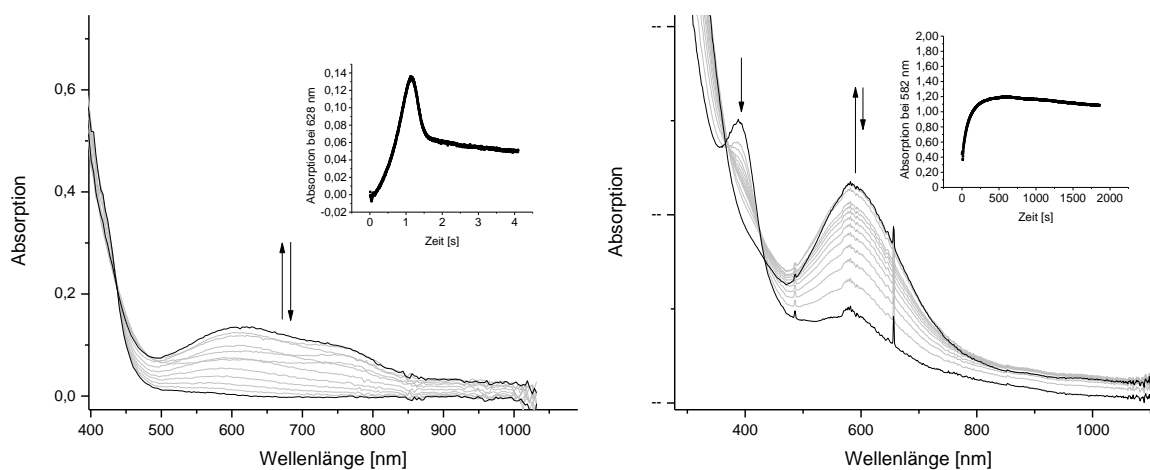


Abbildung 5.6: links: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und 200 eq $\text{DMCH}^{\text{aged}}$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Acetonitril (halbgesättigt mit Sauerstoff); rechts: gemessen bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DCM unter Sauerstoffatmosphäre.

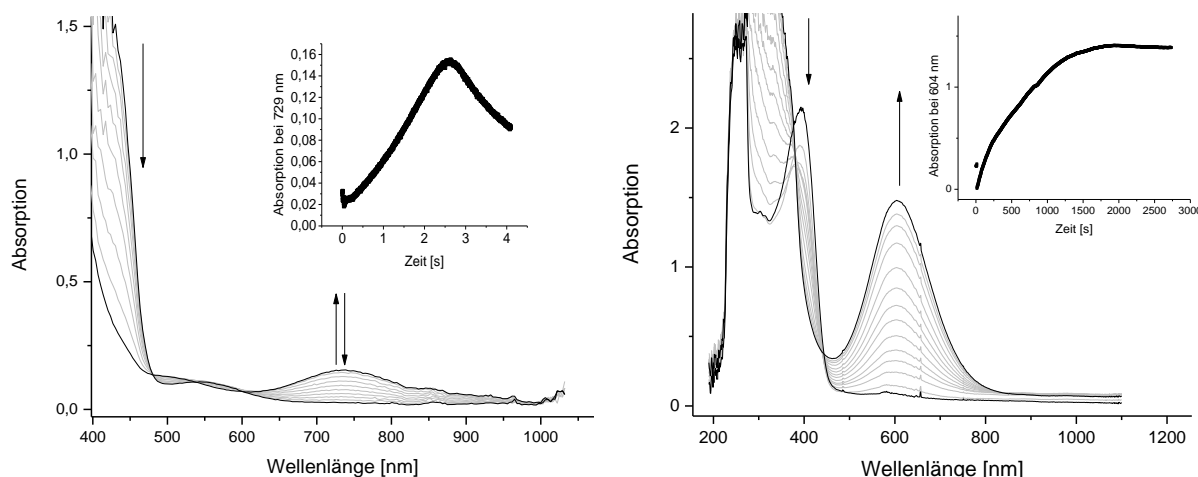


Abbildung 5.7: links: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ und 200 eq $DMCH^{aged}$ bei 25 °C in Acetonitril (halbgesättigt mit Sauerstoff); rechts: gemessen bei -80 °C in DCM unter Sauerstoffatmosphäre.

Auffallend an diesen Reaktionen ist der schnelle Reaktionsablauf bei Raumtemperatur mit dem vermeintlich kompletten Wegfall der Reaktionsverzögerung. Ähnlich verhalten sich die Lösungen bei -80 °C in Bezug auf die Reaktionsverzögerung, d.h. diese ist kaum vorhanden. Im UV-Vis Spektrum wird eine Spezies detektiert, die im typischen Bereich von Fe^{III} -OOH bzw. Fe^{III} -OOR absorbiert. Der hier detektierte Komplex lässt sich auch durch Zugabe von $DMCH^{aged}$ zu der bereits oxidierten hochvalenten $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ Spezies erzeugen, wie aus der Reaktion von $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ und dem Substrat DMCH hervorgeht. Hier soll zunächst, wie in Kapitel 4 beschrieben, die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von DMCH mit $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ bestimmt werden. Die hochvalente Eisenspezies wird aus $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit S^{PHIO} erzeugt und das Substrat $DMCH^{aged}$ zugegeben.

Hier wird allerdings ein anderes Reaktionsverhalten detektiert, als es in Kapitel 4 bei der CH Aktivierung der Fall ist. Anders als es bei der Reduktion von $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ zu $[(L^O)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$ der Fall sein sollte, wird eine Spezies detektiert, die eine Absorptionsbande bei etwa 602 bis 604 nm aufweist. Eine mögliche Interpretation ist, dass das hochvalente $Fe^{IV}=O$ (Bande bei 725 nm) mit leicht oxidierbaren Bestandteilen der Substratlösung reagiert, um anschließend mit dem Substrat selbst ein Fe^{III} Addukt zu bilden, welches im erwähnten Spektralbereich absorbiert (etwa 602 bis 604 nm, s. Abbildung 5.7. rechts, bzw. Abbildung 5.8)

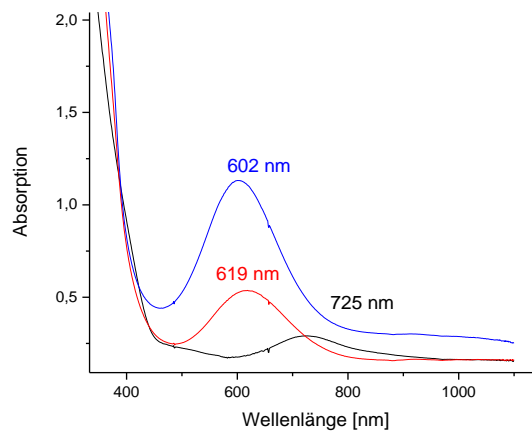


Abbildung 5.8: schwarz: hochvalente Spezies aus der Reaktion von 1,1 mM $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 1,2 eq 5PhIO ; rot: erstes Spektrum nach Zugabe von 600 eq $DMCH^{aged}$; blau: Reaktionslösung nach 60 min Reaktionsdauer. Alle Spektren wurden in DCM bei $-60\text{ }^\circ C$ aufgenommen.

Die ESR Spektren der in Dichlormethan bei $-80\text{ }^\circ C$ abgefangenen reaktiven Spezies zeigen im Fall der tetradentaten Liganden ein dominantes high-spin Eisen(III)-Signal, welches nur wenig Informationen zur Reaktion liefert. Die pentadentaten Liganden hingegen zeigen ein Reaktionsgemisch aus high-spin Eisen(III) und einem low-spin Eisen(III) mit rhombischer Symmetrie, welche durch die schwache Schulter annähernd axial erscheint.

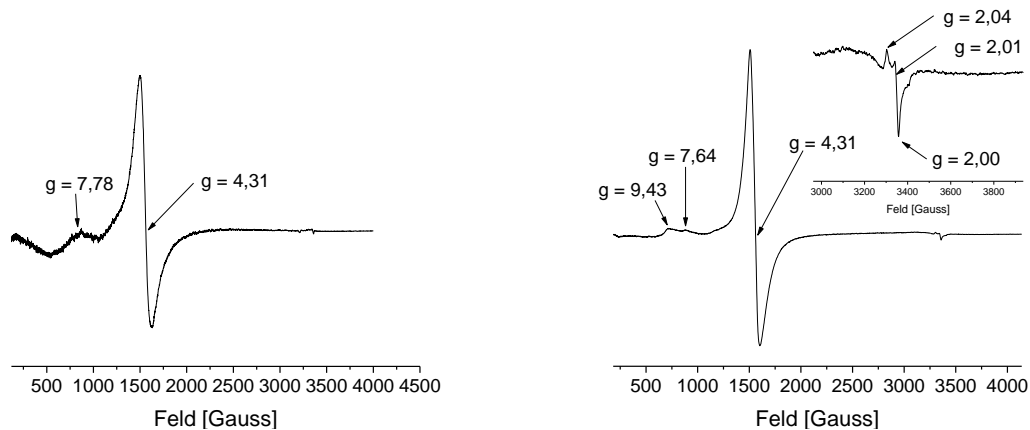


Abbildung 5.9: links: ESR-Spektrum der bei $-80\text{ }^\circ C$ abgefangenen Spezies aus der Reaktion von 1 mM $[(L)Fe(OTf)_2]$ mit 200 eq $DMCH^{aged}$ in DCM unter Sauerstoffatmosphäre, gemessen bei 9,4288 GHz. Rechts: gleiche Reaktionsbedingungen allerdings mit 1 mM $[(MeO-L)Fe(OTf)_2]$ als Startkomplex gemessen bei 9,4207 GHz. Beide Messungen wurden bei 5 K, Modulationsamplitude $3 \cdot 10^{-4}\text{ T}$, -frequenz: 100 kHz durchgeführt.

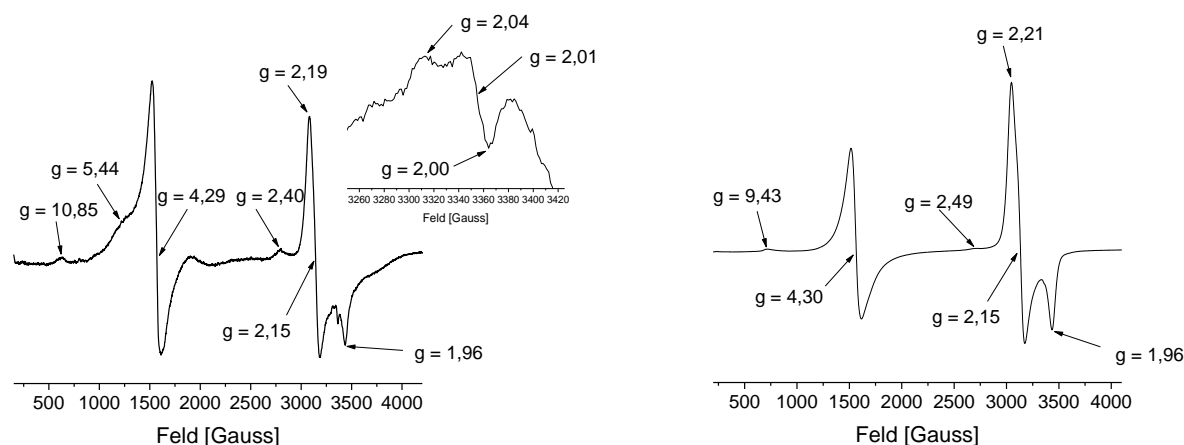


Abbildung 5.10: links: ESR-Spektrum der bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgefangenen Spezies aus der Reaktion von $1\text{ mM }[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit $200\text{ eq DMCH}^{\text{aged}}$ in DCM unter Sauerstoffatmosphäre, gemessen bei $9,4369\text{ GHz}$. Rechts: gleiche Reaktionsbedingungen allerdings mit $1\text{ mM }[(MeO-L^O)Fe(OTf)_2]$ als Startkomplex gemessen bei $9,4179\text{ GHz}$. Beide Messungen wurden bei 5 K , Modulationsamplitude $3 \cdot 10^{-4}\text{ T}$, -frequenz: 100 kHz durchgeführt.

Low-spin ESR-Signale, wie sie in Abbildung 5.10 bei g-Werten um 2.21 bis 1.96 zu sehen sind, wurden zuvor in Arbeiten von Bautz,^{[78],[143]} Merz^{[140],[144]} und Menzel^[145] erwähnt und diskutiert. Die sehr ähnlichen Spektren wurden je nach Reaktionsbedingungen einerseits $[(L^O)Fe^{III}-OOH]^{2+}$ ^[144] und andererseits $[(L)Fe^{III}-OOR]^{2+}$ ^[143], $[(L^O)Fe^{III}-OOR]^{2+}$ ^[145] zugeordnet, wobei einige Rückschlüsse durch Vergleiche mit bekannten Komplexen gezogen wurden.^[144] Eine vollständige Charakterisierung wurde aber bisher nicht durchgeführt. In Bezug auf die vorliegende Arbeit muss ein wichtiges Zitat von Menzel erwähnt werden: “Die violette Spezies ist ebenfalls in Acetonitril beobachtbar, unter sauerstofffreien Bedingungen entsteht sie jedoch nicht.”^[145] (Anmerkung: Spezies, die im Bereich um $550\text{-}600\text{ nm}$ absorbieren, erscheinen violett).

Sollte in der Reaktion von $[(L^O)Fe^{II}]^{2+}$ mit $DMCH^{\text{aged}}$ eine $Fe^{III}-OOH$ Spezies entstehen, könnte man diese im Gegensatz zu einer $Fe^{III}-OOR$ Spezies mit einer Base deprotonieren und zumindest in kleiner Konzentration in eine Fe^{III} -peroxo Spezies überführen. Hierfür wurden der Lösung des $DMCH^{\text{aged}}$ zusätzlich 1 bzw. 10 Äquivalente Triethylamin (TEA) (bezogen auf das $[(L^O)Fe^{II}]^{2+}$) hinzugegeben (Abbildung 5.11).

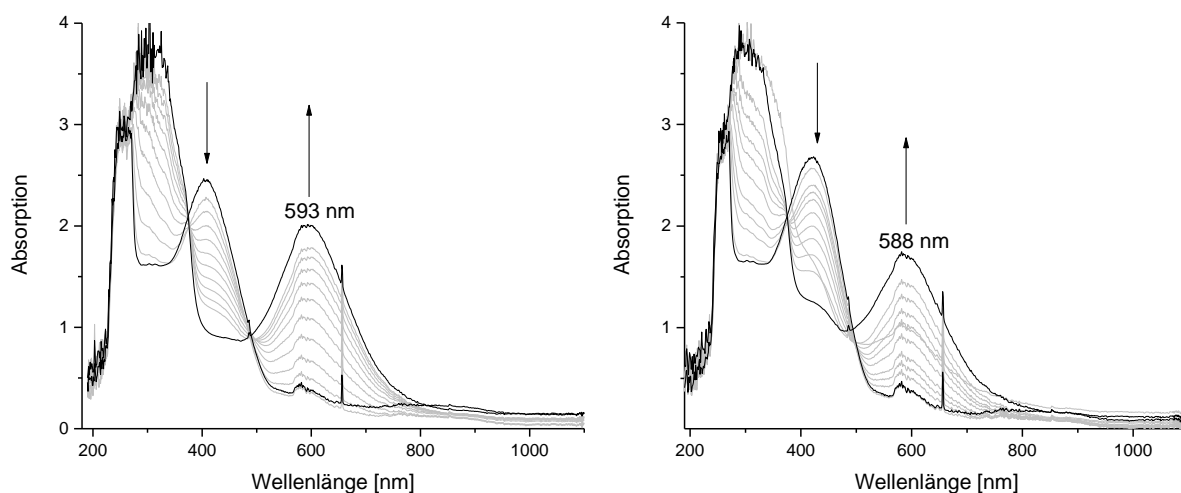


Abbildung 5.11: links: Reaktion von 1 mM $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 1 eq TEA, 200 eq $DMCH^{aged}$; rechts: Reaktion von 1 mM $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 10 eq TEA, 200 eq $DMCH^{aged}$. $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in DCM unter Sauerstoffatmosphäre.

Eine $(L^O)Fe^{III}$ -peroxo Spezies wurde bereits beschrieben.^[144] Diese wurde durch die in Abbildung 5.11 erwähnten Reaktionsbedingungen jedoch nicht erhalten, wodurch man folgern kann, dass die in Dichlormethan beobachtete Spezies keine Fe^{III} -OOH Spezies ist, die man im ersten Schritt der Sauerstoffaktivierung mit organischen Substraten erwartet. Das bestätigt auch die Reaktion aus diesem Intermediat mit Perchlorsäure oder Trifluormethansulfonsäure als Protonendonator. Während bei der Zugabe von Protonen zur Fe^{III} -OOH Spezies eine Weiterreaktion nach Schema 1.5 zu Wasser und einer hochvalenten Eisenspezies erwartet wird, reagiert die hier erhaltene Spezies weder mit Perchlorsäure noch mit Trifluormethansulfonsäure zu einer hochvalenten Spezies. Aus diesen Erkenntnissen wird geschlossen, dass es sich bei dem unbekanntem Komplex aus der Reaktion von $DMCH^{aged}$ und $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ unter aeroben Bedingungen um eine thermisch wenig stabile Fe^{III} -OOR Spezies handeln muss. Dementsprechend geht auch bei den Reaktionen von $DMCH^{aged}$ mit anderen Bispidin-Eisenkomplexen, wie $[(L)Fe(OTf)_2]$, $[(MeO-L)Fe(OTf)_2]$ und $[(MeO-L^O)Fe(OTf)_2]$ (Abbildungen 5.6, 5.7, 5.9 und 5.10) zunächst eine thermisch wenig stabile Fe^{III} -OOR Spezies hervor.

5.3 Einfluss von Radikalen auf den Reaktionsverlauf

Es liegt nahe, dass eine Autoxidation des Substrates zuerst einsetzen muss, bevor bei der Reaktion mit Bispidin-Fe(II)komplexen reaktive Intermediate gebildet werden können (vergleiche DMCH^{aged} mit aufgereinigten Startsubstanzen). Autoxidationen sind bei organischen Substraten bekannt, jedoch finden diese in erwähnenswertem Maßstab zumeist bei Substanzen statt, die bereits aktivierte C-H Bindungen haben, wie Diethylether,^[146] oder aber bei deutlich höheren Temperaturen bzw. hohen Sauerstoffpartialdrücken.^[147] Autoxidationen verlaufen radikalbasiert.^[147] Hierbei geht man von der Entstehung von Alkylradikalen, sowie Alkylperoxyradikalen aus. Alkylradikale sind hochreaktiv und werden durch Anwesenheit von Luftsauerstoff bei genügend hohem Partialdruck diffusionskontrolliert abgefangen und zu Alkylperoxyradikalen umgesetzt.^[147] Ob die oben beobachteten Reaktionen tatsächlich aufgrund von Alkylradikalen bzw. Alkylperoxyradikalen initialisiert werden, soll anhand von Vergleichsreaktionen mit zwei der reaktiven vierzähligen Bispidin-Eisen Komplexe durch Zugabe von substöchiometrischen Mengen Wasserstoffperoxid untersucht werden.

Ist die Aktivierung von Sauerstoff mit Bispidin-Eisenkomplexen und organischen Substraten tatsächlich von organischen Radikalen zu Beginn der Reaktion abhängig, so müsste man in Vergleichsreaktionen bei denen Radikale erzeugt werden, Geschwindigkeitsabhängigkeiten erkennen. Wie in Schema 1.5 beschrieben, führt die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu Bispidin-Eisen(II)komplexen zu der Bildung von hochvalenten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ und Hydroxylradikalen, bzw. zu $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ und Wasser. Bis auf Wasser sind alle erzeugten Spezies in der Lage, Alkylradikale zu generieren, welche anschließend von Sauerstoff abgefangen werden können. Eine hohe Menge Wasserstoffperoxid müsste daher eine hohe Menge Radikale erzeugen. Diese hohe Menge Radikale hat direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was in den nachfolgenden Versuchen untersucht wird.

Für diese Versuche werden nur die Komplexe detailliert gezeigt, bei denen signifikante und deutliche Änderungen der UV-Vis Banden erkennbar waren. In diesem Fall sind das die Komplexe $[(\text{Cl-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ mit dem Substrat DMCH und Wasserstoffperoxid. Unter diesen Bedingungen erkennt man für $[(\text{Cl-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ die Bildung einer Bande bei 781 nm, die wie bei anderen Bispidin-Eisen Komplexen einem $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ zugeordnet wird.

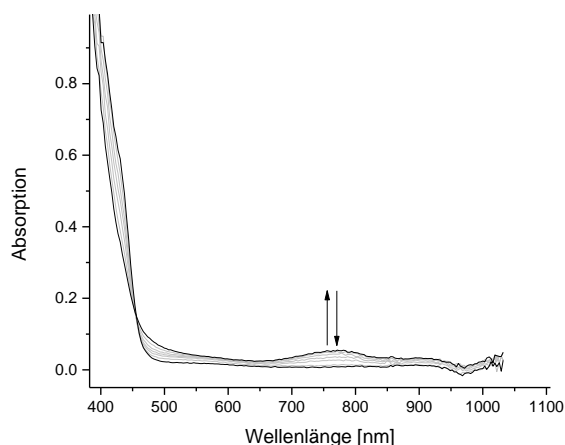


Abbildung 5.12: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM [(Cl-L)Fe(OTf)₂], 1 mM H₂O₂ und 40 eq DMCH bei 25 °C in Acetonitril unter Sauerstoffatmosphäre.

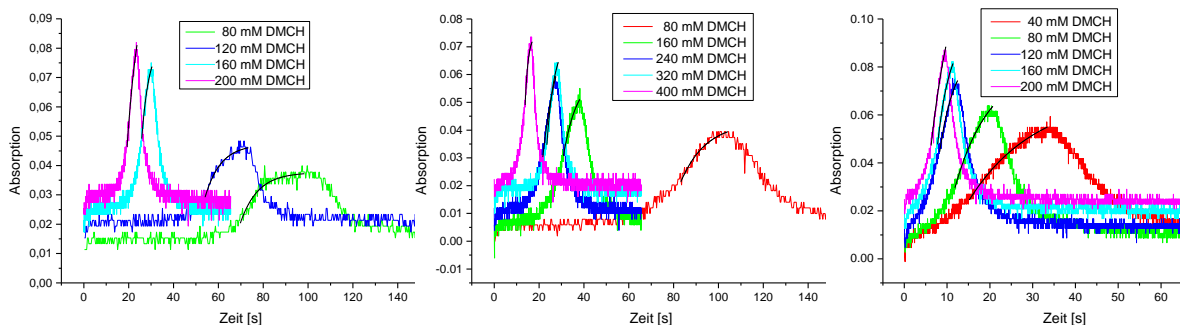


Abbildung 5.13: zeitliches Profil der [(Cl-L)Fe^{IV}=O]²⁺ Bande bei 781 nm der Reaktion von 1 mM [(Cl-L)Fe(OTf)₂], 0,01 mM (links), 0,1 mM (Mitte), 1 mM (rechts) H₂O₂ und 40-200 eq DMCH bei 25 °C in Acetonitril unter Sauerstoffatmosphäre.

Aus den dargestellten Reaktionsprofilen der Abbildung 5.13 wird klar ersichtlich, dass eine Abhängigkeit des Reaktionsprofils von der Wasserstoffperoxidkonzentration gegeben ist. Durch Steigerung der Wasserstoffperoxidkonzentration tritt die Reaktion früher ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann nur schwer ermittelt werden. Die bestmöglichen Fits der Generierung der reaktiven Bande wurden in Abbildung 5.14 zusammengefasst um eine Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen.

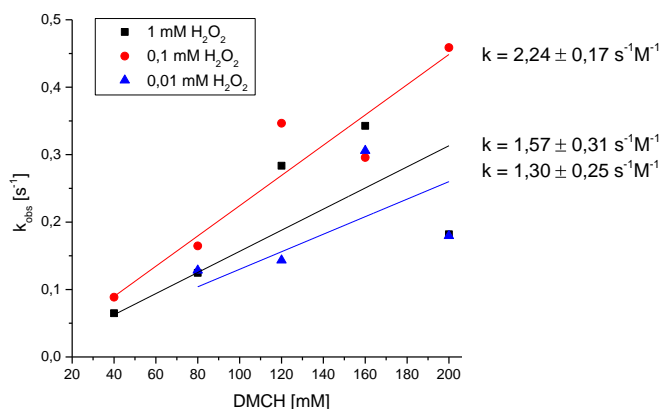


Abbildung 5.14: Geschwindigkeitskonstanten der H_2O_2 -abhängigen DMCH Oxidation mit $[(\text{Cl-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$.

Die lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffperoxidkonzentration konnte nicht nachgewiesen werden, wie es an den k -Werten der Abbildung 5.14 offensichtlich wird. Der Grund hierfür ist das schwierige Angleichen der Exponentialfunktionen an die zeitliche Entwicklung der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande. Erwartet wurden k -Werte, die mit steigender Radikalkonzentration größer werden. Der unerwartete Höchstwert für die 0,1 mM Wasserstoffperoxidlösung belegt deutlich, dass die Reaktion zur Bildung der reaktiven $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies nicht nach dem Zeitgesetz zweiter Ordnung verläuft.

Setzt man unter gleichen Bedingungen den Komplex $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ ein, so fällt bei Betrachtung der Reaktion in Abbildung 5.15 auf, dass unabhängig von der Wasserstoffperoxidkonzentration die $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande bei erwarteten 750 nm aufgrund sehr geringer Konzentration nicht zu sehen ist. Die Reaktion wird durch die intensive MLCT Bande bei 503 nm und deren Schulter bei etwa 590 nm dominiert, die während der Reaktion an Intensität verlieren und gegen Ende der Reaktion wieder deutlich ansteigen, was auf die Rückbildung des Startkomplexes schließen lässt. Diese Bande macht es auch schwierig, eine intensitätsschwache $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bande deutlich zu erkennen, wie sie in Kapitel 4 zu sehen war. Die CT Banden werden einem Fe^{II} -zu-Pyridin-MLCT zugeordnet, der in höheren Oxidationsstufen des Eisens nicht mehr zu sehen ist.

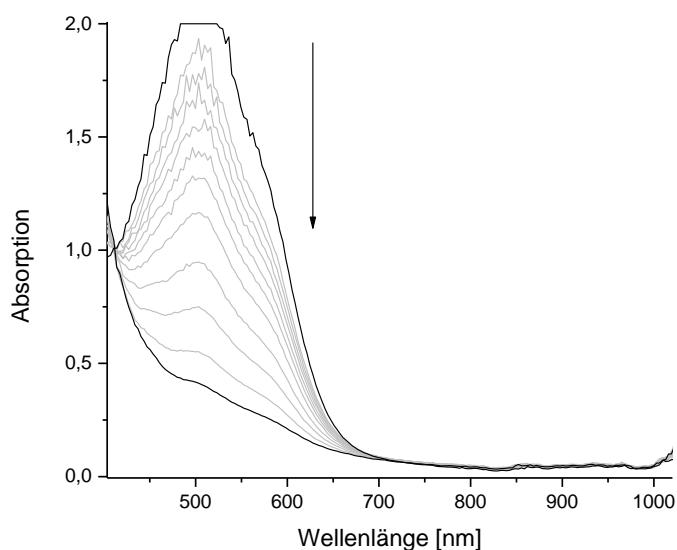


Abbildung 5.15: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$, 0,01 mM H_2O_2 und 200 eq DMCH bei 25 °C in Acetonitril unter Sauerstoffatmosphäre.

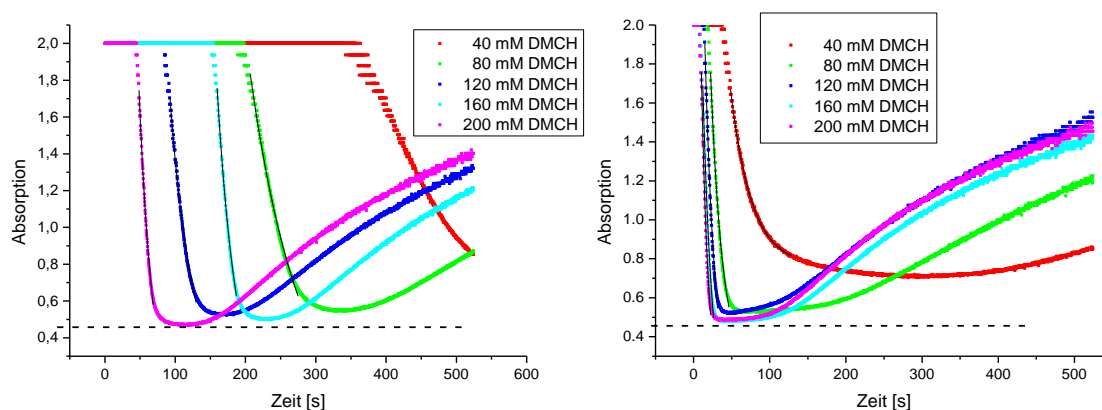


Abbildung 5.16: Zeitliches Profil der Abnahme der Bande bei 503 nm der Reaktion von 1 mM $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$, 0,1 mM (links), 1 mM (rechts) H_2O_2 und 40-200 eq DMCH bei 25 °C in Acetonitril unter Sauerstoffatmosphäre.

In Abbildung 5.16 (gestrichelte Linie) erkennt man, dass die MLCT Bande bei 503 nm unabhängig von der Wasserstoffperoxidkonzentration gleichmäßig an Intensität verliert. Durch die alleinige Oxidation des Fe^{II} zum Fe^{III} durch das eingesetzte Wasserstoffperoxid ist das Verhalten nicht erklärbar, da aus der bewusst substöchiometrischen Konzentration keine vollständige Oxidation des Eisens durch Wasserstoffperoxid erreicht werden kann. Die Reaktionen verlaufen demnach autokatalytisch. Eine Reaktion mit 0,01 mM H_2O_2 Konzentration konnte nur mit 200 eq DMCH im gemessenen Zeitrahmen beobachtet werden und wird daher bei der Betrachtung des Gesamtergebnisses vernachlässigt.

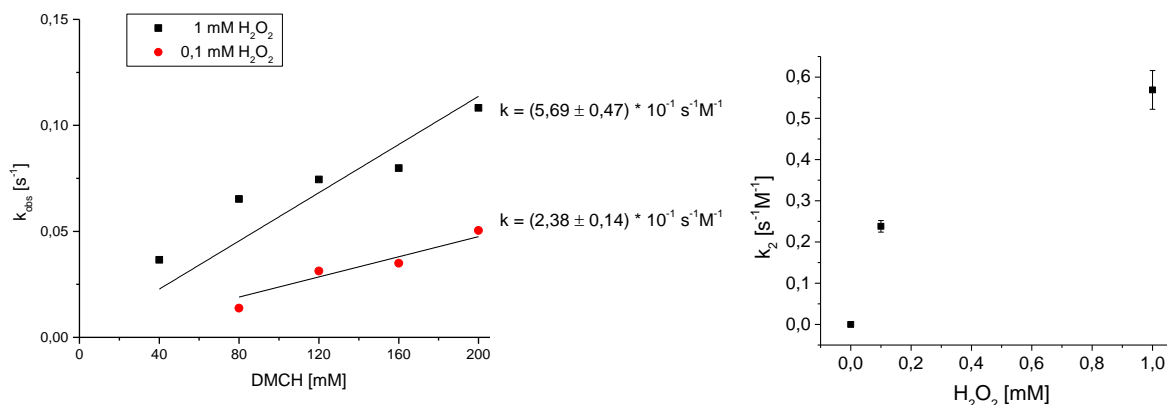


Abbildung 5.17: Geschwindigkeitskonstanten der H₂O₂-abhängigen DMCH Oxidation mit [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] mit k-Werten gegen die H₂O₂ Konzentration.

Die Interpretation der erhaltenen k-Werte ist auch hier schwierig. Sind die Wasserstoffperoxidkonzentrationen zu niedrig, so lassen sich die Daten aus UV-Vis Spektren nicht mehr auswerten (eine Analyse mit 0,01 mM H₂O₂ konnte nicht durchgeführt werden) und Konzentrationen > 1eq würden zu einer katalytischen Oxidation des Substrates führen, wie bereits in den Schemata 1.4 und 1.5 angedeutet wurde. Eine exponentielle Anpassung des Reaktionsverlaufs von [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] mit DMCH und höheren Mengen H₂O₂ ist demnach nicht möglich. Daher kann hier nur geschlossen werden, dass die Generierung von Radikalen einen Einfluss auf den Mechanismus und die Geschwindigkeit hat, allerdings nicht, mit welcher Gesetzmäßigkeit.

Die Signifikanz von organischen Radikalen wird weiterhin in den Reaktionen von [(L)Fe(OTf)₂] mit DMCH, 1,4-Dimethylcyclohexan (1,4-DMCH) sowie deren Reaktionen mit Radikalfängern bzw. Radikalstartern verdeutlicht. Die Reaktion von [(L)Fe(OTf)₂] mit DMCH und Sauerstoff macht sich besonders durch die Ausbildung einer [(L)Fe^{III}-OOR] Spezies bemerkbar, die über einen Zeitbereich von mehreren Stunden im UV-Vis-Spektrum beobachtet werden kann, während *trans*-1,2-DMCH und Methylcyclohexan nicht reagieren.^[141] Der für diese Studie wichtigste Unterschied zwischen DMCH und 1,4-DMCH ist der Unterschied in deren Reaktivität bezüglich der tertiären CH-Bindungen. In Literaturstellen zu CH-Aktivierungen^[148] wird die tertiäre CH-Bindung in *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan als etwa 7 mal reaktiver beschrieben, als die in *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan. Die Reaktivität von 1,4-DMCH wird ähnlich eingeschätzt, wie die von *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan, die von Methylcyclohexan ebenfalls deutlich geringer als die von *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan. Die folgende Tabelle zeigt auf, unter welchen Bedingungen

eine Reaktion zur Bildung der typischen (L)Fe^{III}-OOR Bande im UV-Vis Spektrum stattgefunden hat.

Tabelle 5.1: Reaktionsvergleich von 1 mM [(L)Fe(OTf)₂] und organischen Substraten nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur in Acetonitril; als Radikalstarter wurden 180 eq Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) (bezogen auf den Startkomplex) gewählt, als Radikalfänger jeweils 9 eq 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (A = Antioxidans), 4,5 eq Bromtrichlormethan (C = Kohlenstoffradikalfänger) und 4,5 eq Diphenylamin (O = Sauerstoffradikalfänger). (UV-Vis-Spektren s. Anhang, Abbildung S32)

Eintrag	Substrat	Radikalstarter	Radikalfänger	Fe ^{III} -OOR beobachtet
a	1,2-DMCH (200 eq)	-	-	✓
b	1,2-DMCH (200 eq)	-	✓ A	-
c	1,2-DMCH (200 eq)	-	✓ C	✓*
d	1,2-DMCH (200 eq)	-	✓ O	-
e	Methylcyclohexan (200 eq)	-	-	-
f	Methylcyclohexan (200 eq)	✓	-	✓
g	1,4-DMCH (400 eq)	-	-	-
h	1,4-DMCH (400 eq)	✓	-	✓
i	-	✓	-	-

* Intensität im erwarteten Absorptionsbereich deutlich stärker, jedoch keine klare Bande erkennbar, wie in den anderen Fällen einer Reaktion

Aus dieser Versuchsreihe ist erkennbar, dass Radikale einen wichtigen Einfluss auf die Initialisierung der Reaktion ausüben. Die Bezugsreaktion a wird durch Zugabe von Radikalfängern, die mit Sauerstoffradikalen reagieren, komplett verhindert (Eintrag b und d). Bei Zugabe des Kohlenstoffradikalfängers Bromtrichlormethan (Eintrag c) findet zwar eine Reaktion statt, jedoch ist diese gehemmt, was am UV-Vis Spektrum zu sehen ist (Spektren s. Anhang, Abbildung S32). Die Reaktionen e, f, g und h bestätigen, dass eine gewisse Konzentration an Radikalen für eine Aktivierung notwendig ist. (Spektren s. Anhang, Abbildung S32)

In einer abschließenden Studie wird eine Serie von ESR-Spektren parallel zum beobachteten Reaktionsverlauf im UV-Vis-Spektrum der Reaktion von [(L⁰)Fe(OTf)₂] mit AIBN und DMCH aufgenommen, um auf mögliche Spezies im hier beobachteten Mechanismus zu schließen.

Als Radikalstarter wird nicht Wasserstoffperoxid gewählt, da mit AIBN bei Raumtemperatur kontrolliert und kontinuierlich über einen längeren Zeitraum kohlenstoffbasierte Radikale hervorgebracht werden.

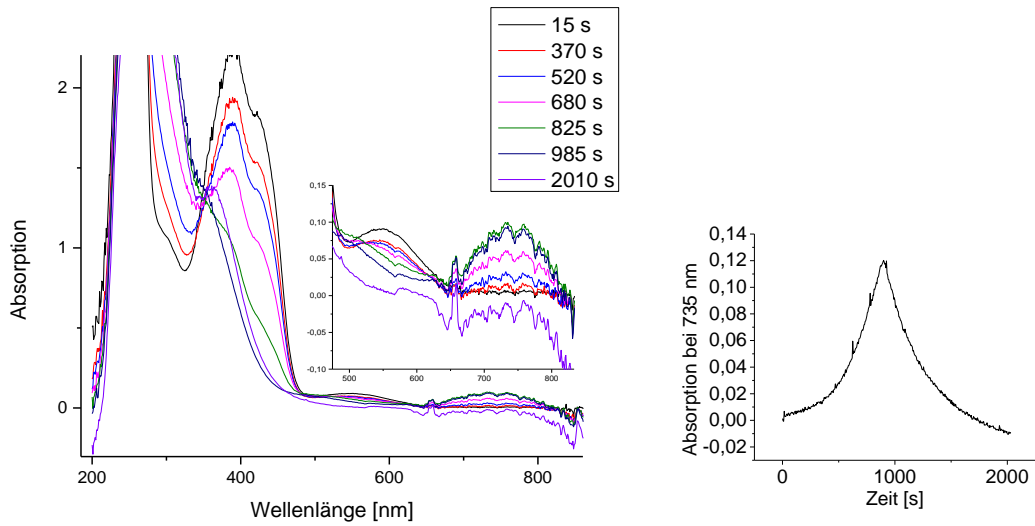


Abbildung 5.18: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 200 eq DMCH und 75 eq AIBN (links) und zeitlicher Verlauf der $Fe^{IV}=O$ Bande bei 735 nm (rechts).

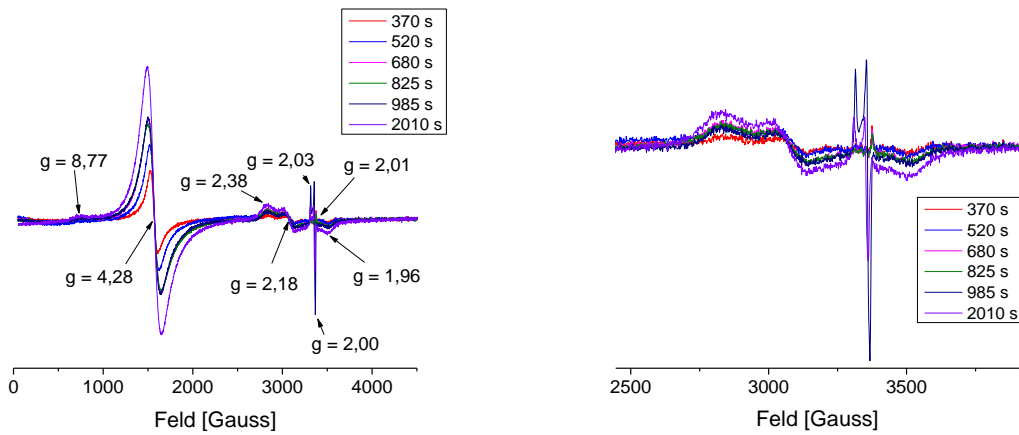


Abbildung 5.19: ESR Spektren der im UV-Vis Spektrum gezeigten Spezies. Messungen wurden bei 110 K, 9,4375 GHz, $3 \cdot 10^{-4}$ T Modulationsamplitude und 100 kHz Modulationsfrequenz durchgeführt.

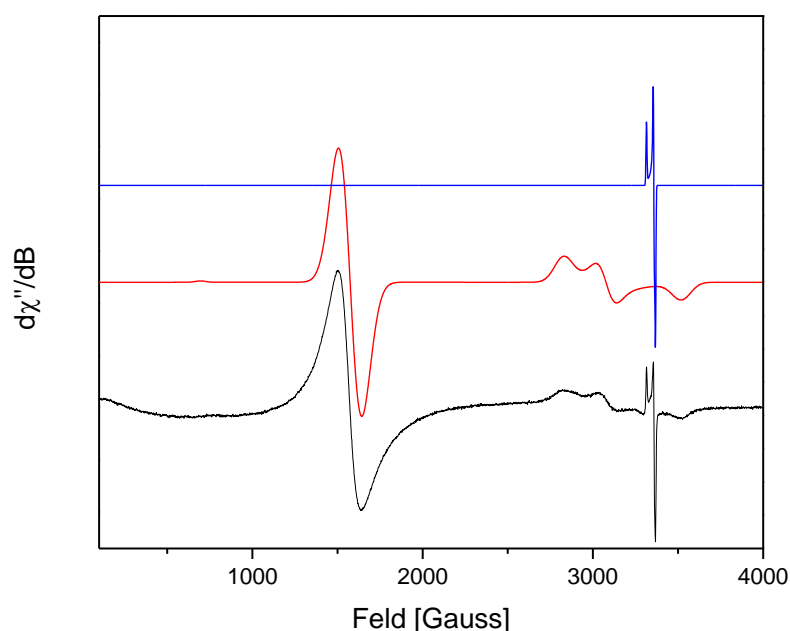


Abbildung 5.19b: ESR Spektren der Abbildung 5.19 bei 985 s (schwarz), simuliertes Spektrum für den $[(L^O)Fe^{III}(X)]$ Komplex (rot) und das sauerstoffbasierte Radikal (blau).^[149-151]

Das intensive ESR Signal im Bereich für high-spin Fe^{III} bei $g = 4,3$ wird unter den gegebenen Bedingungen einer $[(L^O)Fe^{III}-OR]$ - oder einer $[(L^O)Fe^{III}-OH]$ Spezies (Erläuterung nachfolgend) zugeordnet, welche auch bei einer $1 e^-$ -Oxidation in Acetonitril mit Wasserspuren entstehen können. Diese wird unter den gegebenen Bedingungen als stabiler erachtet, als eine $[(L^O)Fe^{III}-OOR]$ Spezies.^[57] Das Hauptaugenmerk wird vor allem auf die low-spin-Signale gerichtet, da aus diesen weitaus detailliertere Rückschlüsse zu erwarten sind. Im low-spin-Bereich entsteht fortlaufend eine rhombische Spezies mit g -Werten bei 2,38, 2,18 und 1,96. Die Signale deuten auf eine stabile Spezies hin, deren ESR-Signale bei fortschreitender Reaktion immer intensiver werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen könnte dieses rhombische Signal einer $(L^O)Fe^{III}$ Spezies zugeordnet werden, die aus $(L^O)Fe^{II}$ und AIBN resultiert. Diese Interpretation wird allerdings durch Blindexperimente mit $(L^O)Fe^{II}$ und AIBN ohne weiteres Substrat widerlegt (s. Anhang, Abbildung S33). Das deutliche, scharfe Signal mit annähernd axial-symmetrischer Geometrie mit $g = 2,03, 2,01$ und $2,00$, welches auch in Abbildungen 5.9 und 5.10 in geringer Konzentration gefunden wurde, wurde in der Bispidin-Eisen Chemie bislang nur bei der Reaktion von $[(L)Fe(OTf)_2]$ mit $tBu-OOH$ nach Bautz ebenfalls als sauerstoffbasiertes Radikal – allerdings mit axialer Symmetrie – charakterisiert und bei vorrausgehenden

Arbeiten intensitätsschwach mit $[(L)Fe(OTf)_2]$ bzw. $[(6-Me-L)Fe(OTf)_2]$ und DMCH nach Haag beobachtet.^{[78],[141]}

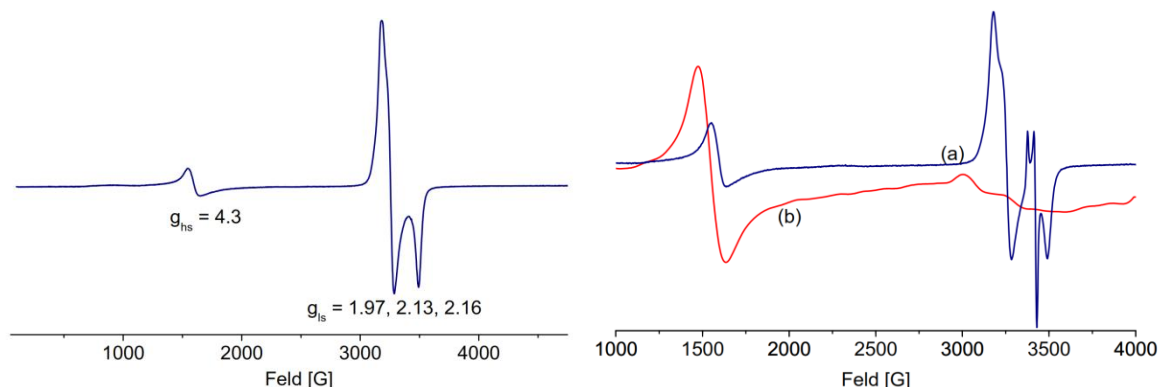


Abbildung 5.20: links: $(L)Fe^{III}$ ESR Signale des Reaktionsproduktes aus $[(L)Fe^{II}]^{2+}$ und $tBu-OOH$ bei 4 K in MeCN; rechts: $[(L)Fe^{III}]^{3+}$ ESR Signale des Reaktionsproduktes aus $[(L)Fe^{II}]^{2+}$ und $tBu-OOH$ bei a) 4 K und b) 130 K in DCM nach Bautz.^[78]

Neben den Spuren des scharfen annähernd axialen Signals bei $g = 2,04$ und $2,01$ (Abbildung 5.20 rechts, blau) wurde die dominante Spezies in Abbildung 5.20 (rechts, blau) mit g -Werten ähnlich wie in Abbildung 5.9 als low-spin $[(L)Fe^{III}-OO-tBu]^{2+}$ charakterisiert. Vergleicht man die Beobachtung von Bautz^[78] mit dem Reaktionsablauf der Abbildung 5.18 und den dazugehörenden ESR Spektren, entstehen sauerstoffbasierte Radikale gleichzeitig mit der Erzeugung einer $Fe^{IV}=O$ Bande im UV-Vis Spektrum, was auf den Ursprung des Sauerstoffradikals aus einer Spezies deutet, die zu $Fe^{IV}=O$ zerfällt. Zusätzlich muss beachtet werden, dass bei tiefer Temperatur durch Zugabe von $tBu-OOH$ zu Bispidin- Fe^{II} Komplexen in geringen Mengen $Fe^{IV}=O$ aus dem bereits postulierten homolytischen Zerfall eines $Fe^{III}-OO-tBu$ entstehen kann (Abbildung 5.21).^{[143],[152]}

Sauerstoffvermittelte Oxidation von CH Bindungen

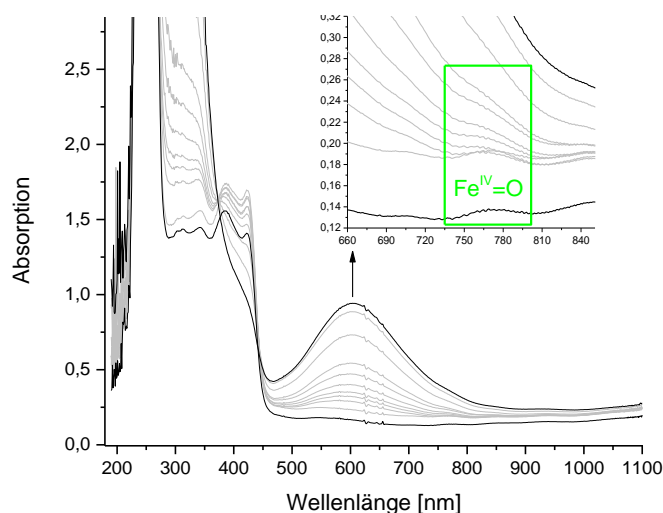


Abbildung 5.21: UV-Vis Spektrum der Reaktion von 1 mM [(L)Fe(OTf)₂] und 2 eq ^tBu-OOH in MeCN bei -35 °C unter Ar-Atmosphäre.

Dieses scharfe Signal wird einer Sauerstoffspezies zugeordnet, die aus dem homolytischen Zerfall eines Fe^{III}-OOR entsteht. Ein Alkoxyradikal erscheint soweit stabil, dass es kurzzeitig zu diesem Signal führen kann, bevor es entweder mit einem weiteren Fe^{II} reagiert, oder ein Wasserstoff abstrahiert und einen Alkohol als Oxidationsprodukt ergibt.

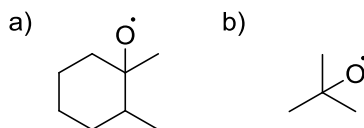
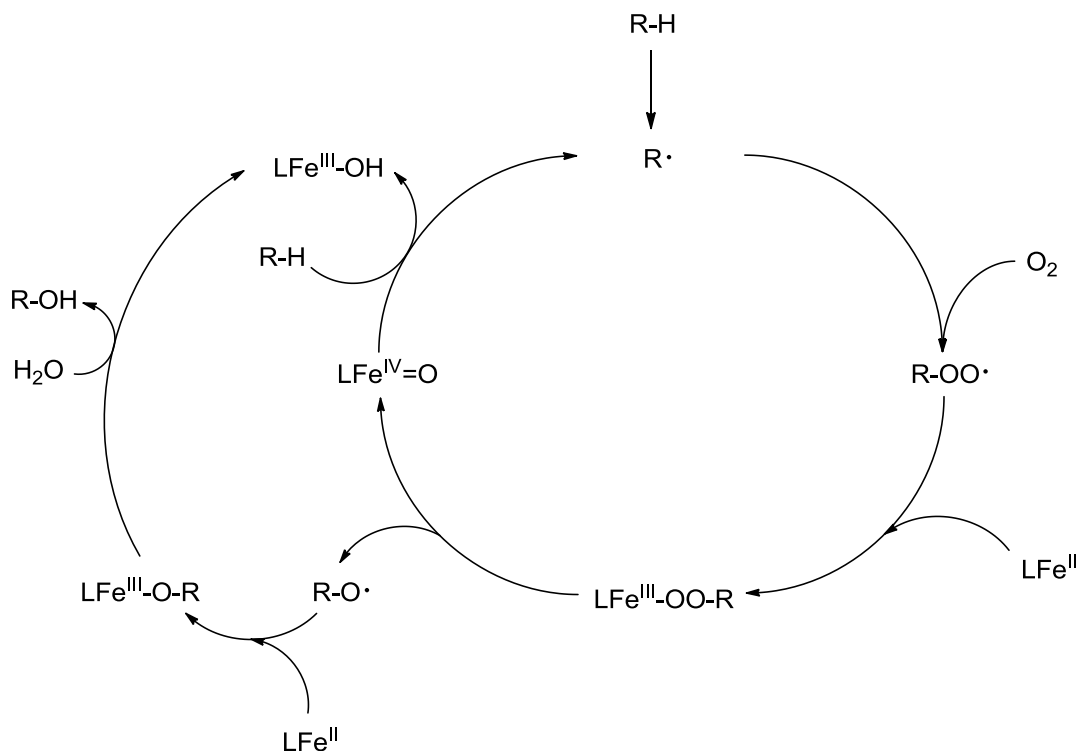


Abbildung 5.22: Sauerstoffbasierte Radikale der ESR-Spektren 5.19 a) und 5.20 b).

Die mögliche entstehende Fe^{III}-O-R Spezies wurde als [(L)Fe^{III}-O-^tBu]²⁺ aus der Reaktion in Abbildung 5.20 erhalten und massenspektrometrisch bereits detektiert.^[78]

5.4 Mechanismus zur sauerstoffvermittelten Oxidation von C-H Bindungen

Aus den geschilderten Erkenntnissen wird folgender Mechanismus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Bispidin-Eisenkomplexen vorgeschlagen:



Schema 5.4: Reaktionsmechanismus der Oxidation von organischen Substraten mit Bispidin-Eisen Komplexen und Sauerstoff.

Der Initialisierungsschritt ist laut dem formulierten Mechanismus die Erzeugung von Alkylradikalen, bzw. bei Anwesenheit von Luftsauerstoff die Erzeugung von Alkylperoxyradikalen gemäß einer Autoxidation. Eine Beteiligung des Mechanismus nach Nam^[142] bei der ersten Aktivierung von Sauerstoff kann nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch durch die hohen Redoxpotentiale nach Goldberg^[137] unwahrscheinlich. Unter den zu Beginn gegebenen Reaktionsbedingungen bildet sich aus dem Alkylperoxyradikal und einem Fe^{II} thermodynamisch instabiles Fe^{III}-OOR, welches durch UV-Vis- und ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Dieses zerfällt zu einem Alkoxyradikal welches im ESR-Spektrum deutlich detektiert werden kann und Fe^{IV}=O, welches im UV-Vis-Spektrum eine charakteristische Bande erzeugt. Das Alkoxyradikal, greift oxidativ entweder ein weiteres Fe^{II} an und bildet eine Spezies, die im ESR-Spektrum im Bereich um $g = 4,3$ ein Signal hervorruft. Eine weitere mögliche Reaktion, die das Alkoxyradikal eingeht ist die

Sauerstoffvermittelte Oxidation von CH Bindungen

Wasserstoffabstraktion, worauf ein Alkohol als Oxidationsprodukt hervorgeht. Dieses Alkoxyradikal entsteht simultan zum Aufbau der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies im UV-Vis Spektrum. Ein potentielles $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{R}$ kann als Base reagieren und ebenfalls den Alkohol bilden, wobei das Anion des deprotonierten Moleküls (in Schema 5.4 durch Wasser dargestellt) als neuer Koligand reagiert. Von der resultierenden $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]$ Spezies wird ein ESR-Signal bei $g = 4,3$ erwartet.^[57] Die potentielle Bezeichnung “Sauerstoffaktivierung durch Bispidin-Eisen Komplexe“ wird daher besser durch eine “Autokatalytische Oxidation mit Beteiligung von Bispidin-Eisen Komplexen nach einer Autoxidation des Substrates“ beschrieben.

6 Bispidin-Eisen katalysierte Wasseroxidation

6.1 Einleitung

Der Grundgedanke der Forschung an alternativen Energiequellen und -speichern geht auf die Tatsache zurück, dass die Ressourcen fossiler Brennstoffe, wie Erdöl und Erdgas kontinuierlich und unwiderruflich verbraucht werden, wohingegen der Energiebedarf der Menschheit stetig steigt.^[153] Während vor allem in China und Indien der Energiebedarf deutlich zunehmen wird,^[153] wird er in Deutschland vermutlich abnehmen.^[154] Das größte Energieeinsparpotential wird dem Wegfallen von ineffizient arbeitenden Kondensationskraftwerken zugerechnet, die durch Energieerzeugung aus erneuerbaren Quellen ersetzt werden.^[154] Energie, die aus erneuerbaren Quellen (z.B. Photovoltaik) generiert wird, hat den Vorteil, dass sie kohlenstoffdioxidneutral ist (Kosten für Anlagenproduktion ausgeschlossen). Es wird kein zusätzliches Kohlendioxid, das ein bedeutendes Treibhausgas ist, aus gebundenen Vorkommen in die Atmosphäre befördert. Diese Kohlenstoffdioxidneutralität ist ein wichtiger Punkt zur Erhaltung des natürlichen Klimas und der Einhaltung einer „2 °C Grenze“. Diese 2 °C Grenze beschreibt das schwierige und anspruchsvolle Vorhaben, vor allem Treibhausgase auf ein Maß zu reduzieren, sodass die Erderwärmung im Vergleich zu vorindustriellen Zeiten einen Wert von 2 °C nicht überschreitet,^[155] um den Klimawandel abzuschwächen und damit klimabedingten Katastrophen entgegen zu wirken. Die offensichtlichste Möglichkeit, Kohlenstoffdioxidemissionen zu vermindern, besteht darin, gänzlich auf Oxidationsprozesse mit Kohlenstoff als Energielieferant zu verzichten.

Neben Kohlenstoffdioxid ($\Delta_f H^0$ -393,5 kJ/mol)^[2] ist Wasser ($\Delta_f H^0$ -241,8 kJ/mol)^[2] ein weiteres energetisch tief liegendes Endprodukt in Oxidationsprozessen von organischen Molekülen mit Sauerstoff. Auf Kohlenstoff basierende Brennstoffe werden solange Vorräte vorhanden sind gefördert, wohingegen Wasserstoff als Energielieferant z.B. aus der Spaltung von Wasser, Biomasse oder fossilen Brennstoffen erst erzeugt werden muss. Die Spaltung aus Biomasse und fossilen Brennstoffen, welche ihren Anfang bei Mond fand,^[156] zieht allerdings einen negativen Aspekt mit sich. Sie ist wieder mit der Erzeugung von Kohlenstoffendprodukten mit höheren Oxidationszahlen verbunden. Somit stellt die Spaltung von Wasser zur Generierung von Wasserstoff und Sauerstoff einen interessanten alternativen

Prozess dar. Doch während die Erzeugung von Wasserstoff relativ einfach und schon früh auch katalytisch zufriedenstellend funktionierte,^[157] ist die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff wegen des vierfachen Ein-Elektronentransfers und dem Aufbau von relativ hohen Oxidationspotentialen ein schwierigeres Unterfangen und stellt daher den herausfordernden Teil der Wasserspaltung dar. Nennenswerte Ansätze zur Wasserspaltung mit rein anorganischen Substanzen im heterogenen Stoffgemisch sind schon länger bekannt. Man nutzte hier katalytische Systeme wie PtO_2 und IrO_2 ^[158] oder TiO_2 .^[159]

Organische Ligandensysteme bieten den Vorteil, dass man durch die Wahl der Donoren am katalytischen Zentrum gezielt das Redoxpotential beeinflussen kann. Durch die Erforschung des tetrameren Mangankomplexes mit Calcium im Photosystem II^[160] ging man zunächst auch bei der nicht-natürlichen Wasseroxidation im Labormaßstab davon aus, dass mindestens zwei Metallzentren benötigt werden, um zwei Sauerstoffatome sukzessiv zu oxidieren und diese soweit räumlich zueinander auszurichten, dass eine Bindungsknüpfung möglich wird. Es hat bis 2005 gedauert, bis schließlich der erste auf Ruthenium basierende mononukleare Katalysator zur Wasseroxidation publiziert wurde.^[161] Weitere drei Jahre danach wurde ein plausibler Reaktionsmechanismus für diesen Katalysator formuliert (Abbildung 6.1).^[162] Hierbei geht man von einem Ru^{II} Ruhezustand aus, an dem ein Wasser als Koligand koordiniert ist. Das Ruthenium wird durch zwei aufeinanderfolgende Oxidationsschritte durch Ce^{IV} in Ru^{IV} überführt und das koordinierende Wasser zeitgleich deprotoniert. Im darauffolgenden Schritt wird das Ru^{IV} zu Ru^{V} oxidiert, wobei der koordinierte Sauerstoff so elektrophil wird, dass ein Wasser nukleophil angreifen kann und eine Ru^{III} -hydroperoxo Spezies ausbildet. Diese wird nochmals durch Ce^{IV} und unter H^+ -Abgabe zu einer Ru^{IV} -peroxid Spezies oxidiert, welche unter interner Redoxreaktion und einem substituierenden Wasser ein Molekül Sauerstoff abstößt.

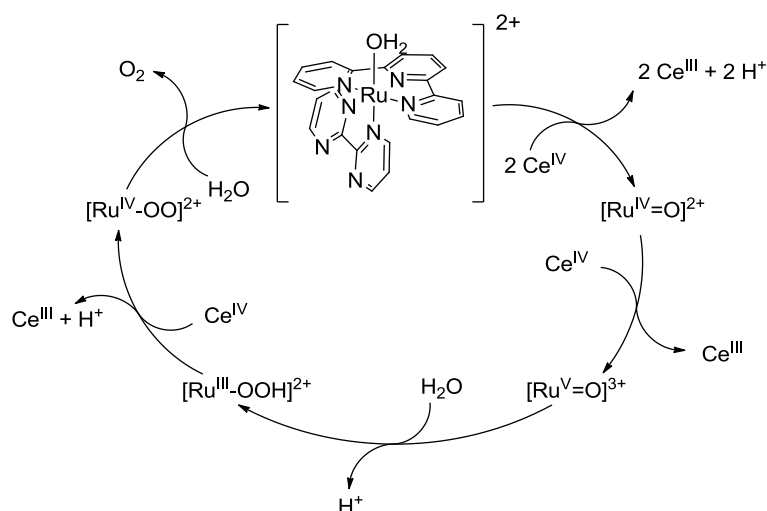


Abbildung 6.1: Reaktionsmechanismus zur Wasseroxidation nach Meyer *et al.*^[162]

Der fünfzählige Ligand bildet mit Wasser eine oktaedrische Koordinationssphäre um das Ruthenium aus.

Versucht man allerdings eine Wasseroxidation mit Eisenkomplexen statt Ruthenium durchzuführen, so stellt man fest, dass das Eisenzentrum im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Rutheniumkomplex zwei vakante Stellen – *cis* zueinander stehend – für eine katalytische Oxidation von Wasser benötigt, was von Fillol und Costas (FC) *et al.* erkannt wurde.^[163] Hier ist die bereits hochoxydierte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies mit einem koordinierten Wasser der Ruhezustand (Abbildung 6.2 links). Im ersten Schritt des Katalysezyklus wird das $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ zu $\text{Fe}^{\text{V}}\text{-oxo}$ oxidiert. Über einen cyclischen Übergangszustand greift ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Ruthenium-Mechanismus ein Wasser nukleophil den elektronenarmen Sauerstoff an. Die gebildete Hydroperoxid Spezies wird unter weiterer Oxidation durch Ce^{IV} und unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff schlussendlich wieder in den Ruhezustand überführt. Die Reaktionsbedingungen dieser Reaktion lassen Möglichkeiten zu alternativen Interpretationen zu. So befassten sich Kasapbasi und Whangbo^[164] (KW) durch Zuhilfenahme von (TD-)DFT-gestützten Methoden mit dem vorgeschlagenen Mechanismus und formulierten aufgrund von energetischen Berechnungen aller Zwischenstufen sowie Reaktionsschritten einen abgewandelten Katalysezyklus (Abbildung 6.2 rechts).

Bispidin-Eisen katalysierte Wasseroxidation

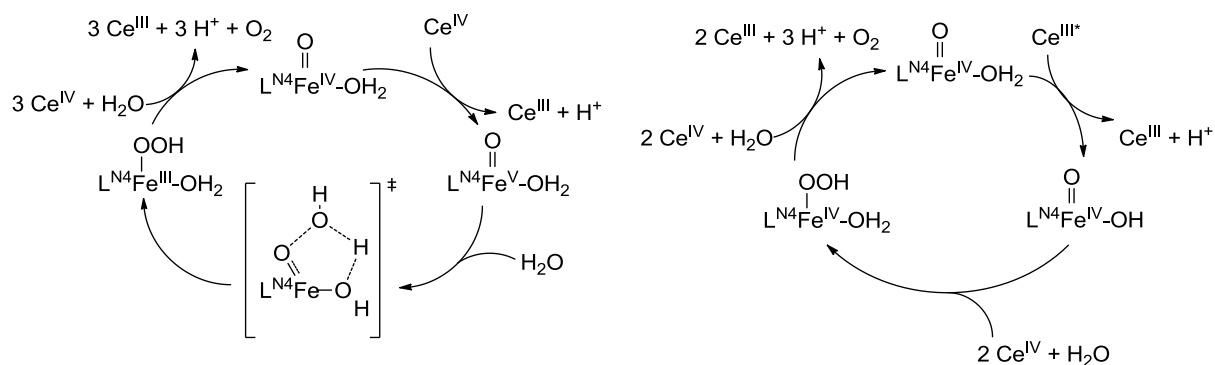


Abbildung 6.2: links: vereinfachter Mechanismus der eisenkatalysierte Wasseroxidation nach FC;^[163] rechts: vereinfachter Mechanismus nach KW.^[164] Ce^{III*} : Hexanitratocerrat(III), Ce^{III} : Pentanitratocerrat(III), L^{N4} beschreibt einen tetradentaten Liganden mit zwei *cis*-ständigen freien Koordinationsstellen im Komplex.

Die signifikantesten Unterschiede im Mechanismus KW betreffen den ersten Schritt des Reaktionsschemas. Der Mechanismus FC durchläuft eine Fe^V Zwischenstufe, die sich nach KW energetisch ungünstig im Katalysezyklus auswirkt. KW beschreibt daher den ersten Reaktionsschritt als eine exotherme Deprotonierung der Oxo-Aqua Spezies durch ein Hexanitratocerrat(III) zu einer Oxo-Hydroxido Spezies, einem Pentanitratocerrat(III) und einem Äquivalent Salpetersäure. Die Erzeugung von molekularem Sauerstoff erfolgt nach KW in beiden Mechanismen gleich, nämlich durch eine Protonierung der Hydroperoxo Spezies, Abspaltung von Wasserstoffperoxid und der Oxidation von Wasserstoffperoxid durch Ce^{IV} zu Sauerstoff. Trotz des nicht eindeutig zu bestimmenden Mechanismus bei der Oxidation von Wasser durch Eisenkatalysatoren, ist dieser Katalysatortyp deshalb interessant, da eindrucksvoll gezeigt wurde, dass das relativ günstige Metall Eisen mit einer TON von über 1000 zur Oxidation von Wasser befähigt ist, was momentan etwa 10 % der TON von Ruthenium-katalysierten Wasseroxidationen darstellt.

Eine Auswahl weiterer Katalysatoren, die wichtige Beiträge zur Forschung der Oxidation von Wasser geliefert haben, ist chronologisch in Abbildung 6.3 dargestellt.

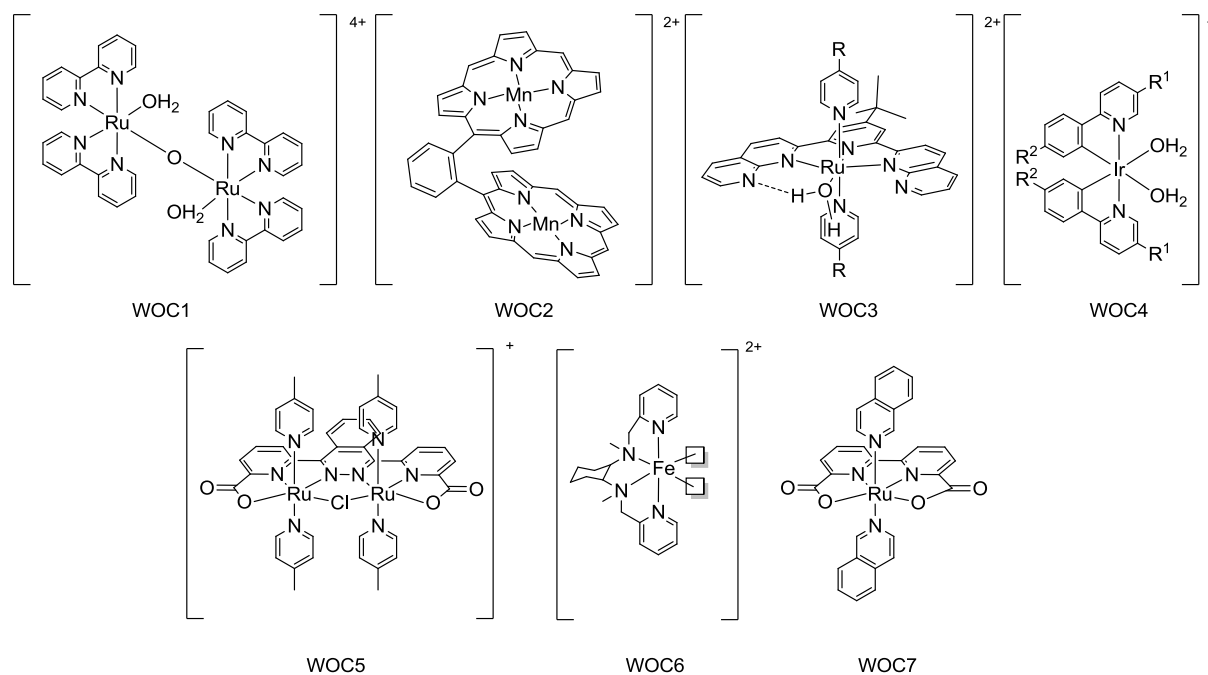


Abbildung 6.3: Wasseroxidationskatalysatoren WOC1,^[165] 2,^[166] 3,^[161] 4,^[167] 5,^[168] 6,^[163] 7^[169].

WOC1 wurde als *blue dimer* als erster gezielt aufgebauter und charakterisierter Wasseroxidationskatalysator publiziert. Dieser ist allerdings durch die labile μ -Oxo-Bindung angreifbar und verliert schnell an Aktivität. Das Strukturmerkmal der Bipyridine bzw. Pyridine als Liganden hat sich nicht nur in den Arbeiten dieser Arbeitsgruppe durchgesetzt, sondern wird auch in Katalysatoren anderer Forschungsgruppen in das Ligandenrückgrat eingebaut. Ein interessantes Beispiel für ein auf Mangan basierendes System stellt WOC2 dar. Hier wurden zwei Porphyrinringe durch eine Arylgruppe verknüpft, um eine Starrheit im Liganden zu erreichen, durch welche die zwei aktiven Zentren nahe genug zueinander positioniert werden, damit eine Bindungsknüpfung der Sauerstofffragmente ermöglicht wird. Hiermit wurden Umsetzungen von 9 TON erreicht. WOC3 stellt schließlich den oben in Abbildung 6.1 beschriebenen Katalysator dar, mit dem gezeigt werden konnte, dass nicht zwangsläufig Mehrkernkomplexe zur Wasseroxidation notwendig sind. Der erste Iridiumkatalysator WOC4 war schließlich in der Lage, Wasser mit einer hohen TON von 2760 zu oxidieren. Im Jahr 2008 gelang es der Gruppe um Nocera bei neutralem pH Wert in wasser gelöstes Co^{2+} elektrochemisch *in situ* zu einem Katalysator zu oxidieren, der sich an der Elektrode in Form von Co^{3+} absetzt, vermutlich zu Co^{4+} oxidiert wird und anschließend Wasser zu Sauerstoff oxidiert und wieder als Co^{2+} in Lösung geht.^[170] Spiccia *et al.* oxidierten bei der Generierung eines Mangankatalysators einen $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ Precursor ($\text{L}^X = \text{diarylphosphinat}$), der in Nafion auf einer GCE eingebettet war zu einer fehlgeordneten

Mn(III/IV)-oxid Phase, welche Wasser anschließend photokatalytisch zu Sauerstoff oxidieren kann.^[171] Erst kürzlich konnte mit dem dimeren WOC5 die TON-Grenze von 10^5 überschritten werden. Die selbe Arbeitsgruppe publizierte kurz darauf das monomere Pendant WOC7, mit dem es möglich ist, Wasser mit einer TOF von 303 s^{-1} ähnlich schnell zu oxidieren wie das Photosystem II mit etwa $100\text{-}400 \text{ s}^{-1}$.^[169] WOC6 stellt mit einer TON von bis zu 1050 das Vergleichssystem für die Bispidin-Eisen-katalysierte Wasseroxidation dar.

6.2 Untersuchungen zu reaktiven Spezies in der Wasseroxidation

Tetradentate Bispidin-Eisenkomplexe verhalten sich in wässrigen Lösungen in zweifacher Hinsicht anders als der Vergleichskomplex WOC6. Die Stabilität der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies, die WOC6 auszeichnet, kann mit tetradentaten Bispidin-Eisen Komplexen bei Raumtemperatur nicht erreicht werden. Somit kann der Ruhezustand für die Wasseroxidationskatalyse mit Bispidinkomplexen nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Der zweite Unterschied ist, dass eine entstehende Bispidin- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies in Wasser keinen intermediate Spin von $S = 1$, sondern einen high Spin von $S = 2$ Zustand aufweisen sollte.^{[39],[62],[43]} Ob Bispidin-Eisenkomplexe in Wasser mit den gewählten Oxidationsmitteln Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) oder Natriumperiodatlösung zu einer hochvalenten Form oxidiert werden können und ob hieraus eine Oxidation des Wassers resultiert, soll im Folgenden analysiert werden.

CAN ist ein gängiges Oxidationsmittel in der Wasseroxidationschemie.^[172] Seine Vorteile sind sein hohes Redoxpotential von etwa $1,75 \text{ V}$ gegen $\text{NHE}^{\text{[172]}}$ ($\sim 1,51 \text{ V}^{\text{SCE}}$) und die Tatsache, dass es ein sauerstofffreies Einelektronenoxidationsmittel ist. Somit begünstigt CAN die Untersuchung mechanistischer Aspekte der konsekutiven fundamentalen 1 e^- Schritte und garantiert, dass entstandener Sauerstoff nicht aus dem Oxidationsmittel selbst stammt. Sein Nachteil ist die geringe Stabilität. Ce^{IV} ist nur in saurer Lösung stabil, wobei sich auch aus saurer Lösung langsam schwerlösliche Oxide abscheiden. Daraus folgt, dass für die meisten Experimente ein stark saures oxidatives Milieu herrscht (50 mM entspricht $\text{pH} \sim 0,9$), dass die organische Grundstruktur von Komplexen angreift. Aufgrund von Titrationsmessungen zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten wird z.B. vermutet, dass es

unter diesen Bedingungen teilweise zum Abbau des Bispidinligands kommt. Natriumperodat ist im Vergleich zu CAN ein milderes, stabiles Oxidationsmittel, das mit etwa 1,6 V gegen NHE bei Standardbedingungen ($\sim 1,36 \text{ V}^{\text{SCE}}$) noch immer ein höheres Potential hat, als zur barrierefreien Oxidation von Wasser nötig wäre.^[172] Ein bedeutender Nachteil ist aber, dass es Sauerstoff direkt übertragen kann, sodass die Quelle des entstandenen molekularen Sauerstoffs näher bestimmt werden muss. Reaktionen mit ^{18}O markiertem Wasser lassen sich nicht durchführen, da Periodat mit Wasser schnell Sauerstoff austauschende Addukt Spezies bildet. Periodat wird in den nachfolgenden Reaktionen als zwei-Elektronen-Oxidationsmittel betrachtet. Obwohl ein entstehendes Iodat weiterhin ein Oxidationsmittel darstellt, wird erwartet, dass das Periodat, welches sich im Überschuss und in deutlich höherer Konzentration als Iodat in der Lösung befindet, als alleiniges Oxidationsmittel fungiert.

Es ist bekannt, dass CAN in wässrigen Lösungen $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$, als Vergleichskomplex mit fünfzähigem Liganden, hervorbringen kann.^[173] Zur Analyse von hochvalenten Spezies sollen daher zunächst die Komplexe $[(\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und $[(\text{L}^{\text{U}})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ untersucht werden, da diese bei der Bildung einer $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Gruppe durch ihre gesättigte Koordinationssphäre vom Lösungsmittel weitgehend unbeeinträchtigt bleiben sollten. Somit sollte eine mögliche entstehende $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies in Wasser durch den Vergleich mit bekannten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies ohne großen Aufwand detektierbar sein. Zunächst wird wie bereits für die Umsetzung von $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ zu $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ publiziert,^[173] ein Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser 3:1 verwendet und anschließend reines Wasser. In den in Abbildung 6.4 gezeigten Versuchen betrug die Konzentration des jeweiligen Bispidin- Fe^{II} -Startkomplexes 1 mM und die des Oxidationsmittels 100 mM.

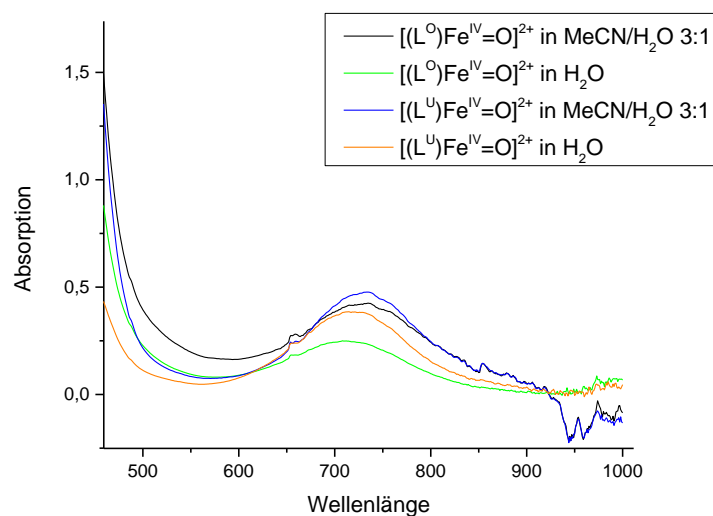


Abbildung 6.4: UV-Vis Banden der Reaktion von 1mM $[(L^{O/U})Fe(OTf)_2]$ mit 100 eq CAN bei 0 °C im jeweiligen Lösungsmittel.

Das Absorptionsmaximum der erzeugten Spezies im Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser ist für beide Komplexe bei etwa 735 nm zu finden, was sich mit den $Fe^{IV}=O$ Banden in reinem Acetonitril deckt.^{[41],[57]} Die Absorptionsverschiebung der Oxo Spezies in reinem Wasser nach 710-715 nm ist ebenfalls bekannt.^{[77],[78]} Somit konnte gezeigt werden, dass Eisenkomplexe mit pentadentaten Bispidin-Liganden durch Ce^{IV} in wässrigen Lösungen zu hochvalenten Oxo Spezies oxidiert werden.

Führt man eine Oxidationsreaktion mit dem Komplex $[(L)Fe(OTf)_2]$ und dem Oxidationsmittel CAN in Wasser bei 10 °C durch, so findet eine sichtbare Oxidation nur bei Überschreitung einer bestimmten Menge Oxidationsmittel statt. Während die 1 mM Komplexlösung bei Zugabe von 1, 4 und 10 Äquivalenten CAN (s. Anhang, Abbildung S34) zu keiner signifikanten Veränderung des UV-Vis Spektrums um 730 - 800 nm über die Zeit führt, so sieht man bei Zugabe von 20 Äquivalenten CAN eine deutliche Reaktion, die mit der Generierung von zwei Banden bei etwa 582 nm und 804 nm (Abbildung 6.5) einhergeht. Da das Absorptionsmaximum erst nach ca. 7 Sekunden erreicht wird und der Bandenabbau länger als der Aufbau dauert (Abbildung 6.6), ist es unwahrscheinlich, dass bei niedrigerer CAN Konzentration die potentiell erzeugte Spezies zu schnell abreagiert und sie daher nicht detektiert wird. Weiterhin gilt, dass das Redoxpotential von CAN sowohl von der Konzentration an Ce^{IV} – nach Nernst-Gleichung – als auch vom pH-Wert (NH_4^+) abhängig ist.^[174] Durch diese zwei Abhängigkeiten wird das Potential zur Oxidation des Eisens

wahrscheinlich erst ab einem Schwellenwert von CAN erreicht, was zur Erzeugung der reaktiven Spezies führt, deren Spektrum in Abbildung 6.5 dargestellt ist.

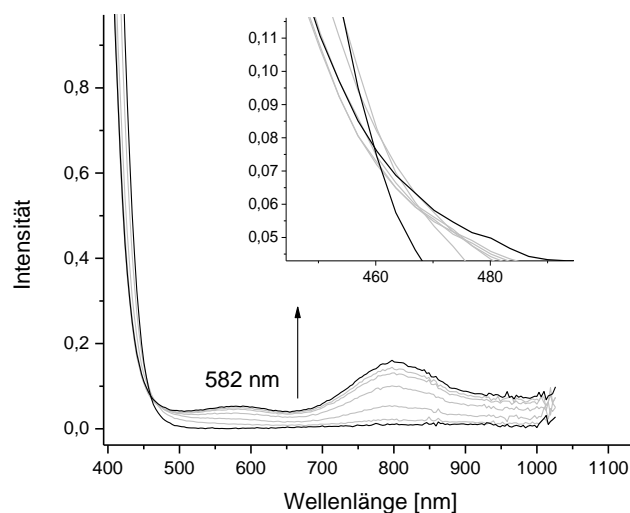


Abbildung 6.5: Reaktion von $[(L)Fe(OTf)_2]$ (1 mM) mit CAN (20 eq) in H_2O bei $10\text{ }^\circ C$, $t = 0$ bis 6,88 Sekunden.

Die schnelle Erzeugung der Spezies bei 582 nm und 804 nm erfolgt nicht über einen isobestischen Punkt. Die Geschwindigkeit der Entstehung der beiden detektierten Banden ist annähernd gleich, der Abbau ist allerdings unterschiedlich schnell und erfolgt ebenfalls nicht über einen isobestischen Punkt. Es muss daher geschlussfolgert werden, dass in den beiden Spektren (Abbildungen 6.5 und 6.6) mindestens zwei Spezies vorhanden sein müssen.

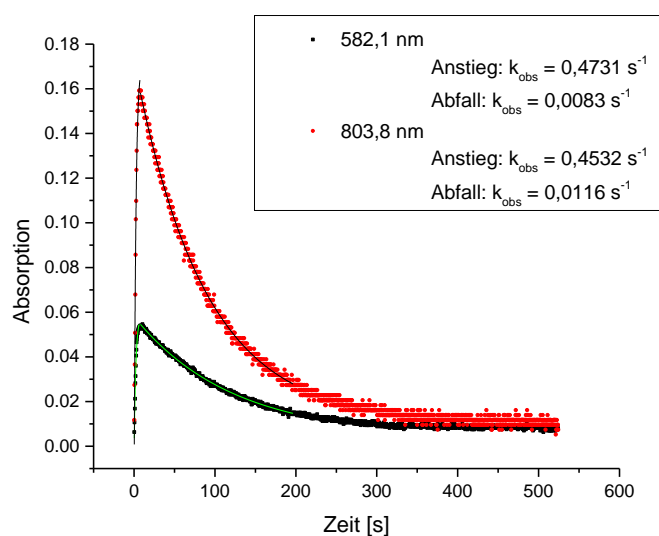


Abbildung 6.6: Kinetische Anpassung des Reaktionsverlaufs bezogen auf die entstehenden Banden bei 582 nm und 804 nm in Abbildung 6.5.

Zur Analyse der erzeugten Spezies wurde kurz nach Zugabe des in Wasser gelösten Oxidationsmittels zur Komplexlösung ein ESI-MS aufgenommen (s. Anhang Abbildung S35), welches aber keine Massensignale ergab, die auf mögliche $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ - oder $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ Spezies hindeuten. Es ist durchaus denkbar, dass die reaktiven Spezies entweder zu kurzlebig sind, um diese mit einem ESI-MS Gerät, welches nicht bei tiefen Temperaturen betrieben wird, zu detektieren, oder dass diese durch die benötigte hohe Konzentration des Oxidationsmittels vom Rauschen überdeckt bleibt. Weiterhin bleibt die Frage offen, ob und wie lange das organische Rückgrat des reaktiven Komplexes den sauren oxidativen Bedingungen standhält. Aus diesem Grund wurden Vergleichsreaktionen mit anderen Oxidationsmitteln ($^{\text{S}}\text{PhIO}$ und Wasserstoffperoxid) durchgeführt, die $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ - und/oder $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ Spezies hervorbringen, um so die beobachteten Absorptionsspektren vergleichen zu können und auf die Natur der erzeugten Spezies zu schließen. Aus der Reaktion von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ mit 2 Äquivalenten $^{\text{S}}\text{PhIO}$ in Wasser wird im Verlauf von 0,22 Sekunden ein dem CAN-Oxidationsprozess sehr stark ähnelndes Spektrum mit Absorptionsbanden bei etwa 570 nm und 800 nm erhalten (Abbildung 6.7).

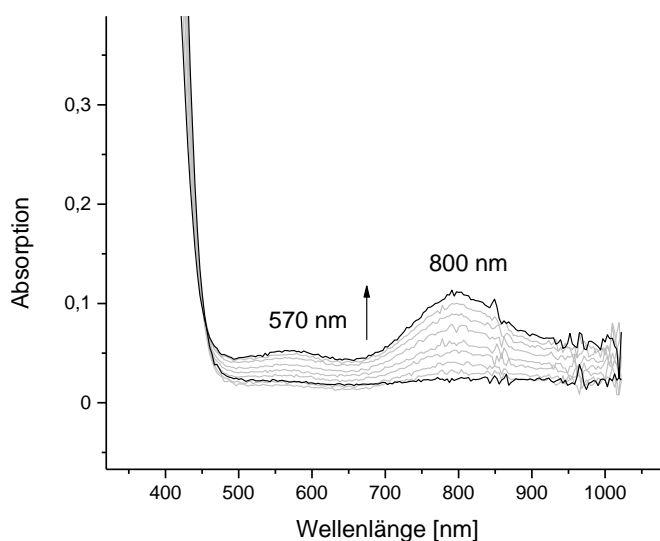


Abbildung 6.7: Reaktion von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (1 mM) mit $^{\text{S}}\text{PhIO}$ (4 eq) in H_2O bei $10\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0$ bis 0,22 Sekunden.

Absorptionen bei den beschriebenen Wellenlängen lassen sich auch mit Wasserstoffperoxid erzeugen, wobei die Intensität und Zuordnung der Banden schwieriger ist. Bei der Reaktion von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ (1 mM) mit 20 Äquivalenten Wasserstoffperoxid bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 6.8) wird ein Spektrum beobachtet, dessen asymmetrische Absorptionsbande im Bereich von 800 nm hin zu kürzeren Wellenlängen sehr langsam an Intensität verliert. Eine mögliche

Interpretation dieses Sachverhalts wäre, dass es sich hier um zusätzliche Spezies in geringeren Konzentrationen handelt, die ihr Absorptionsmaximum bei kürzeren Wellenlängen haben. Mögliche Bispidin-Eisenspezies, auf die das zutreffen würde, wären Hydroperoxo-Eisen(III) und Peroxo-Eisen(III).^[144] Diese beiden Spezies findet man für fünfzählige Bispidin-Eisen Komplexe bei 561 nm ($[(L^{U/O})Fe-OOH]^{2+}$), bzw. 721 nm ($[(L^U)FeOO]^{+}$) und 780 nm ($[(L^O)FeOO]^{+}$). Weiterhin fällt auf, dass das Absorptionsmaximum der reaktiven Spezies anscheinend eine über die Bildungszeit leichte Verschiebung zu höherer Energie erfährt, wie es am Einschub in Abbildung 6.8 erkenntlich wird. Der Grund für diese Verschiebung ist unklar.

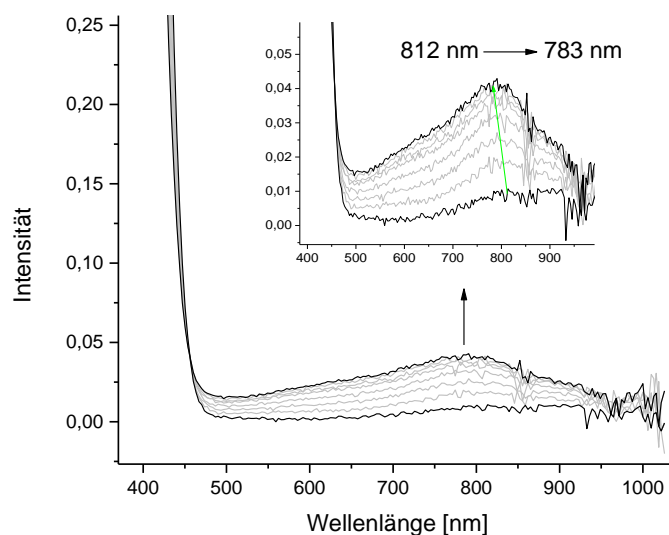


Abbildung 6.8: Reaktion von $[(L)Fe(OTf)_2]$ (1 mM) mit H_2O_2 (20 eq) in H_2O bei $10\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0$ bis 0,65 Sekunden.

Bei Zugabe der Base Triethylamin (TEA) zur Reaktionslösung aus Wasserstoffperoxid und dem Komplex werden je nach Konzentration die Bildung von Hydroperoxo- und Peroxo Spezies erwartet. Hierfür wird die Wasserstoffperoxidlösung (20 Äquivalente bezogen auf den Komplex) mit TEA (1 bis 20 Äquivalente bezogen auf das Wasserstoffperoxid) versetzt und der Lösung des Komplexes bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ zugespritzt.

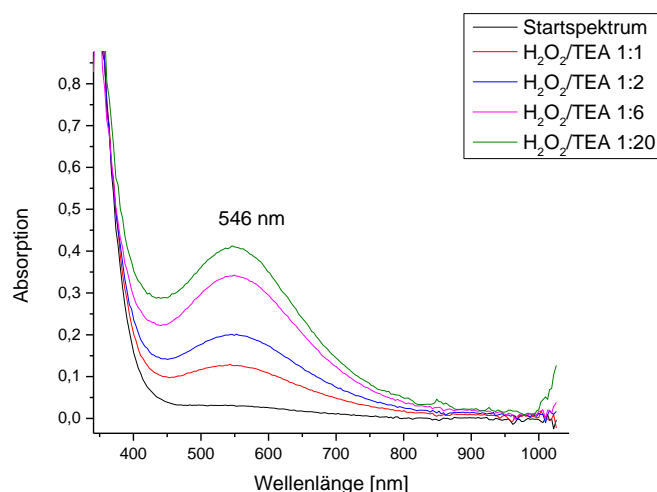


Abbildung 6.9: Reaktion von $[(L)Fe(OTf)_2]$ (1 mM) mit H_2O_2 (20 eq) und TEA in H_2O bei $10\text{ }^\circ C$.

Die Bande, die mit reiner Wasserstoffperoxidlösung bei 800 nm erhalten wurde (Abbildung 6.8), tritt nicht mehr auf und wird durch eine dominante Bande bei etwa 546 nm ersetzt, was mit der Bildung einer Hydroperoxo Spezies erklärt werden könnte. Diese müsste allerdings bei höherer Konzentration der Base deprotoniert werden und in eine Peroxo Spezies überführt werden. Höhere Konzentrationen TEA führen lediglich zu einer Intensitätssteigerung und damit höherer Ausbeute dieser Spezies, womit die Zuordnung dieser Bande als $[(L)Fe-OOH(X)]$ ausgeschlossen wird. Von tetradentaten Bispidin-Eisenkomplexen ist die Bildung eines Eisen(III)- μ -Oxo-Dimers $[(L)Fe^{III}(X)_2O]$ unter oxidativen Bedingungen bekannt.^[175] Das $[(L)Fe^{III}(X)_2O]$ weist im UV-Vis allerdings keine Absorption bei 546 nm auf, dennoch zeigt dieser Komplex, dass die Sterik des Liganden dimere Komplexstrukturen zulässt. Somit wäre in der beobachteten Reaktion in Abbildung 6.9 auch ein mögliches μ -1,2-Peroxo-Dimer als Reaktionsprodukt bei 546 nm denkbar. Peroxo-verbrückte Eisen(III)-Dimere sind bereits in einer Vielzahl publiziert und einige dieser Komplexe absorbieren in einem ähnlichen Bereich, wie Hydroperoxo-Eisen(III) Komplexe der pentadentaten Bispidine.^[176-181] Die Wahrscheinlichkeit, dass deren Bildung auch in saurem Milieu mit Ce^{IV} erfolgt, wird aber als gering eingeschätzt, somit wird diese Spezies bei der Wasseroxidation ausgeschlossen. Hieraus lässt sich einerseits schließen, dass die Spezies, die im UV-Vis-Spektrum bei 546 nm absorbiert, eine μ -1,2-Peroxo-Dimer Spezies des Komplexes $[(L)Fe(X)]$ sein könnte, wobei die weitere Charakterisierung aussteht und andererseits, dass diese Spezies nicht die unbekannte Spezies ist, die bei etwa 580 nm (Abbildungen 6.5 und 6.7) absorbiert.

Für die Zuordnung dieser Bande werden Fe^{III} Spezies, die Hydroxid, bzw. Wasser koordiniert haben, aufgrund des Absorptionsspektrums ebenfalls ausgeschlossen, wie aus den Versuchen mit niedrig konzentrierten $\text{Ce}(\text{IV})$ -Lösungen hervorgeht (s. Anhang Abbildung S34). Ebenso absorbieren Fe^{II} Spezies, denen Hydroxid-Ionen zugegeben wurden, nicht im Bereich um 580 nm (s. Anhang Abbildung S36).

Die Spezies, welche an der Oxidationsreaktion beteiligt sind und in den UV-Vis Spektren (vgl. Abbildungen 6.5, 6.7 und 6.8) bei etwa 800 nm und 580 nm detektiert werden, könnten daher zum einen $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})_2]^{2+}$ sein (800 nm), das als tautomere Form eines $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ mit einem koordinierenden Wasser hervorgeht oder mit dieser Form im Gleichgewicht liegt und eine ähnliche elektronische Struktur haben sollte. Für diese Behauptung steht, dass alle Oxidationsmittel zur Erzeugung einer Oxo Spezies befähigt sind. Zum anderen besitzt ein hypothetisches $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ der tetradentaten Bispidin-Liganden in Wasser einen $S = 2$ Spinzustand und sollte daher ein anderes Absorptionsverhalten aufzeigen, als ein $S = 1$ $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, welches ein Absorptionsmaximum zwischen 730 und 760 nm hat.^{[62],[39]} Eine koordinative Verbindung mit Ce wird ausgeschlossen, da die Reaktion mit $^{\text{S}}\text{PhIO}$ zum gleichen Absorptionsverhalten in diesem Bereich führt. Die Zuordnung der weiteren Bande bei etwa 580 nm bleibt unklar. Die Geschwindigkeit der Erzeugung und vor allem des Abbaus dieser Bande (s. Abbildung 6.6) lassen darauf schließen, dass es sich hier tatsächlich um eine zweite Spezies neben der Spezies, die bei 800 nm absorbiert, handelt. Es ist allerdings nicht ersichtlich, welche Spezies unter sauren Bedingungen mit Ce^{IV} und mit $^{\text{S}}\text{PhIO}$ erzeugt werden können. Während eine $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}(\text{X})]$ Spezies nach dem postulierten Katalysezyklus in Abbildung 6.2 mit Ce^{IV} denkbar ist, ist die Erzeugung eines $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}(\text{X})]$ mit dem sauerstoffübertragenden $^{\text{S}}\text{PhIO}$ unverständlich. Weiterhin bleibt offen, ob die leichten Verschiebungen der Absorptionsmaxima der Banden für vermeintliche Fe^{IV} Spezies um 800 nm (Abbildung 6.8) und Fe^{III} Spezies um 580 nm (vgl. Abbildungen 6.5 und 6.7) auf die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden können, oder ob es sich bei den Oxidationsreaktionen mit verschiedenen Oxidationsmitteln um unterschiedliche Spezies handelt, die alle in einem sehr engen Wellenlängenbereich absorbieren.

6.3 Katalytische Aktivität und Begrenzung der TON

Für die Wasseroxidationsexperimente werden die Eisentriflatkomplexe der tetradentaten Bispidinliganden L, L-ol, L-triol, Cl-L, MeO-L und NO₂-L verwendet. Die Komplexe der pentadentaten Liganden L^O und L^U erwiesen sich in vorausgehenden Experimenten wie erwartet als nicht aktiv in der Sauerstoffgenerierung. Im ersten Schritt wurde die Abhängigkeit der Sauerstoffproduktion von der Konzentration des am leichtesten zugänglichen Komplexes [(L)Fe(OTf)₂] unter Bedingungen gemessen, die sich in der Oxidationskatalyse nach FC bewährt haben (Raumtemperatur, 125 mM CAN, in reinem Wasser). Die Versuche werden in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Erzeugung von Sauerstoff äußert sich in einem erhöhten prozentualen Anteil gegenüber reiner Umgebungsluft als Referenz. Um die Begrenzung der TON näher zu untersuchen, wird zusätzlich noch die Menge des Kohlenstoffdioxids aufgezeichnet. Kohlenstoffdioxid entsteht hier bei der oxidativen Zersetzung des Liganden.

Tabelle 6.1: Abhängigkeit der Sauerstoffgenerierung von der Komplexkonzentration [(L)Fe(OTf)₂].

Konzentration	TON [± 1] ^a (TON _{max})	CO ₂ [%] ^b
35 µM	2,72 (893)	0,319±0,037
50 µM	2,57 (625)	0,459±0,086
65 µM	2,97 (481)	0,589±0,256
80 µM	2,28 (391)	0,711±0,103
100 µM	2,38 (313)	1,056±0,145
250 µM	0,90 (125)	1,873±0,320

a: Fehler aufgrund der Versuchsdurchführung und -aufbaus mit ±1 angenommen

b: Fläche unter der Kurve

Aufgrund der äußerst geringen Menge Sauerstoff, die entsteht, muss ein im Vergleich relativ großer Fehler angenommen werden. Dieser ist empirisch bestimmt worden. Eine Erhöhung der Komplexkonzentration führt nur in einem kleinen Bereich zu einer Erhöhung der Sauerstoffgenerierung von 2,72 TON auf 2,97 TON. Danach fällt die Menge des generierten Sauerstoffs ab und der deutlichere Effekt der Konzentrationssteigerung in der Menge des produzierten CO₂ macht sich bemerkbar. Der starke Abfall der Sauerstoffkonzentration bei der höchsten Konzentration des Komplexes führt gleichzeitig zu einer deutlich erhöhten Menge CO₂. Somit ist ersichtlich, dass das organische Rückgrat des Komplexes oxidativ zerstört wird, wobei die entstehende Sauerstoffmenge zurückgeht. Die nachfolgende Tabelle

zeigt die maximale Menge Sauerstoff für die untersuchten Komplexsysteme für verschiedene Oxidationsmittel.

Tabelle 5.2: Maximale TON der Sauerstoffgenerierung.

Komplex	Konzentration	Oxidationsmittel	Konzentration	TON [± 1] ^a (TON _{max})	CO ₂ [%] ^b
[(L)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	CAN	125 mM	2,97 (481)	0,589
[(L)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	NaIO ₄	100 mM	3,42 (769)	nb
[(L-triol)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	CAN	125 mM	0,41 (481)	0,200
[(L-triol)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	NaIO ₄	100 mM	10,56 (769)	0,123
[(Cl-L)Fe(OTf) ₂]	35 μ M	CAN	125 mM	0,89 (893)	0,295
[(Cl-L)Fe(OTf) ₂]	35 μ M	NaIO ₄	100 mM	0,74 (1429)	0,125
[(NO ₂ -L)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	CAN	125 mM	0* (481)	0,522
[(NO ₂ -L)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	NaIO ₄	100 mM	0* (769)	0,152
[(MeO-L)Fe(OTf) ₂]	35 μ M	CAN	150 mM	4,90 (893)	0,343
[(MeO-L)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	NaIO ₄	100 mM	3,92 (769)	0,278
[(L-ol)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	CAN	125 mM	0,92 (481)	0,239
[(L-ol)Fe(OTf) ₂]	65 μ M	NaIO ₄	100 mM	0,67 (769)	0,135

a: Fehler aufgrund der Versuchsdurchführung und -aufbaus mit ± 1 angenommen

b: Fläche unter der Kurve

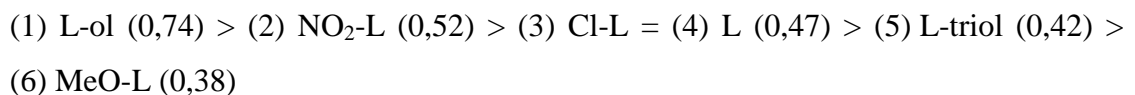
*: Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlertoleranz der Referenzmessung von atmosphärischer Luft

nb: nicht bestimmt

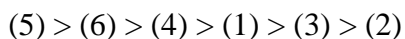
Die Ligandensysteme L und MeO-L sind sowohl in der Reaktion mit CAN als auch mit Natriumperiodat vergleichbar. Die TON sind für CAN jeweils etwas niedriger als für Natriumperiodat, was mit dem aggressiveren Reaktionsmilieu (s. u.a. Redoxpotential) erklärt werden kann. Die höhere TON des Methoxy-substituierten Komplexes wird mit der elektronenschiebenden Funktion und damit der erwarteten höheren Stabilität der hochvalenten Eisenspezies im Katalysezyklus in Verbindung gebracht. Sowohl der Chlor- als auch der Nitro- substituierte Bispidinkomplex geben sehr niedrige TON, bis hin zu keiner Umsetzung von Wasser zu Sauerstoff mit beiden Oxidationsmitteln. Die Gründe hierfür könnten zum einen die in der Stabilität der hochvalenten Spezies liegen. Elektronenschiebende Substituenten an den Pyridinringen sollten hochvalente Spezies vergleichsweise besser stabilisieren, als elektronenziehende Substituenten. Für elektronenziehende Substituenten an den Pyridinringen resultiert ein höheres Fe^{II/III} Potential. Die Potentiale von CAN oder Natriumperiodat reichen unter Umständen nicht aus, um [(NO₂-L)Fe(OTf)₂] zu einem Fe^V umzusetzen, welches laut dem Katalysezyklus FC benötigt wird um Wasser zu spalten. Die

Komplexe mit einer oder drei Alkoholgruppen verhalten sich deutlich unterschiedlich. Auffallend ist, dass eine Oxidationsreaktion der beiden Komplexe mit Ce^{IV} nur äußerst schlecht abläuft. Durch die OH-Gruppen können Cer-Kationen komplexiert werden,^[182] womit das Cer durch Koordination direkten Einfluss auf die Reaktivität des eigentlichen Komplexes nehmen kann, bzw. der Elektronentransfer negativ beeinflusst wird. Benutzt man Periodat als Oxidationsmittel, erhält man in der Katalysereaktion mit $[(\text{L-triol})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ eine TON von 10,56, während der Komplex mit einer OH-Gruppe nur 0,67 TON liefert, was wiederum auf die Redoxpotentiale und die Stabilität zurückgeführt wird.

Die Redoxpotentiale der $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Übergänge allein können das beobachtete Reaktionsverhalten nicht erklären. Gemäß der Redoxpotentiale aus Kapitel 2, Tabelle 2.2, werden die jeweiligen Komplexe nach ihrem Potential im DPV wie folgt sortiert (von hohem zu niedrigem Potential in V^{SCE}):



Die TON der Wasseroxidation zeigt eine Aktivitätsreihe, die von der Redoxreihe unterschiedlich ist:



Obwohl der thermodynamische Aspekt des Redoxpotentials nicht zwangsläufig einen Einfluss auf die TON haben muss, fällt auf, dass vor allem niedrige $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentiale zu einer höheren TON führen. Ob aus der leichteren Zugänglichkeit der hochvalenten Eisenspezies bei niedrigen Redoxpotentialen oder aufgrund deren vermuteter höherer Stabilität hochvalenter Eisenspezies hohe TON hervorgebracht werden, wohingegen eine hohe Oxidationskraft der intermediär entstehenden $\text{Fe}=\text{O}$ Spezies eine Zerfallsreaktion zu CO_2 einleitet und die Fähigkeit Wasser zu oxidieren einschränkt, kann nicht zweifelsfrei bewiesen werden.

6.4 ^{18}O Markierungsexperimente

Um Wasser als Ursprung des generierten Sauerstoffs zweifelsfrei zu bestätigen, wurden für den Fall der 125 mM CAN Oxidation mit $65\mu\text{M}[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ – als dem einfachsten zu synthetisierenden Vertreter der untersuchten Komplexreihe – ^{18}O -markierte Experimente durchgeführt. Wie bereits oben beschrieben, lässt sich das Experiment auf die Oxidation mit Periodat wegen des schnellen Austausches von Wasser nicht anwenden. In der Reaktion mit CAN wurde ein 4,6 % ^{18}O angereichertes Wasser als Lösungsmittel verwendet, aus dem das Verhältnis $^{34}\text{O}_2/^{32}\text{O}_2$ berechnet wurde (theoretisches Maximum: 8,6 %). Das Verhältnis von $^{36}\text{O}_2$ zu $^{34}\text{O}_2$ und/oder zu $^{32}\text{O}_2$ konnte bei den geringen Mengen des generierten Sauerstoffs nicht als Bezugspunkt gewählt werden.

Tabelle 6.3: Markierungsexperimente mit $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ und CAN; t_1 : Messreihe 1, t_2 : Messreihe 2.

t_1 (min)	$^{34}\text{O}_2/^{32}\text{O}_2$ [%]	t_2 (min)	$^{34}\text{O}_2/^{32}\text{O}_2$ [%]
Luft = 0	0,48	Luft = 0	0,48
1,344	0,49	1,287	0,48
11,894	0,91	11,727	0,91
21,560	1,10	21,295	1,19
32,741	1,07	31,446	1,19
43,546	0,96	41,199	1,20
52,325	1,06	50,660	1,17
62,953	1,05	59,817	1,14
73,001	1,10	70,588	1,04
82,889	1,07	80,179	1,19
92,684	1,11	90,234	1,22
97,549	1,91	95,919	2,96

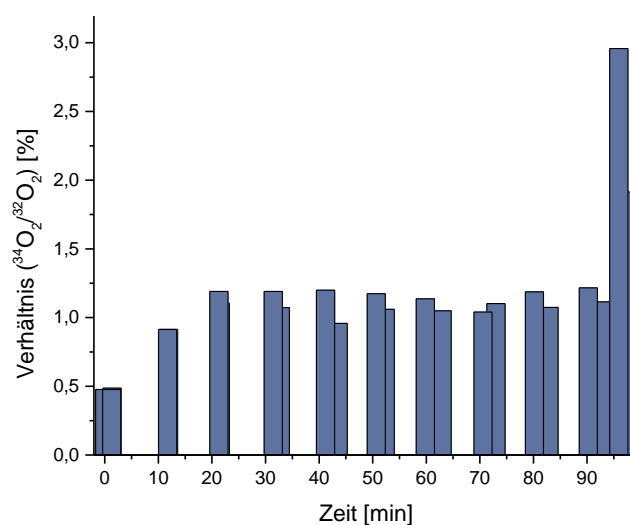


Abbildung 6.10: graphische Illustration von Tabelle 6.3.

Für die Messung wurden 10 ml Reaktionslösung in einem *headspace vial* mit 13 ml Gesamtvolumen angesetzt und zu den angegebenen Zeiten ein Aliquot von 5 µl aus dem *headspace* mit einer gasdichten Spritze mit verschließbarem Probenvolumen per GC-MS analysiert. Die letzte Messung wurde mit 50 µl Headspacevolumen durchgeführt. Das Reaktionsprofil aus Abbildung 6.10 zeigt, dass die Sauerstoffproduktion nach etwa 20 Minuten abgeschlossen ist, was am nicht mehr steigenden Verhältnis des markierten- zum unmarkierten Sauerstoff deutlich wird. Gleichzeitig wird gezeigt, dass der entstandene Sauerstoff tatsächlich aus der Oxidation von Wasser hervorgeht. Der große Unterschied der Verhältnisse des letzten großvolumigen Aliquots zu den vorangegangenen ist mit der geringen Menge produzierten Sauerstoffs erklärbar. Durch die kleinen TON ist das absolute Volumen an erzeugtem Sauerstoff so gering, dass bei einer Entnahme von 5 µl der Fehler durch atmosphärischen Sauerstoff beim Einspritzen zur Analyse per GC-MS recht groß wird. Eine Entnahme von größeren Mengen würde zu einem deutlich reduzierten Druck im Reaktionsgefäß führen, was bei allen Messungen vermieden werden sollte. Die Messung des letzten Aliquots kommt aus den angegebenen Gründen zwar näher an das theoretische Maximum von 8,6 %, erreicht diesen Wert aber auch nicht, was für die qualitative Aussage der “Wasseroxidation“ von geringer Bedeutung ist.

6.5 Zusammenfassung

Bispidin-Eisen Komplexe sind in der Lage, Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren. Die während der Reaktion mit CAN detektierten kurzlebigen Spezies zeigen von ihrem Absorptionsverhalten im UV-Vis eher Fe^{IV} - als Fe^{III} -Charakter, wobei die genaue Zusammensetzung dieser Spezies und deren Koliganden noch unklar ist. Dieses Absorptionsverhalten ähnelt dem von hochvalenten Spezies, die mit $^{\text{S}}\text{PhIO}$ und H_2O_2 als typische Oxidationsmittel zur Erzeugung von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ generiert werden können. Ein zweifelsfrei katalytisches Reaktionsverhalten wird nur mit dem Eisenkomplex des Liganden L-triol und Periodat als Oxidationsmittel erreicht (TON 10,56). Alle anderen Reaktionen können unter kritischer Betrachtungsweise als „überstöchiometrisch“ oder „subkatalytisch“ angesehen werden, da die geringfügig überstöchiometrische Sauerstofferzeugung auch von teilweise abgebauten Spezies des Startkomplexes generiert werden könnten. Die Ähnlichkeit der Ligandensysteme untereinander lässt vermuten, dass aus mechanistischen Gesichtspunkten für alle Komplexsysteme im Bezug auf die Wasseroxidation ein sehr ähnlicher Reaktionsmechanismus vorliegt, woraufhin Markierungsexperimente mit dem System $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ durchgeführt wurden. Diese Markierungsexperimente zeigen eine Generierung von markiertem Sauerstoff, was Wasser als Quelle der Sauerstofferzeugung bestätigt. Eine Korrelation zwischen $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotential und Aktivität in der Wasseroxidation kann nicht gezogen werden. Es lässt sich allerdings ein Trend erkennen, dass negativere $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentiale und daher vermutete negativere $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ Redoxpotentiale – also erwartete hohe Stabilitäten der hochvalenten Spezies – im Vergleich zu Komplexen mit positiveren Redoxpotentialen zu mehr Durchläufen des Katalysezyklus verhelfen. Dass die Stabilität von Bispidin-Eisenkomplexen mit höheren Oxidationsstufen abnimmt, kann z.B. an der Kristallstruktur in Abbildung 1.4 rechts verdeutlicht werden. Bei der Oxidation von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ durch das Oxidationsmittel *tris*(4-Bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat kristallisierte der dargestellte $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2]^+$ Komplex mit einem weiteren FeCl_4^- als Gegenion, welches durch Dissoziation des Bispidinkomplexes entstanden ist.

Lau und Mitarbeiter berichteten kürzlich von Eisenoxid Nanopartikel, die in vielen Fällen die eigentlichen Katalysatoren in der Wasseroxidation sind und im Vergleich zur Bispidinchemie relativ hohe TON hervorbringen.^[183] Für die Bispidin-Eisenkomplex katalysierte Wasseroxidation sind Eisenoxid Strukturen als Ursprung des Sauerstoffs daher unwahrscheinlich.

7 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Redoxpotentials von Bispidin-Eisenkomplexen untersucht, um Vorhersagen über die Reaktivität von hochvalenten Eisenspezies in Oxidationsreaktionen mit C-H-Bindungen, Sulfiden und Wasser treffen zu können. Weiterhin wurde die Aktivierung von molekularem Sauerstoff detailliert erforscht. Hierfür sollten neben den bereits literaturbekannten Bispidinkomplexen strukturverwandte Systeme synthetisiert werden, die eine möglichst breite Spanne an Redoxpotentialen vorweisen, um einen tiefen Einblick in die Redoxchemie von Bispidin-Eisen Komplexen zu erhalten.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die bekannten Liganden L und L^O in *para*-Position der Pyridindonoren mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen substituiert. Aus den synthetisierten Liganden wurden die Komplexe [(Cl-L)Fe(OTf)₂], [(NO₂-L)Fe(OTf)₂], [(MeO-L)Fe(OTf)₂], sowie [(NO₂-L^O)Fe(OTf)₂] und [(MeO-L^O)Fe(OTf)₂] hergestellt. Für Liganden, die noch nicht zu den korrespondierenden Komplexen führten kann die Auswahl der Lösungsmittel erweitert werden. Die Auswahl möglicher Substituenten kann erweitert werden, um ein noch detaillierteres Verständnis über die Bispidinchemie im Allgemeinen zu erhalten. Diese Liganden lassen sich dann nicht nur in der Eisen-Oxidationschemie einsetzen, sondern auch in anderen Gebieten, wie z.B. in der pharmazeutischen Chemie.^{[36],[83],[84]}

Die erhaltenen Eisenkomplexe wurden auf ihre Redoxpotentiale in den jeweiligen Lösungsmitteln untersucht, in denen auch die Reaktionen stattfanden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass in wässrigen Systemen Aqua- und Hydroxido Spezies nebeneinander vorliegen und durch die gewählten Bedingungen des elektrochemischen Experimentes sowie des pH-Wertes in ihren relativen Konzentrationen beeinflusst werden können. Weiterhin wurde gezeigt, dass eine Fe^{IV}=O Startspezies im CV kein Potential für den Übergang von Fe^{IV} zu Fe^{III} zeigt, sondern dass zuvor eine Redoxreaktion zum Fe^{III} stattfindet, welches anschließend detektiert wird. Obwohl die Methode der Cyclovoltammetrie unter den gegebenen Bedingungen nicht geeignet war, um das Fe^{III/IV} Potential zu bestimmen, muss untersucht werden, ob dieses Potential mit gepulsten Methoden zugänglich ist. Diese Methoden haben hier bereits gezeigt, dass Redoxpotentiale, die unter CV-Bedingungen nicht aufgelöst werden, mit diesen Methoden detektiert werden können. Die Fe^{III/IV} Redoxpotentiale sind weiterhin durch spektroelektrochemische Methoden^[57] und Berechnung aus Gleichgewichtsredoxreaktionen zugänglich.^[30]

Das identische $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentials von $[(\text{Cl-L})\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{X})_2]$ und $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{X})_2]$ in wässrigen Lösungen zeigt, dass die Synthese von *meta*-substituierten Pyridindonoren sinnvoll ist, da in dieser Position bei elektronenziehenden Substituenten ein stärkerer Effekt auf die Donorfähigkeit des Pyridinstickstoffs erwartet wird.

Im dritten Teil der Arbeit wurde auf die Reaktivität der hochvalenten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe eingegangen, um schnelle Vorhersagen über mögliche Reaktionen mit nicht getesteten Substraten und Komplexen machen zu können. Dabei hat sich herausgestellt, dass bei der direkten Sauerstoffübertragung in Sulfoxidationsreaktionen eine sehr schlechte Korrelation zwischen den im vorherigen Teil der Arbeit gefundenen $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentialen und der Reaktivität besteht. Etwas besser konnten hier die CH-Aktivierungen an die Redoxpotentiale gefittet werden.

Es ist daher unumgänglich die $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ Redoxpotentiale aller Bispidin-Eisenkomplexe, wie bereits in der Literatur beschrieben,^{[57],[30]} zu bestimmen, sowie die genauen mechanistischen Aspekte dieser Reaktionen zu untersuchen. Weiterhin könnte die Erschließung der kinetischen Isotopeneffekte (KIE) dieser Reaktionen zu aufschlussreichen Informationen führen, um die Unterschiede in Oxidationsprozessen von Bispidin-Eisenkomplexen sowie strukturverwandten Komplexen besser zu verstehen. Bei der Aktivierung von CH Bindungen zeigen KIE, die gegen 1 verlaufen, dass der Elektronentransfer zur hochvalenten Eisenspezies im CH Bindungsbruch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Somit müssten effiziente Katalysatoren eine hohe Oxidationskraft aufweisen. Große KIE Werte zeigen hingegen, dass die Abstraktion des Protons geschwindigkeitsbestimmend ist.

Ein interessanter Einsatz von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Oxidationskatalysatoren könnte in der Zellforschung liegen. Von Krebszellen ist beispielsweise bekannt, dass diese Wasserstoffperoxid produzieren.^[184] Würde es gelingen Bispidin-Eisenkomplexe an *tracer* zu koppeln, die selektiv mit Krebszellen interagieren, könnte möglicherweise durch die wasserstoffperoxid-generierte $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies ein Abbau der Krebszelle eingeleitet werden.

Kapitel 5 dieser Arbeit ging auf die Sauerstoffaktivierung mit Bispidin-Eisenkomplexen ein. Trotz der vielversprechenden Vorversuche stellte sich heraus, dass die momentan zugänglichen Bispidin-Eisenkomplexe nicht selbst Sauerstoff aktivieren, sondern katalytisch in den Autoxidationsprozess eingreifen. Eine Aktivierung von Sauerstoff mit Bispidin-Eisen-Katalysatoren ist nicht ausgeschlossen, jedoch müsste, wie in Kapitel 5 beschrieben, das Redoxpotential deutlich erniedrigt werden. Dies wäre mit stark elektronenschiebenden

Substituenten oder durch mehrfache Substitution der Pyridindonoren durchaus möglich, stellt allerdings eine große synthetische Herausforderung dar. Überträgt man diese Ergebnisse auf die publizierte Arbeit von Nam *et al.*,^[136] könnte dort neben der Sauerstoffaktivierung ein ähnlicher Reaktionsmechanismus ablaufen, ohne dass er erkannt wurde. Dass autokatalytische Radikalkettenreaktionen einen Einfluss auf den bereits bekannten Mechanismus haben können, wurde kürzlich von der selben Gruppe publiziert.^[185]

Der letzte Teil der Arbeit befasste sich mit der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff. Obwohl dieses Forschungsgebiet schon lange untersucht wird, ist es erst kürzlich gelungen, eine Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung mit Eisenkatalysatoren zu knüpfen.^{[163],[186]} Eisen bietet eine äußerst günstige Alternative zu seltenen und damit teuren Metallen, um Energie in Form von Spaltungsprodukten des Wassers zu speichern. Bispidin-Eisen Komplexe zeigen hier nur eine sehr geringe Aktivität. Interessanterweise haben sich die Komplexe mit niedrigen $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ Redoxpotentialen als diejenigen herausgestellt, die die höchsten TON liefern. Auch hier ist es daher durchaus denkbar, dass durch Veränderung des Bispidin-Ligandensystems eine genügend hohe Komplexstabilität bei ausreichend hoher Reaktivität hochvalenter Spezies erreicht werden kann, auf dessen Basis die Forschung an der Wasserspaltung mit Bispidin-Eisen Komplexen fortgeführt werden kann.

Bispidin-Eisen Komplexe-bilden eine Klasse von hochreaktiven Oxidationskatalysatoren. Die Zuordnung und Erforschung dieses Potentials stellt sich oft als schwierig heraus, da dadurch auch die Stabilität der reaktiven Spezies deutlich abnimmt. Dennoch konnten in dieser Arbeit durch die Einführung neuer Ligandensysteme, sowie deren detaillierter elektrochemischer Analyse und Untersuchung in Oxidationsreaktionen, neue Erkenntnisse über nichthäm-katalysierte Oxidationsprozesse gewonnen werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Angaben

Die Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mittels Spritzen-Septum-Technik unter Verwendung der Inertgase Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die Inertgase kamen aus kommerziell erhältlichen Gasflaschen und wurden vor Verwendung über Kupferoxid und Phosphorpentoxid auf festem Trägermaterial gereinigt. Die verwendeten Schlenkrohre wurden in Trockenschränken gelagert, vor Benutzung ausgeheizt und mit dem jeweiligen Inertgas geflutet. Alternativ wurden diese Arbeiten in einer Labmaster 130 (1250/780) Glovebox der Firma MBraun (Garching, Deutschland) durchgeführt.

Die für die Synthesen benötigten Chemikalien wurden bei den Firmen Acros (Geel, Belgien), Sigma-Aldrich (München, Deutschland), ABCR (Karlsruhe, Deutschland), VWR (Darmstadt, Deutschland), Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland), Fisher (Hampton, USA) oder der Chemikalienausgabe und dem Theoretikum der Universität Heidelberg erworben. Deuterte Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) bezogen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit gängigen Techniken im Arbeitskreis frisch absolutiert, oder bereits absolut erworben. Die Reinheitsgrade der Chemikalien wurden den Versuchen entsprechend gewählt, wobei für analytische und katalytische Experimente immer Chemikalien der höchsten käuflich zugänglichen Reinheitsstufe gewählt wurden. Wenn nicht anders erwähnt wurden temperaturunempfindliche Reaktionen bei Umgebungstemperatur (RT = Raumtemperatur) durchgeführt.

NMR-(DEPT)-Spektren wurden auf den Geräten Bruker DRX 200, Bruker AS200, Bruker AV 400 und Bruker Avance III 600 der Firma Bruker (Ettlingen, Deutschland) gemessen. Als interner Standard bei ^1H -NMR-Spektren dienten die Restwasserstoffsignale der Lösungsmittel.

Dünnschichtchromatographie wurde auf Dünnschichtplatten Polygram® SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) durchgeführt. Die Detektion der Spots erfolgte durch UV Licht oder durch Anfärben mit Lösungen von Kaliumpermanganat, Molybdätophosphorsäure oder Vanillin.

Säulenchromatographische Trennungen wurden nach dem Prinzip der Flash-Chromatographie mit Kieselgel der Firma Baker (Phillipsburg, USA) mit dem angegebenen Lösungsmittel durchgeführt.

Massenspektren wurden an einem Q-ToF Ultima API Massenspektrometer von Micromass, HPLC Waters (Milford Massachusetts, USA) des organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen.

Elementaranalysen wurden am chemischen Institut der Universität Heidelberg an einem Elementar (Hanau, Deutschland) vario EL oder vario MICRO cube durchgeführt.

UV/Vis-Spektren wurden an einem Tidas II der Firma J&M Analytik (Essingen-Dauerwang, Deutschland) oder einem Agilent 8453 (Santa Clara, USA) mit Kühleinheit von Unisoku (Osaka, Japan) oder einem SX18MV-R stopped-flow Spektrometer der Firma Applied Photophysics (Leatherhead, England) aufgenommen.

Elektrochemische Experimente wurden auf einer CH Instruments 660D Electrochemical Workstation (Austin, USA) durchgeführt. Im Dreielektrodenaufbau dienten eine GCE (*glassy carbon electrode*) als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und eine Ag/Ag⁺ Elektrode als Referenzelektrode. Alle Messungen erfolgten unter Argon-Inertgasatmosphäre und 25 °C.

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programpaket Jaguar^[119] mit dem Hybridfunktional B3LYP und dem LACVP Basissatz durchgeführt. Auf alle geometrieoptimierten Strukturen wurden Frequenzrechnungen durchgeführt, um die gefundenen Strukturen als globale Minima zu bestätigen.

ESR-Spektren wurden auf einem Bruker Biospin ELEXSYS E500 Spektrometer aufgenommen bei den jeweils angegebenen Parametern aufgenommen.

Wasseroxidationskatalyse: Die Bestimmung von (gelabeltem) Sauerstoff und Kohlendioxid der Wasseroxidationskatalyse erfolgte auf einem Agilent Series 7890A model G3440A GC Chromatograph mit Agilent Series 5975C MS model G3245A Massenspektrometer. Hierfür wurden die Oxidationsmittellösungen in Milli-Q Wasser in einem *headspace vial* unter Atmosphärenbedingungen bei 25 °C vorgelegt, mit einem Septum verschlossen und mit der Katalysatorlösung in Milli-Q Wasser versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mit einem Honeywell-ASCXDN Drucksensor verfolgt. Nach Beenden der Druckzunahme (spätestens 3 Stunden) wurde ein Aliquot des *headspace* Gasvolumens mit Atmosphärenluft abgeglichen

und aus dem bekannten Volumen des Gasraums im *headspace vial*, sowie der Zusammensetzung des Probenvolumens die TON bestimmt

Reaktionsgeschwindigkeiten der hochvalenten Bispidin-Eisenkomplexe wurden für alle untersuchten Komplexe nach dem folgenden Prinzip durchgeführt: Für die Bestimmung der k_{obs} Werte wurden die Komplexe mit den angegebenen Konzentrationen bei 25 °C mit 5 eq Iodosobenzol (PhIO) in MeCN (abs) versetzt und 2 min im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Überschüssiges festes PhIO wird in einer Zentrifuge von den hochvalenten Eisenspezies abgetrennt.

Kristallstrukturen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg an einem Bruker AXS Smart 1000 CCD (Mo- K_{α} -Strahlung) oder einem Agilent Technologies Supernova-E CCD Diffraktometer aufgenommen (Mo- K_{α} -Strahlung oder Cu- K_{α} -Strahlung) und von Prof. Dr. Hubert Wadepohl bearbeitet. Die Referenzen zur Lösung der Kristallstrukturen befinden sich im Kristallstrukturanhang.

8.2 Synthesen

Die nicht aufgeführten Komplexe^{[107],[187]} und Substanzen^[188] wurden nach gängigen bekannten Methoden im Arbeitskreis synthetisiert und bereits charakterisiert und werden daher nicht in den Synthesevorschriften gelistet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1) zur Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden

1.00 eq Pyridinylalkohol wurden in 1,4-Dioxan (2.20 ml/mmol Substrat) vorgelegt und mit 0.50 eq Selendioxid versetzt und 5 Stunden bei einer Temperatur von 80-85 °C gerührt. Ausgefallenes Selen wird abfiltriert und das Rohprodukt im Vakuum destillativ aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2) zur Synthese von Piperidonen

2.00 eq Pyridinaldehyd wurden in Methanol (500 μ l/mmol Substrat) vorgelegt und bei 0 °C mit 1.00 eq Amin (Methylamin 41 % in Wasser) versetzt und 10 Minuten gerührt. Anschließend wurden 1.00 eq Dimethyl 1,3-Acetondicarboxylat zugegeben und 18 Stunden

bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung und Zugabe von Diethylether erhält man das Produkt als Niederschlag. Durch Umkristallisation aus Methanol und Etherdiffusion kann das Produkt in kristalliner Form erhalten werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3) zur Synthese von Bispidinen

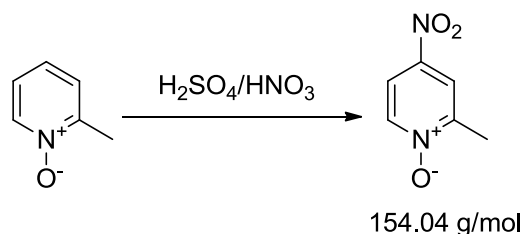
1.00 eq Piperidon wurden in Tetrahydrofuran (3.60 ml/mmol Substrat) vorgelegt, mit 1.20 eq Amin (Methylamin 41 % in Wasser), 2.40 eq Formaldehyd (37 % in Wasser) versetzt und anschließend 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer komplett entfernt und das Rohprodukt mit Methanol versetzt. Zum Fällen des Produktes wurde die Lösung 15 Minuten im Ultraschall behandelt oder durch Zugabe von Ether bewerkstelligt. Durch Umkristallisation aus Methanol und Etherdiffusion kann das Produkt in kristalliner Form erhalten werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4) zur Synthese von Bispidin-Eisentriflatkomplexen

Zur Suspension aus 1.00 eq des jeweiligen Bispidinliganden unter Schutzgas in Acetonitril (10 ml/mmol Ligand) wurden 1.00 eq Eisen(II)triflat zugegeben. Die Komplexlösung wird unter Schutzgas auf etwa 50 % ihres Volumens eingeeengt und mit der gleichen Menge Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

8.3 Ligandensynthesen

2-Methyl-4-nitropyridin-1-oxid



Nach bekannter Synthesevorschrift wurden bei 0 °C 18.2 g (1.00 eq, 167 mmol) 2-Methylpyridin-1-oxid in 81.9 g (5.00 eq, 835 mmol) konzentrierter Schwefelsäure gelöst und über einen Tropftrichter mit 52.6 g (5.00 eq, 835 mmol) rauchender Salpetersäure versetzt und anschließend 2 Stunden bei 110-115 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 300 ml Eis gegossen, mit Kaliumcarbonat alkalisiert und filtriert. Das Filtrat wurde 3-mal mit Chloroform extrahiert, das verbliebene Produkt im Filtrerrückstand wurde ebenfalls 3-mal mit Chloroform versetzt und im Ultraschallbad extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Evaporieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurden 23.4 g (152 mmol, 91 %) des gelben pulverförmigen Produkts erhalten.

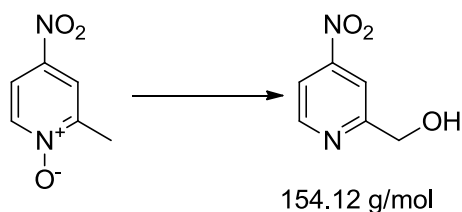
¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.53** (s, 3H, CH₃), **7.96** (dd, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 3.2 Hz, 1H, H5), **8.11** (d, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, 1H, H3), **8.29** (d, ³J_{H,H} = 7.1 Hz);

¹³C-NMR (150.90 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **18.1** (CH₃), **118.1** (C3), **120.7** (C5), **140.0** (C6), **141.7** (C4), **150.6** (C2);

Elementaranalyse (30696): C 46.51, H 3.90, N 18.21; berechnet: C 46.76, H 3.92, N 18.18;

EI-MS: 154.0 m/z = [M]⁺

(4-Nitropyridin-2-yl)-methanol



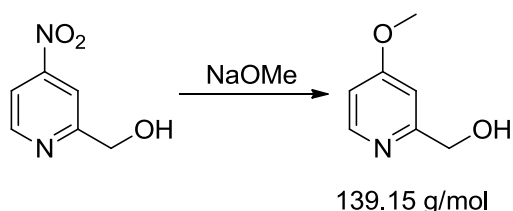
Nach bekannter Synthesevorschrift wurden 6.66 g (1.00 eq, 43.2 mmol) 2-Methyl-4-nitropyridin-1-oxid in 246 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 27.3 g (3.00 eq, 130 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid gelöst in 36 ml Dichlormethan über einen Tropftrichter versetzt. Nach 3 Tage rühren bei RT wurden 180 ml Methanol und 80 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung zugegeben und weitere 18 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat auf 1/3 Volumen eingengt und 3-mal mit Chloroform extrahiert. Der Filtrerrückstand wurde 3-mal mit Chloroform im Ultraschallbad extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer evaporiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurden 5.51 g (35.8 mmol, 83 %) Produkt als gelbes Pulver erhalten.

¹H-NMR (199.92 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **3.03** (bs, 1H, OH), **4.93** (s, 2H, CH₂), **7.90-7.98** (m, 1H, H5), **8.05-8.12** (m, 1H, H3), **8.86** (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 1H, H6);

¹³C-NMR (50.27 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **64.4** (CH₂), **113.1**, **114.9**, **151.0**, **163.3**, (letztes Signal nicht erkennbar);

EI-MS: 153.0 m/z = [M-H]⁺;

(4-Methoxypyridin-2-yl)-methanol



Nach bekannter Literaturvorschrift wurden 29.1 g (1.00 eq, 189 mmol) (4-Nitropyridin-2-yl)-methanol in 700 ml Methanol vorgelegt, mit 122 g (3.00 eq, 567 mmol) Natriummethanolat (25 % in Methanol) versetzt und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde mit 2

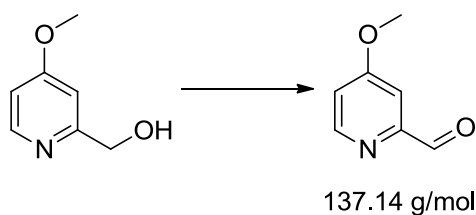
N Salzsäure neutralisiert und anschließend am Rotationsverdampfer auf etwa 300 ml eingengt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C mit Kaliumhydroxid alkalisiert und 3-mal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Evaporation des Lösungsmittels wurden 21.5 g (155 mmol, 82 %) (4-Methoxypyridin-2-yl)-methanol als schwach gelbes Öl erhalten, welches bei längerem Stehen kristallisiert.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **3.85** (s, 3H, OCH₃), **4.03** (s, 1H, OH), **4.70** (s, 2H, CH₂), **6.72** (dd, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H5), **6.80** (d, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H3), **8.34** (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz);

¹³C-NMR (100.55 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **55.2, 64.2, 105.9, 109.1, 149.5, 161.2, 166.4**;

Elementaranalyse (31324): C 60.35, H 6.52, N 10.10; berechnet: C 60.42, H 6.52, N 10.07;

4-Methoxypicolinaldehyd



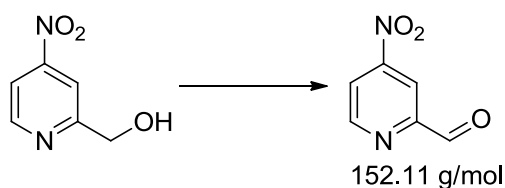
Nach AAV1 wurden 21.3 g (153 mmol) (4-Methoxypyridin-2-yl)-methanol umgesetzt und destillativ aufgereinigt ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 47 °C) um 16.4 g (120 mmol, 78 %) des farblosen Produkts als Feststoff hervorzubringen.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **3.88** (s, 3H, OCH₃), **6.98** (dd, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H, H5), **7.42** (d, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 1H, H3), **8.54** (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz), **9.99** (s, 1H, CHO);

¹³C-NMR (100.55 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **55.5, 106.7, 114.5, 151.2, 154.6, 166.5, 193.3**;

Elementaranalyse (31331): C 61.40, H 5.13, N 10.21; berechnet: C 61.31, H 5.14, N 10.21;

4-Nitropicolinaldehyd

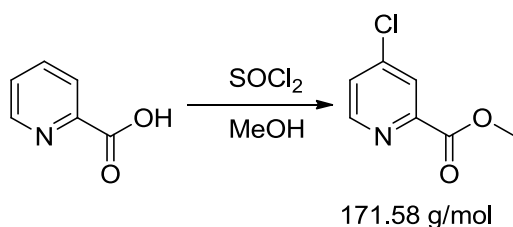


Nach abgeänderter AAV1 (3 Stunden Reaktionszeit) wurden 25.0 g (162 mmol) (4-Nitropyridin-2-yl)-methanol umgesetzt und destillativ aufgereinigt ($1 \cdot 10^{-1}$ mbar, 53 °C) um 14.2 g (93 mmol, 58%) einer schwach gelben Flüssigkeit zu erhalten, welche aufgrund von Zersetzung direkt weiter eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **8.26** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H), **8.63** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, H5), **7.42** (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H3), **8.54** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H6), **10.18** (s, 1H, CHO);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.27 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **114.2**, **119.8**, **152.5**, **155.3**, **191.0**, (letztes Signal nicht zu sehen);

Methyl 4-chlorpicolinat



In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden nach bekannter Literaturvorschrift 102 g (5.10 eq, 857 mmol) Thionylchlorid bei 45-50 °C mit 2.21 g (0.180 eq, 30.2 mmol) Dimethylformamid versetzt und 10 Minuten gerührt. Anschließend wurden 20.7 g (1 eq, 168 mmol) Picolinsäure hinzugefügt und bei 70 °C 18 Stunden lang gerührt. Das Überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand noch 2-mal mit je 100 ml Toluol versetzt um weiteres Thionylchlorid zu evaporieren. Das *in situ* erzeugte 4-Chlorpicolinsäurechlorid wurde mit so viel Methanol gequench, bis sich der neu entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, anschließend wurde das Produkt mit Chloroform extrahiert, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und mit Diethylether als einzige Fraktion von einer Kieselgelsäule eluiert, wobei Edukt und

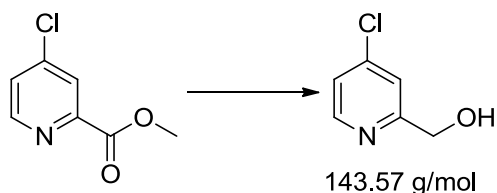
Nebenprodukte abgetrennt wurden. Das Methyl 4-chlorpicolinat wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 20.2 g (118 mmol, 70%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **4.01** (s, 3H, CH_3), **7.49** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 1H, H5), **8.14** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H3), **8.64** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 1H, H6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **53.2, 125.7, 127.1, 145.5, 149.2, 150.6, 164.6**;

Elementaranalyse (31323): C 48.94, H 3.54, N 8.12; berechnet: C 49.00, H 3.52, N 8.16;

(4-Chlorpyridin-2-yl)-methanol

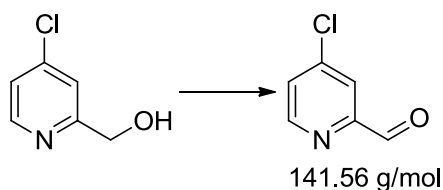


Nach bekannter Literaturvorschrift wurden 42.4 g (4.00 eq, 382 mmol) feingemörstertes Calciumchlorid im Vakuum stark erhitzt und nach Abkühlen auf 0 °C mit 100 ml Methanol (abs), 55 ml Tetrahydrofuran (abs) und 16.4 g (1.00 eq, 95.6 mmol) vermengt. Nach Zugabe von 7.23 g (2.00 eq, 191 mmol) Natriumborhydrid wurde 2 Stunden bei 0 °C und weitere 18 Stunden bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gequenchet, der Feststoff abfiltriert, die wässrige Phase 3 mal mit Ethylacetat extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 10.1 g (70.3 mmol, 74 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **4.21** (bs, 1H, OH), **4.78** (s, 2H, CH_2) **7.24** (bd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 1H, H5), **7.37** (bs, 1H, H3), **8.46** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 1H, H6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.90 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **64.1, 121.0, 122.8, 144.9, 149.4, 161.3**;

4-Chlorpicolinaldehyd

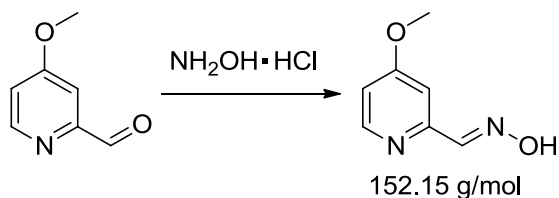


Nach AAV1 wurden 10.0 g (69.7 mmol) (4-Chlorpyridin-2-yl)-methanol umgesetzt und destillativ aufgereinigt ($1.2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 56 °C) um 7.24 g (51.1 mmol, 73 %) des farblosen Produkts als Feststoff hervorzubringen.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **7.49** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 1H, H5), **7.94** (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H3), **8.68** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H6), **10.04** (s, 1H, CHO);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **122.0, 127.8, 145.7, 151.0, 153.9, 192.0**;

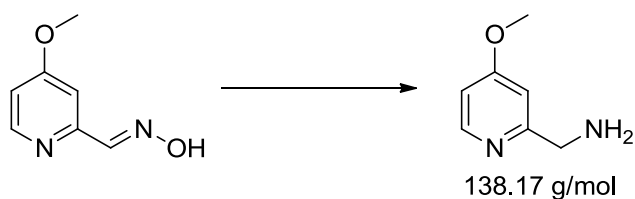
4-Methoxypicolinaldoxim



Nach bekannter Literaturvorschrift werden 15.2 g (1.00 eq, 111 mmol) 4-Methoxypicolinaldehyd und 11.6 g (1.50 eq, 167 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser und 10 ml Ethanol vorgelegt und portionsweise mit 22.2 g (5.00 eq, 555 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei 80 °C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 12.5 g (82.3 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (199.92 MHz, CD_3OD) δ (ppm): **3.89** (s, 3H, CH_3), **6.94** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H5), **7.37** (d, 1H, H3), **8.05** (s, 1H, CHN), **8.31** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 1H, H6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.27 MHz, CD_3OD) δ (ppm): **56.1, 107.1, 112.0, 149.3, 151.2, 155.1, 168.2**;

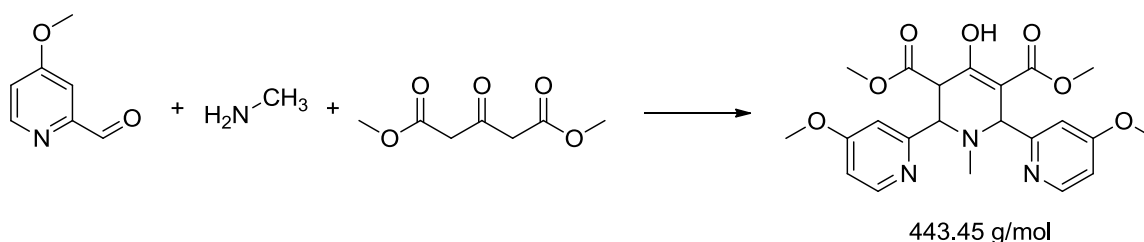
4-Methoxypicolylamin

12.4 g (1.00 eq, 81.5 mmol) 4-Methoxypicolinaldoxim wurden in 700 ml Ethanol und 279 g (30.0 eq, 2.44 mol) Trifluoressigsäure gelöst und portionsweise mit 53.3 g (10.0 eq, 815 mmol) Zinkpulver versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit Kaliumhydroxid solange alkalisiert, bis das Zink als Tetrahydroxidozinkat wieder in Lösung geht und 3-mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als gelbes zähes Öl in einer Ausbeute von 8.51 g (61.6 mmol, 76 %) erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **1.92** (bs, 2H, NH₂), **3.83** (s, 3H, CH₃), **3.91** (s, 2H, CH₂), **6.67** (dd, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H5), **6.81** (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H3), **8.34** (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 1H, H6), **10.04**;

¹³C-NMR (100.55 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **47.8, 55.1, 106.9, 108.2, 150.4, 163.6, 166.2**;

Dimethyl 2,6-bis(4-methoxypyridin-2-yl)-1-methyl-4-piperidon-3,5-dicarboxylat
[N(MeOPy)₂]



Nach AAV2 wurden 16.2 g (118 mmol) 4-Methoxypyridinaldehyd umgesetzt und durch 2-malige Umkristallisation aus Methanol in einer Ausbeute von 15.3 g (34.5 mmol, 58 %) zum gewünschten Produkt als farbloser Feststoff überführt.

¹H-NMR_{Enol} (399.89 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.19** (s, 3H, NCH₃), **3.63** (s, 3H, COOCH₃), **3.72** (s, 3H, COOCH₃), **3.77** (s, 3H, OCH₃), **3.88** (s, 3H, OCH₃), **4.22** (d, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, 1H,

Experimenteller Teil

NCHCH), **4.41** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$ Hz, 1H, NCHCH), **4.86** (s, 1H, NCH), **6.66** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{ar}), **6.71-6.76** (m, 2H, H_{ar}), **7.09** (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H, H_{ar}), **8.31** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 1H, H_{ar}), **8.44** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H, H_{ar}), **12.42** (s, 1H, OH);

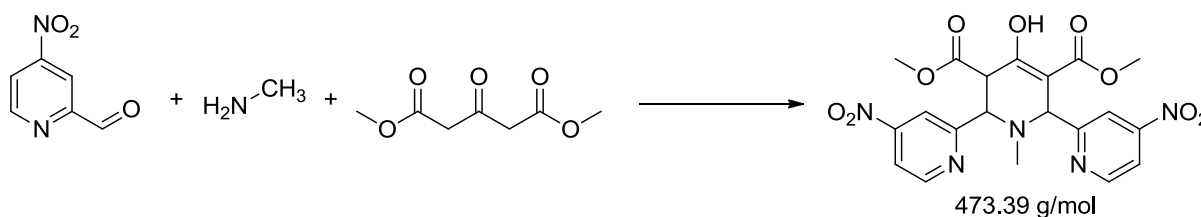
$^1\text{H-NMR}_{\text{Keton}}$ (399.89 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **2.10** (s, 3H, NCH_3), **3.75** (s, 6H, COOCH_3), **3.83** (s, 6H, OCH_3), **4.14** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, NCHCH), **4.56** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, NCHCH), **6.71-6.76** (m, 2H, H_{ar}), **6.81** (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 2H, H_{ar}), **8.39** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2H, H_{ar});

$^{13}\text{C-NMR}_{\text{Enol+Keton}}$ (100.55 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **38.0**, **46.3**, **51.9**, **52.5**, **55.1**, **55.2**, **58.5**, **61.2**, **64.9**, **66.8**, **98.6**, **108.6**, **108.7**, **109.0**, **109.1**, **109.6**, **150.0**, **150.2**, **150.5**, **160.0**, **161.8**, **166.0**, **166.1**, **167.2**, **169.1**, **171.3**, **171.8**.

ESI-MS: 444.0 m/z = $[\text{N}(\text{MeOPy})_2 + \text{H}]^+$

Dimethyl 2,6-bis(4-nitropyridin-2-yl)-1-methyl-4-piperidon-3,5-dicarboxylat

$[\text{N}(\text{NO}_2\text{Py})_2]$



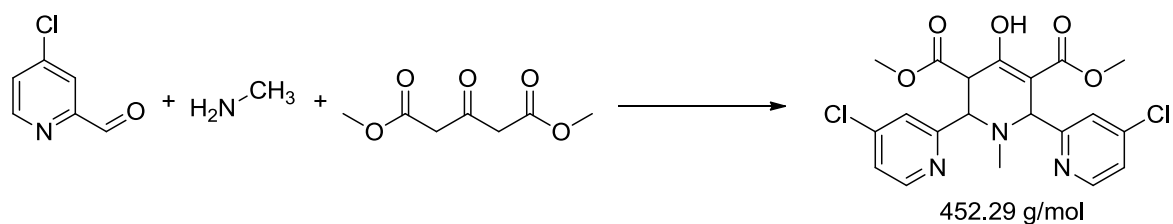
Nach AAV2 wurden 13.7 g (90.1 mmol) 4-Nitropyridinaldehyd umgesetzt und durch Umkristallisation aus Methanol in einer Ausbeute von 12.7 g (26.8 mmol, 59 %) zum gewünschten Produkt als gelber Feststoff überführt.

$^1\text{H-NMR}_{\text{Enol}}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **2.30** (s, 3H, NCH_3), **3.63** (s, 3H, OCH_3), **3.80** (s, 3H, OCH_3), **4.19** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 1H, NCHCH), **4.70** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$ Hz, 1H, NCHCH), **5.00** (bs, 1H, NCH), **7.85-7.93** (m, 1H, H_{ar}), **7.93-8.01** (m, H_{ar}), **8.30-8.37** (m, H_{ar}), **8.76-8.86** (m, H_{ar}), **8.91** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.4$ Hz, 1H), **12.50** (s, 1H, OH);

$^1\text{H-NMR}_{\text{Keton}}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **1.80** (s, 3H, NCH_3), **3.69** (s, 6H, COOCH_3), 4.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.1$ Hz, 2H, NCHCH), 5.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11.2$ Hz, 2H, NCH), **7.93-8.01** (m, H_{ar}), **8.30-8.37** (m, H_{ar}), **8.76-8.86** (m, H_{ar});

$^{13}\text{C-NMR}_{\text{Enol+Keton}}$ (50.32 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **32.2, 38.0, 45.2, 52.0, 52.4, 52.9, 55.2, 61.2, 64.6, 68.9, 97.7, 115.0, 115.3, 115.6, 115.8, 115.9, 117.3, 151.0 (2x), 151.1, 154.7, 160.5, 161.6, 164.7, 166.9, 168.2, 170.2, 171.4, 199.3;**

Dimethyl 2,6-bis(4-chlorpyridin-2-yl)-1-methyl-4-piperidon-3,5-dicarboxylat [N(ClPy)2]



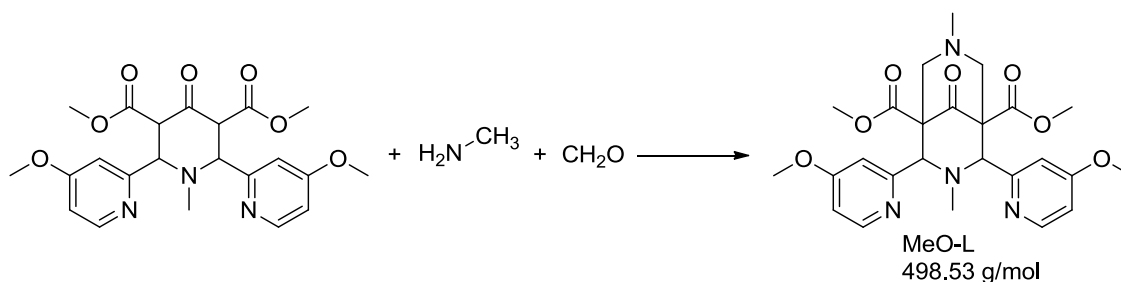
Nach AAV2 wurden 7.60 g (53.7 mmol) 4-Chlorpyridinaldehyd umgesetzt und durch 5 stündiges Erhitzen in Methanol in einer Ausbeute von 9.94 g (22.0 mmol, 82 %) zum gewünschten Produkt als farbloser Niederschlag überführt.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **2.25** (s, 3H, NCH_3), **3.64** (s, 3H, OCH_3), **3.76** (s, 3H, OCH_3), **4.19** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, NCHCH), **4.49** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, 1H, NCHCH), **4.85** (bs, 1H, NCH), **7.16** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H_{ar}), **7.21-7.32** (m, 2H, H_{ar}), **7.56** (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_{ar}), **8.38** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 1H, H_{ar}), **8.54** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 1H, H_{ar}), **12.48** (s, 1H, OH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **37.7, 44.9, 51.9, 52.6, 60.5, 64.6, 97.7, 122.7, 123.1, 123.2, 123.7, 144.5, 144.6, 149.5, 150.0, 159.8, 162.5, 167.2, 170.6, 171.6;**

Elementaranalyse (ipmb_58): C 53.10, H 4.45, N 9.14; berechnet: C 53.11, H 4.23, N 9.29;

Dimethyl 2,4-bis(4-methoxypyridin-2-yl)-3,7-dimethyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [MeO-L]



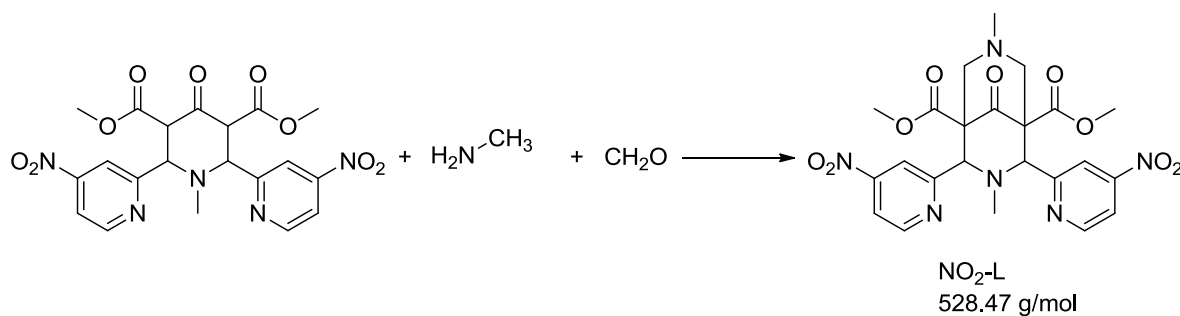
Nach AAV3 wurden 2.40 g N(MeOPy)₂ (5.41 mmol) umgesetzt, der entstandene Niederschlag mit Methanol gewaschen und durch 3 stündiges Erhitzen in 70 ml Methanol aufgereinigt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1,59 g (3.19 mmol, 59 %) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.07** (s, 3H, N³CH₃), **2.28** (s, 3H, N⁷CH₃), **2.49** (d, ²J_{H,H} = 12.2 Hz, 2H, CH_{ax}H_{eq}), **3.00** (d, ²J_{H,H} = 12.5 Hz, 2H, CH_{ax}H_{eq}), **3.82** (s, 6H, COOCH₃), **3.91** (s, 6H, C_{ar}OCH₃), **4.70** (s, 2H, NCH), **6.75** (dd, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 2H, H5), **7.68** (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 2H, H3), **8.32** (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, H6);

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **43.4, 44.5, 52.5, 55.0, 60.9, 61.9, 73.5, 109.0, 109.4, 150.4, 160.7, 166.2, 168.5, 203.6;**

Elementaranalyse (29423): C 60.26, H 5.92, N 11.30; berechnet: C 60.23, H 6.07, N 11.24;

Dimethyl 3,7-dimethyl-2,4-bis(4-nitropyridin-2-yl)-9-oxo-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [NO₂-L]



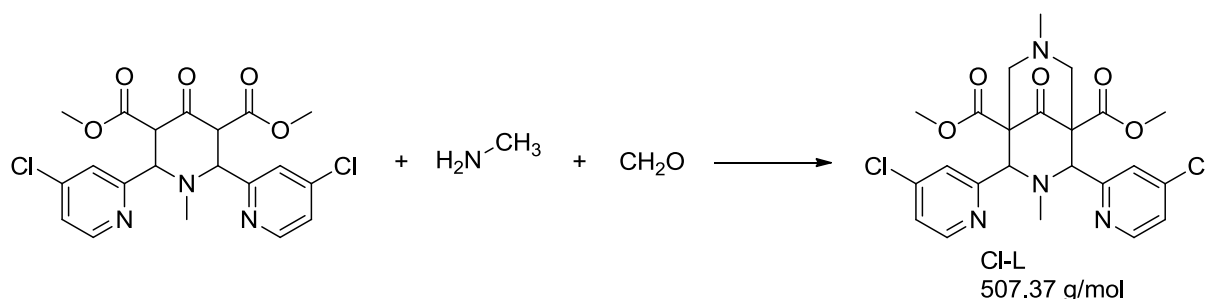
Nach AAV3 wurden 6.05 g (12.8 mmol) N(NO₂Py)₂ umgesetzt und aus THF/Methanol durch langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemisches gefällt. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 1.52 g (2.88 mmol, 23 %) als schwach gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.09** (s, 3H, N³CH₃), **2.32** (s, 3H, N⁷CH₃), **2.57** (m, 2H, CH_{ax}H_{eq}), **2.80** (m, 2H, CH_{ax}H_{eq}), **3.84** (s, 6H, COOCH₃), **5.03** (s, 2H, NCH), **8.00** (dd, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 2H, H5), **8.83** (d, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, H6), **8.92** (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2H, H3);

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **43.6, 44.2, 52.8, 60.8, 61.8, 73.1, 115.7, 116.3, 151.6, 154.9, 162.9, 167.7, 201.7**;

Elementaranalyse (ipmb_53): C 52.48, H 4.82, N 15.50; berechnet: C 52.27, H 4.58, N 15.90;

Dimethyl 2,4-bis(4-chlorpyridin-2-yl)-3,7-dimethyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [Cl-L]

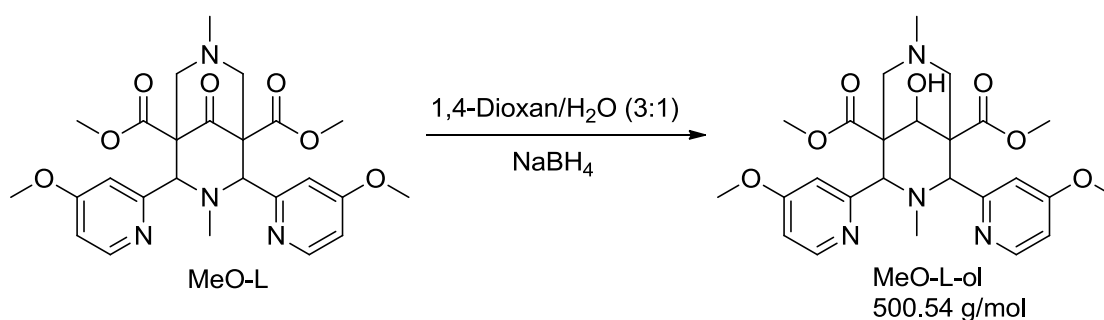


Nach AAV3 wurden 3.05 g (6.74 mmol) N(ClPy)₂ umgesetzt. Der entstandene Feststoff in endo/exo Konfiguration wurde in Tetrahydrofuran/Methanol 1:3 gelöst und 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das gewünschte Produkt fällt dabei als farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt in einer Ausbeute von 2.91 g (5.73 mmol, 85 %) erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.07** (s, 3H, N⁷CH₃), **2.29** (s, 3H, NCH₃), **2.52** (d, ²J_{H,H} = 12.0 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **2.89** (d, ²J_{H,H} = 12.1 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.82** (s, 6H, OCH₃), **4.77** (s, 2H, NCH), **7.26** (dd, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 2H, H5), **8.09** (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 2H, H3), **8.41** (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, H6);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **43.5, 44.2, 52.6, 60.8, 61.9, 73.3, 123.5, 123.8, 144.9, 150.1, 160.8, 168.1, 202.7;**

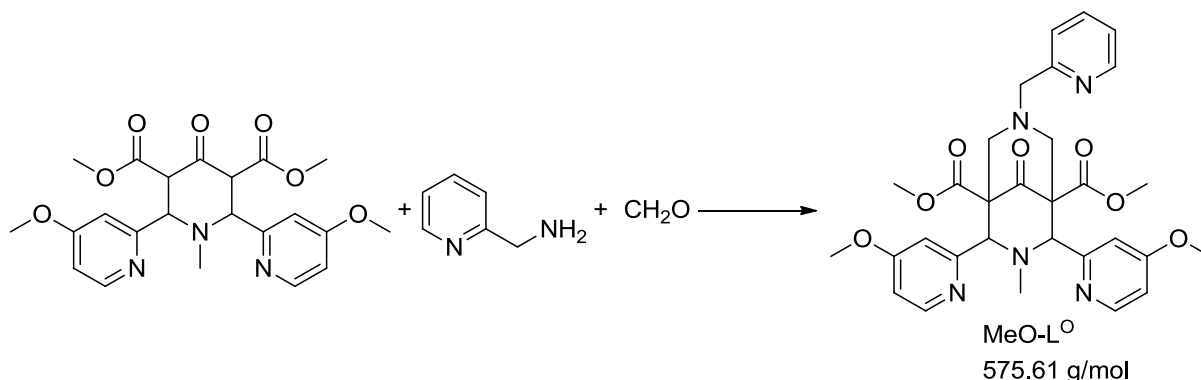
Dimethyl 9-hydroxy-2,4-bis(4-methoxypyridin-2-yl)-3,7-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [MeO-L-ol]



Der Suspension aus 1.50 g (3.00 mmol) MeO-L in 60 ml 1,4-Dioxan/Wasser 3:1 wurden bei 0 °C über 1 Stunde 57.0 mg (1,51 mmol) NaBH_4 in 10 ml 1,4-Dioxan/Wasser 3:1 zugetropft und 15 Stunden gerührt. Nach quenchen mit 3 ml H_2SO_4 (konz) wurde 2 weitere Stunden gerührt, mit 5 M NaOH auf pH 10 eingestellt und DCM extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Einengen und Umkristallisieren aus Ethanol, wurden 1,40 g (2,80 mmol, 93 %) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **1.92** (s, 3H, N^3CH_3), **2.24** (s, 3H, N^7CH_3), **2.36** (d, $^2J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{eq}}$), **2.59** (d, $^2J_{\text{H,H}} = 12.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{eq}}$), **3.66** (s, 6H, COOCH_3), **3.88** (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{OCH}_3$), **4.06** (s, 2H, NCH), **4.76** (s, 1H, HO-C-H), **6.71** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, 2H, H5), **7.52** (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 2H, H3), **8.27** (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, H6);

Dimethyl 2,4-bis(4-methoxypyridin-2-yl)-3-methyl-9-oxo-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [MeO-L⁰]

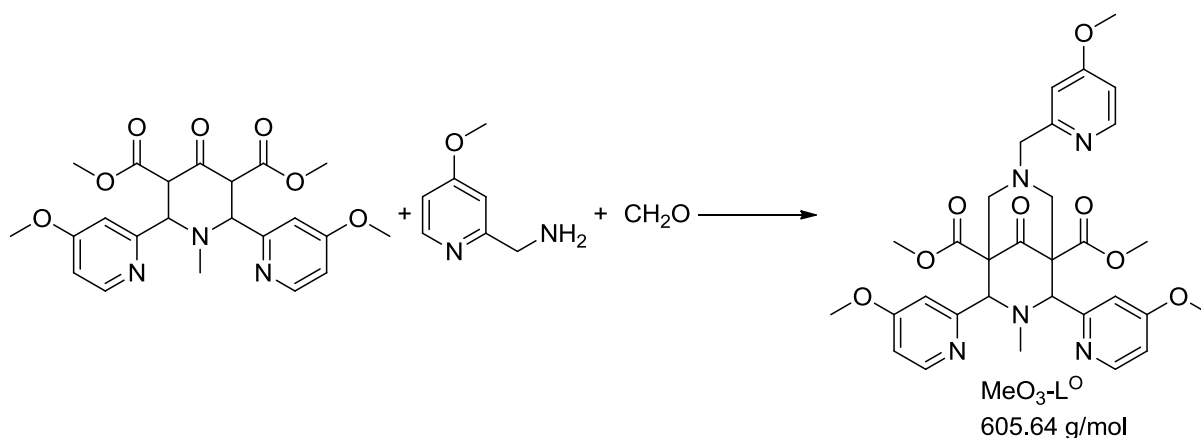


Nach AAV3 wurden 1.97 g (4.44 mmol) N(MeOPy)₂ umgesetzt um das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 1.25 g (2.18 mmol, 49 %) als farbloses Pulver zu erhalten.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.05** (s, 3H, NCH₃), **2.73** (d, ²J_{H,H} = 12.2 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.25** (d, ²J_{H,H} = 12.1 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.68** (s, 2H, PyCH₂), **3.79** (s, 6H, COOCH₃), **3.89** (s, 6H, C_{ar}OCH₃), **4.63** (s, 2H, NCH), **6.68** (dd, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 2H, H₅_{MeOPy}), **7.15** (m, 1H, H_{Py}), **7.43** (m, 1H, H_{Py}), **7.59** (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 2H, H₃_{MeOPy}), **7.64** (m, 1H, H_{Py}), **8.23** (d, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, H₆), **8.54** (m, 1H, H_{Py});

¹³C-NMR (100.55 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **43.4, 52.4, 55.1, 58.5, 62.3, 63.6, 73.7, 108.4, 110.3, 122.0, 124.0, 136.3, 149.5, 150.4, 156.4, 160.1, 166.2, 168.6, 203.4;**

Dimethyl 2,4-bis(4-methoxypyridin-2-yl)-7-((4-methoxypyridin-2-yl)methyl)-3-methyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [MeO₃-L⁰]



Experimenteller Teil

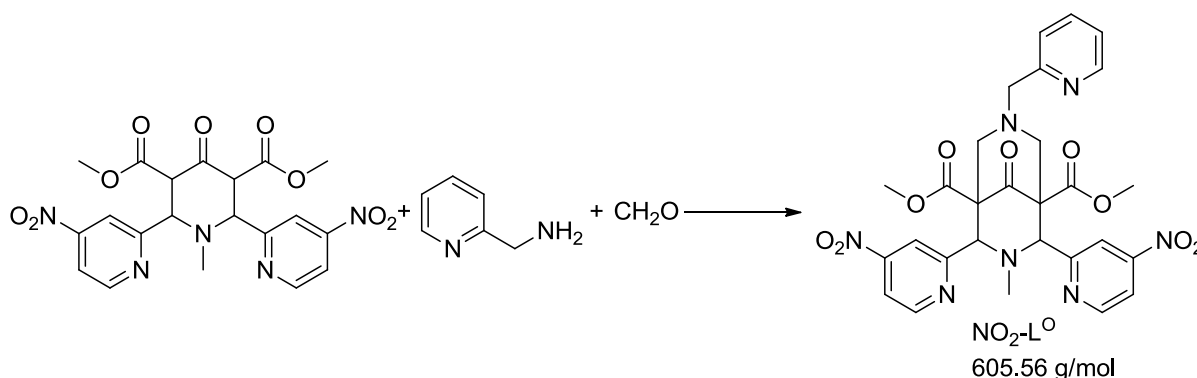
Nach AAV3 wurden 3.64 g (8.21 mmol) N(MeOPy)₂ umgesetzt um das gewünschte Produkt nach der Umkristallisation aus Aceton/Petrolether in einer Ausbeute von 1.15 g (1.90 mmol, 23 %) als farblose Kristalle zu erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.04** (s, 3H, NCH₃), **2.79** (d, ²J_{H,H} = 12.1 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.32** (d, ²J_{H,H} = 12.5 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.63** (s, 2H, PyCH₂), **3.78** (s, 6H, COOCH₃), **3.86** (s, 9H, C_{ar}OCH₃), **4.60** (s, 2H, NCH), **6.69** (m, 3H, H_{Py}), **7.06** (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H_{Py}), **7.54** (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2H, H_{Py}), **8.30** (m, 3H, H_{Py});

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **43.2, 52.4, 55.1, 55.1, 58.5, 62.5, 63.5, 73.8, 108.3, 109.0, 109.4, 110.6, 150.2, 150.5, 158.5, 160.0, 166.2, 168.6, 203.2;**

ESI-MS: 606.1 m/z = [MeO₃-L⁰]

Dimethyl 3-methyl-2,4-bis(4-nitropyridin-2-yl)-9-oxo-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [NO₂-L⁰]

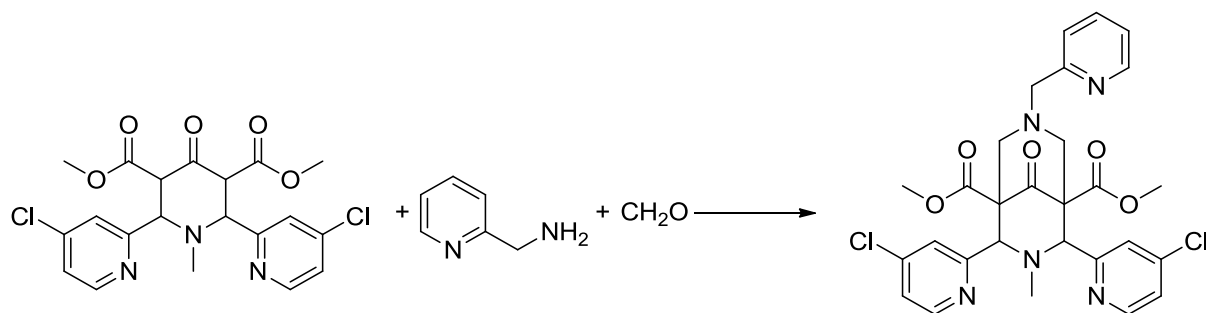


Nach AAV3 wurden 6.05 g (12.8 mmol) N(NO₂Py)₂ umgesetzt um das gewünschte Produkt nach der Umkristallisation bei 50 °C aus THF/MeOH in einer Ausbeute von 1.82 g (3.00 mmol, 24 %) als gelben Niederschlag zu erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.14** (s, 3H, NCH₃), **2.74** (d, ²J_{H,H} = 12.6 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **2.96** (d, ²J_{H,H} = 13.2 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.56** (s, 2H, PyCH₂), **3.84** (s, 6H, COOCH₃), **5.02** (s, 2H, NCH), **7.11** (ddd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, H_{Py}), **7.47-7.57** (m, 1H, H_{Py}), **7.59-7.72** (m, 1H, H_{Py}), **8.34-8.40** (m, 1H, H_{Py}), **8.74** (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2H, H_{Py}), **8.78** (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, H_{Py});

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **44.0, 52.8, 58.8, 62.0, 63.4, 72.8, 115.5, 115.9, 122.5, 124.3, 136.8, 149.0, 151.5, 154.8, 155.7, 162.6, 167.8, 201.9;**

Dimethyl 2,4-bis(4-chloropyridin-2-yl)-3-methyl-9-oxo-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat [Cl-L⁰]



Nach AAV3 wurden 2.03 g (4.49 mmol) N(ClPy)₂ umgesetzt um das gewünschte Produkt nach der Umkristallisation aus THF/Methanol in einer Ausbeute von 1.92 g (3.29 mmol, 73 %) als farbloses Pulver zu erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **2.04** (s, 3H, NCH₃), **2.75** (d, ²J_{H,H} = 12.3 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.14** (d, ²J_{H,H} = 12.9 Hz, 2H, CH_{ax}CH_{eq}), **3.64** (s, 2H, PyCH₂), **3.79** (s, 6H, COOCH₃), **4.71** (s, 2H, NCH), **7.16-7.25** (m, 3H, H_{Py}), **7.45** (d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, H_{Py}), **7.68-7.81** (m, 1H, H_{Py}), **8.02** (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 2H, H_{Py}), **8.37** (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, H_{Py}), **8.56-8.63** (m, 1H, H_{Py});

¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **43.6**, **52.5**, **58.6**, **62.2**, **63.5**, **73.4**, **121.6**, **123.5**, **123.8** (x2), **136.7**, **144.8**, **149.5**, **150.0**, **156.4**, **160.3**, **168.1**, **201.9**;

8.4 Komplexsynthesen

Synthese von [(Cl-L)Fe(OTf)₂] · 3 H₂O

Nach AAV 4 wurden 250 mg (0,493 mmol) Cl-L mit Eisen(II)triflat umgesetzt um (352 mg, 78 %) [(Cl-L)Fe(OTf)₂] · 3 H₂O als gelbes Pulver zu erhalten.

[(Cl-L)Fe(OTf)₂] · 3 H₂O: 915.40 g/mol

Elementaranalyse (32446): C 32.37, H 2.84, N 5.80; berechnet (· 3 H₂O): C 32.80, H 3.30, N 6.12;

UV-Vis-Spektrum, 25 °C, (λ_{\max} (ϵ)): MeCN: 197 nm (117000), 260 nm (8290), 390 nm (1090), 430 nm (sh) (834); H₂O: 194 nm (89300), 218 nm (17600), 258 nm (7640), 317 nm (1040), 398 nm (2170);

FAB (NBA): 711.2 m/z = [(Cl-L)Fe(OTf)]⁺, 729.2 m/z = [(Cl-L)Fe(OTf) · H₂O]⁺

Synthese von [(NO₂-L^O)Fe(OTf)₂]

Nach AAV 4 wurden 250 mg (0,413 mmol) NO₂-L^O mit Eisen(II)triflat umgesetzt um (274 mg, 68 %) [(NO₂-L^O)Fe(OTf)₂] · H₂O als violetteres Pulver zu erhalten.

[(NO₂-L^O)Fe(OTf)₂] · H₂O: 977.55 g/mol

Elementaranalyse (33024): C 36.66, H 3.39, N 10.59; berechnet (· H₂O): C 36.86, H 2.99, N 10.03;

UV-Vis-Spektrum, 25 °C, (λ_{\max} (ϵ)): MeCN: 353 nm (2650), 271 nm (6840), 518 nm (4080), 581 n (4020);

FAB (NBA): 810.3 m/z = [(NO₂-L^O)Fe(OTf)]⁺, 828.3 m/z = [(NO₂-L^O)Fe(OTf) · H₂O]⁺

Synthese von [(L^O-ol)Fe(OTf)₂]

Nach AAV 4 wurden 2,00 g (3,64 mmol) L^O-ol mit Eisen(II)triflat umgesetzt um (2,52 g, 79 %) [(L^O-ol)Fe(OTf)₂] als gelbes Pulver zu erhalten.

$[(L^O-ol)Fe(OTf)_2]$ 871.56 g/mol

Elementaranalyse (29360): C 41.37, H 3.61; N 8.02; berechnet: C 41.34, H 3.59, N 8.04;

UV-Vis-Spektrum, 25 °C, (λ_{max} (ϵ)): MeCN: 257 nm (12000), 392 nm (2890), 417 nm (sh) (2650), 542 nm (82);

FAB (NBA): 722.4 m/z = $[(L^O-ol)Fe(OTf)]^+$

Synthese von $[(MeO-L^O)Fe(OTf)_2] \cdot MeCN \cdot H_2O$

Nach AAV 4 wurden 416 mg (0,666 mmol) MeO-L^O mit Eisen(II)triflat umgesetzt um (537 mg, 81 %) $[(MeO-L^O)Fe(OTf)_2] \cdot MeCN \cdot H_2O$ als schwach gelb-braunes Pulver zu erhalten.

$[(MeO-L^O)Fe(OTf)_2] \cdot MeCN \cdot H_2O$: 988.66 g/mol

Elementaranalyse (30563): C 41.52, H 3.88, N 8,48; berechnet ($\cdot MeCN \cdot H_2O$): C 41.30, H 3.87, N 8.50;

UV-Vis-Spektrum, 25 °C, (λ_{max} (ϵ)): MeCN: 233 nm (20200), 365 nm (1630), 293 nm (1670),, 559 nm (30);

FAB (NBA): 780.4 m/z = $[(MeO-L^O)Fe(OTf)]^+$

Synthese von $[(NO_2-L)Fe(OTf)_2] \cdot 2 H_2O$

Nach AAV 4 wurden 250 mg (0,473 mmol) NO₂-L mit Eisen(II)triflat umgesetzt um (274 mg, 63 %) $[(NO_2-L)Fe(OTf)_2] \cdot 2 H_2O$ als violette Pulver zu erhalten.

$[(NO_2-L)Fe(OTf)_2] \cdot 2 H_2O$: 918.49 g/mol

Elementaranalyse (32439): C 32.50, H 3.37, N 8.77; berechnet ($\cdot 2 H_2O$): C 32.69, H 3.07, N 9.15;

UV-Vis-Spektrum, 25 °C, (λ_{max} (ϵ)): MeCN: 194 nm (79500), 282 nm (7330), 509 nm (2590), 572 nm (sh) (1790); H₂O: 194 nm (48700), 226 nm (18100), 280 nm (7340), 503 nm (2080);

FAB (NBA): 733.3 m/z = $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf})]^+$, 751.3 m/z = $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf}) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$, 768.4 m/z = $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}(\text{OTf}) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}]^+$;

Synthese von $[(\text{MeO-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nach AAV 4 wurden 250 mg (0,501 mmol) MeO-L mit Eisen(II)triflat umgesetzt um (197 mg, 43 %) $[(\text{MeO-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als schwach gelb-braunes Pulver zu erhalten.

$[(\text{MeO-L})\text{Fe}(\text{OTf})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 911.58 g/mol

Elementaranalyse (32447): C 38.29, H 3.87, N 8.14; berechnet ($\cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$): C 38.21, H 3.87, N 7.68;

UV-Vis-Spektrum, 25 °C, (λ_{max} (ϵ)): MeCN: 199 nm (100950), 235 nm (18428), 291 nm (sh) (1227), 349 nm (805); H₂O: 195 nm (76288), 229 nm (19948), 297 nm (1711), 360 nm (1647);

FAB (NBA): 703.3 m/z = $[(\text{MeO-L})\text{Fe}(\text{OTf})]^+$;

Synthese von $[(\text{L})\text{Fe}(\text{Cl})_2]\text{FeCl}_4$ (co_aw1)

50 mg (0,06 mmol) $[(\text{L})\text{Fe}(\text{OTf})_2]$ wurden unter Inertgasatmosphäre mit 1 eq *tris*-(4-Bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt und anschließend über eine Diffusionsbrücke mit einem Kolben mit Di-*n*-butylether verbunden. Kristalle bildeten sich nach mehreren Wochen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] C. Allègre, G. Manhès, É. Lewin, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2001**, 185, 49.
- [2] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Vol. 73*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1992-1993**.
- [3] G. Wächtershäuser, *System. Appl. Microbiol.* **1988**, 10, 207.
- [4] G. Wächtershäuser, *Microbiol. Rev.* **1988**, 52, 452.
- [5] S. L. Miller, *Science* **1953**, 117, 528.
- [6] S. L. Miller, H. Urey, *Science* **1959**, 130, 245.
- [7] M. Dörr, J. Käßbohrer, R. Grunert, G. Kreisel, W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1579.
- [8] M. P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6080.
- [9] G. E. Stahl, in *Opusculum Chymico-Physico-Medicum*, Halae-Magdeburgiae, **1715**, 742.
- [10] E. C. R. Frémy, *Acad. Sci. Paris* **1841**, 12, 23.
- [11] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. DeBeer George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, 312, 1937.
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edn.*, John Wiley New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [13] J. Emsley, *An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [14] M. Guthzeit, C. Jahn, *J. Prakt. Chem.* **1902**, 66, 1.
- [15] C. Mannich, P. Mohs, *Chem. Ber.* **1930**, B63, 608.
- [16] S. K. Bhattacharjee, K. K. Chako, *Tetrahedron* **1979**, 35, 1999.
- [17] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 55, 613.
- [18] G. R. Clemo, R. Raper, *J. Chem. Soc.* **1933**, 644.
- [19] G. Schmidt, *Arch. Toxicol.* **1961**, 19, 244.
- [20] H. Fischer, *Sparteïn- und Lupinenalkaloide*, Springer, Berlin, **1940**.
- [21] M. K. Pugsley, D. A. Saint, E. Hayes, K. D. Berlin, M. J. A. Walker, *Eur. J. Pharmacol.* **1995**, 294, 319.
- [22] P. W. Thies, *Pharm. Unserer Zeit* **1986**, 15, 172.
- [23] I. Cascorbi, *Der Kardiologe* **2007**, 1, 272.
- [24] S. Körper, M. Wink, R. H. A. Fink, *FEBS Letters* **1998**, 436, 251.
- [25] C. L. Schauf, C. A. Colton, J. S. Colton, F. A. Davis, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1976**, 197, 414.
- [26] H. G. Goetz, *Pharm. Prax.* **1967**, 9, 265.
- [27] P. Comba, M. Kerscher, *Cryst. Eng.* **2003**, 6, 197.
- [28] P. Comba, A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4536.
- [29] P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 23, 4640.
- [30] P. Comba, S. Fukuzumi, H. Kotani, S. Wunderlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2622.
- [31] S. Wunderlich, Heidelberg (Dissertation), **2010**.
- [32] Y.-M. Lee, H. Kotani, T. Suenobu, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 434.
- [33] P. Comba, C. Lang, C. Lopez de Laorden, A. Muruganantham, G. Rajaraman, H. Wadepohl, M. Zajaczkowski, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5313.

- [34] P. Comba, C. Haaf, A. Lienke, A. Muruganatham, H. Wadepohl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10880.
- [35] P. Comba, M. Merz, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1711.
- [36] S. Juran, M. Walther, H. Stephan, R. Bergmann, J. Steinbach, W. Kraus, F. Emmerling, P. Comba, *Bioconj. Chem.* **2009**, *20*, 347.
- [37] K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs, H. Wadepohl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36.
- [38] H. Börzel, P. Comba, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 97.
- [39] A. Muruganatham, Heidelberg (Dissertation), **2009**.
- [40] P. Comba, B. Martin, A. Muruganatham, J. Straub, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9214.
- [41] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Balleste, M. Merz, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3446.
- [42] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, H. Wadepohl, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2009**, 5910.
- [43] J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067.
- [44] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *J. Phys. Chem. (A)* **2008**, *112*, 13028.
- [45] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10389.
- [46] P. Comba, S. Wunderlich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293.
- [47] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3315.
- [48] J. Madhavan, P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, V. Venuvanalingham, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11276.
- [49] I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615.
- [50] J. W. Sam, X. J. Tang, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5250.
- [51] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512.
- [52] W. C. Bray, M. H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *554*, 2124.
- [53] K. B. Sharpless, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2316.
- [54] W. Nam, R. Ho, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7052.
- [55] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306.
- [56] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037.
- [57] D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, L. Gomez, T. A. Jackson, M. Kerscher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 282.
- [58] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.
- [59] J. M. Bollinger Jr., C. Krebs, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 586.
- [60] J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Bollinger, C. Krebs, *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497.
- [61] O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que Jr., A. Bakac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6871.
- [62] A. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420.
- [63] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622.
- [64] D. C. Lacy, R. Gupta, K. L. Stone, J. Greaves, J. W. Ziller, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12188.

- [65] J. England, Y. Guo, K. M. Van Heuvelen, M. A. Cranswick, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11880.
- [66] J. P. Bigi, W. H. Harman, B. Lassalle-Kaiser, D. M. Robles, T. A. Stich, J. Yano, R. D. Britt, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1536.
- [67] T. Kojima, Y. Hirai, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ikemura, T. Ogura, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8449.
- [68] D. Schröder, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3850.
- [69] T. Kojima, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3852.
- [70] H. Hirao, L. Que Jr., W. Nam, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1740.
- [71] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 36.
- [72] F. Tiago de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que Jr, E. L. Bominaar, E. Münck, T. J. Collins, *Science* **2007**, *315*, 835
- [73] I. Prat, J. S. Mathieson, M. Güell, X. Ribas, J. M. Luis, L. Cronin, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 788.
- [74] O. Y. Lyakin, K. P. Bryliakov, G. J. P. Britovsek, E. P. Talsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10798.
- [75] P. Comba, G. Rajaraman, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3826.
- [76] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- [77] J. Bautz, M. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681.
- [78] J. Bautz, Heidelberg (Dissertation), **2006**.
- [79] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3690.
- [80] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493.
- [81] H. Hirao, D. Kumar, L. Que Jr., S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8590.
- [82] A. Bassan, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, L. Que Jr., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 692.
- [83] P. Comba, M. Morgen, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2013**, doi:10.1021/ic4004214.
- [84] M. Morgen, Heidelberg (Dissertation), **2013**.
- [85] R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Kuthan, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2775.
- [86] A. Habibi-Yangjeh, E. Pourbasheer, M. Danandeh-Jenagharad, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 1423.
- [87] P. Comba, S. Kuwata, M. Tarnai, H. Wadepohl, *Chem. Comm.* **2006**, 2074.
- [88] F. F. Blicke, *Org. React.* **1942**, *1*, 303.
- [89] T. Hjertberg, W. R. Salaneck, I. Lundstrom, N. L. D. Somasiri, A. G. Macdiarmid, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 503.
- [90] L. H. Baekeland, *J. Franklin Inst.* **1910**, *169*, 55.
- [91] T. Sakamoto, S. Kaneda, S. Nishimura, H. Yamanaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 565.
- [92] Q.-L. Luo, J.-Y. Li, Z.-Y. Liu, L.-L. Chen, J. Li, Q.-Z. Ye, F.-J. Nan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 635.
- [93] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.
- [94] D. Bankston, J. Dumas, R. Natero, B. Riedl, M.-K. Monahan, R. Sibley, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 777.
- [95] S. Negi, M. Matsukura, M. Mizuno, K. Miyake, N. Minami, *Synthesis* **1996**, *1996*, 991.
- [96] D. Jerchel, E. Bauer, H. Hippchen, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 156.
- [97] U. Holzgrabe, E. Erciyas, *Arch. Pharm.* **1992**, *325*, 657.
- [98] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750.

- [99] A. Ashimori, T. Ono, T. Uchida, Y. Ohtaki, C. Fukaya, M. Watanabe, K. Yokoyama, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38, 2446.
- [100] V. Boekelheide, W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1286.
- [101] P. Mialane, A. Nivorojkine, G. Pratviel, L. Azéma, M. Slany, F. Godde, A. Simaan, F. Banse, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J. Sainton, O. Horner, J. Guilhem, L. Tchertanova, B. Meunier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1085.
- [102] T. C. Kühler, M. Swanson, V. Shcherbuchin, H. Larsson, B. Mellgård, J.-E. Sjöström, *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1777.
- [103] R. Haller, H. Unholzer, *Arch. Pharm.* **1971**, 304, 654.
- [104] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, 41, 441.
- [105] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1980**.
- [106] P. Comba, H. Wadepohl, S. Wiesner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2610.
- [107] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Merz, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 407.
- [108] C. V. Sastri, K. Oh, Y. J. Lee, M. S. Seo, W. Shin, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3992.
- [109] M. J. Collins, K. Ray, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8009.
- [110] D. Wang, M. Zhang, P. Bühlmann, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7638.
- [111] B. A. Moyer, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 436.
- [112] entnommen aus Datenblatt des Herstellers.
- [113] L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, First Edition ed., McGraw-Hill Inc., US, **1963**.
- [114] W. A. Hoffert, M. T. Mock, A. M. Appel, J. Y. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, doi:10.1002/ejic.201201499.
- [115] P. Debye, E. Hückel, *Physik. Z.* **1923**, 24, 185.
- [116] P. Comba, H. Rudolf, *unveröffentlichte Ergebnisse, Heidelberg* **2011**.
- [117] C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, R. Ferrari, A. Heydt, M. Kerscher, S. Kuwata, G. Laurency, G. A. Lawrance, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8145.
- [118] P. Szarvas, I. Korondán, *Monatsh. Chem.* **1971**, 102, 1593.
- [119] v. Jaguar, Schrodinger, LLC, New York, NY, **2009**.
- [120] N. Y. Oh, Y. Suh, M. J. Park, M. S. Seo, J. Kim, W. Nam, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4307.
- [121] R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 337.
- [122] C. V. Sastri, J. Lee, K. Oh, Y. J. Lee, J. Lee, T. A. Jackson, K. Ray, H. Hirao, W. Shin, J. A. Halfen, J. Kim, L. Que Jr., S. Shaik, W. Nam, *Proc. Natl. Aca. Sci. U. S. A.* **2007**, 104, 19181.
- [123] J. Park, Y. Morimoto, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3903.
- [124] A.-M. Rensland, Heidelberg (Diplomarbeit), **2011**.
- [125] M. J. Rossi, D. F. McMillen, D. M. Golden, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5031.
- [126] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Vol. 81*, 81 ed., Taylor & Francis Group, **2000**.
- [127] M. Filatov, W. Reckien, S. D. Peyerimhoff, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 12014.
- [128] M. Klingenberg, *Arch. Biochem. Biophys.* **1958**, 75, 376.
- [129] T. Omura, R. Sato, *J. Biol. Chem.* **1962**, 237, 1375.
- [130] W. B. Jakoby, D. M. Ziegler, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 20715.
- [131] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3947.
- [132] S.-K. Lee, J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 21569.

- [133] S. M. Resnick, D. T. Gibson, *J. Ind. Microbiol.* **1996**, *17*, 438.
- [134] R. M. Burger, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1153.
- [135] S. Ye, X. Wu, L. Wei, D. Tang, P. Sun, M. Bartlam, Z. Rao, *J. Biol. Chem.* **2007**, *282*, 3391.
- [136] S. Hong, Y.-M. Lee, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13910.
- [137] Y. M. Badieli, M. A. Siegler, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1274.
- [138] S. G. Sligar, D. L. Cinti, G. G. Gibson, J. B. Schenkman, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1979**, *90*, 925.
- [139] D. Mandon, H. Jaafar, A. Thibon, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1986.
- [140] M. Merz, Heidelberg (Dissertation), **2002**.
- [141] B. Haag, Heidelberg (Diplomarbeit), **2006**.
- [142] Y.-M. Lee, S. Hong, Y. Morimoto, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10668.
- [143] J. Bautz, P. Comba, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7077.
- [144] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que Jr., T. Wistuba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1283.
- [145] M. Menzel, Heidelberg (Dissertation), **2009**.
- [146] H. King, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1929**, *0*, 738.
- [147] I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4229.
- [148] A. Hamilton Gordon, S. Ribner Bruce, M. Hellman Thomas, *Oxidation of Organic Compounds, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **1968**, *77*, 15.
- [149] G. R. Hanson, C. J. Noble, S. Benson, *Molecular Sophe, An Integrated Approach to the Structural Characterization of Metalloproteins - The Next Generation of Computer Simulation Software*, in *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine* (Eds.: G. R. Hanson, L. J. Berliner), *Biological Magnetic Resonance, Vol. 28*, **2009**, 105.
- [150] T. L. Bohan, *J. Magn. Res.* **1977**, *26*, 109.
- [151] G. R. Hanson, C. J. Noble, S. Benson, *XSophe - Sophe - XeprView and Molecular Sophe Computer simulation software suites for the analysis of continuous wave and pulsed EPR and ENDOR spectra*, in *EPR of Free Radicals in Solids: Trends in Methods and Applications*, 2nd ed. (Eds.: A. Lund, M. Shiotani), *Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Vol. A24*, Springer, Heidelberg, **2013**, 223.
- [152] J. Kaizer, M. Costas, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3671.
- [153] I. E. Agency, *World Energy Outlook 2010*, IEA Publications, France, **2010**.
- [154] J. Nitsch, T. Pregger, Y. Scholz, T. Naegler, M. Sterner, N. Gerhardt, A. von Oehsen, C. Pape, Y.-M. Saint-Drenan, B. Wenzel, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart; Institut für Technische Thermodynamik, Abt. Systemanalyse und Technikbewertung Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik, Kassel; Ingenieurbüro für neue Energien, Teltow; Leitstudie BMU - FKZ 03MAP146, **2010**.
- [155] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, M. R. Allen, *Nature* **2009**, *458*, 1158.
- [156] L. Mond, C. Langer, *US patent 417068* **1889**.
- [157] J. Kiwi, M. Grätzel, *Nature* **1979**, *281*, 657.
- [158] J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 860.
- [159] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [160] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821.
- [161] R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802.

- [162] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462.
- [163] J. L. Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807.
- [164] E. E. Kasapbasi, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10850.
- [165] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029.
- [166] Y. Naruta, M.-a. Sasayama, T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1839.
- [167] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 210.
- [168] Y. Xu, A. Fischer, L. Duan, L. Tong, E. Gabrielsson, B. Åkermark, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8934.
- [169] L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418.
- [170] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [171] R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 461.
- [172] A. R. Parent, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2247.
- [173] Y.-M. Lee, S. N. Dhuri, S. C. Sawant, J. Cho, M. Kubo, T. Ogura, S. Fukuzumi, W. Nam, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1835.
- [174] P. Yu, S. A. Hayes, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C74.
- [175] E. Bill, P. Comba, J. Lefebvre, S. Wunderlich, *unpublished results*.
- [176] Y. Dong, S. Menage, B. A. Brennan, T. E. Elgren, H. G. Jang, L. L. Pearce, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1851.
- [177] M. Costas, C. W. Cady, S. V. Kryatov, M. Ray, M. J. Ryan, E. V. Rybak-Akimova, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7519.
- [178] S. V. Kryatov, F. A. Chavez, A. M. Reynolds, E. V. Rybak-Akimova, L. Que Jr., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2141.
- [179] L. J. Murray, S. G. Naik, D. O. Ortillo, R. García-Serres, J. K. Lee, B. H. Huynh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14500.
- [180] L. H. Do, T. Hayashi, P. Moëne-Loccoz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1273.
- [181] M. A. Cranswick, K. K. Meier, X. Shan, A. Stubna, J. Kaizer, M. P. Mehn, E. Münck, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10417.
- [182] L. B. Young, W. S. Trahanovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5060.
- [183] G. Chen, L. Chen, S.-M. Ng, W.-L. Man, T.-C. Lau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1789.
- [184] T. P. Szatrowski, C. F. Nathan, *Cancer Res.* **1991**, *51*, 794.
- [185] Y. Morimoto, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2500.
- [186] S. Kundu, E. Matito, S. Walleck, F. F. Pfaff, F. Heims, B. Rábay, J. M. Luis, A. Company, B. Braun, T. Glaser, K. Ray, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2787.
- [187] K. Benzing, Heidelberg (Dissertation), **2014**.
- [188] P. Comba, B. Kanellakopulos, C. Katsichtis, A. Lienke, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3997.

10 Anhang

10.1 Anhang Kapitel 3

Tabelle S1: Peakpotentiale der CV-Spektren in Abbildung 3.4. Peakpotentiale in (V vs Ag/AgCl). Es werden nur Peakpotentiale aufgeführt, die eindeutig zugeordnet werden können.

Wasser in 10 ml MeCN/H ₂ O-Lösung	E _{pa}	E _{pc}
10 µl	1,17	1,09
50 µl	1,13	1,00
100 µl	1,08	0,95
250 µl	0,97	0,83
1 ml	0,80	0,68
5 ml	0,62	0,52/0,17

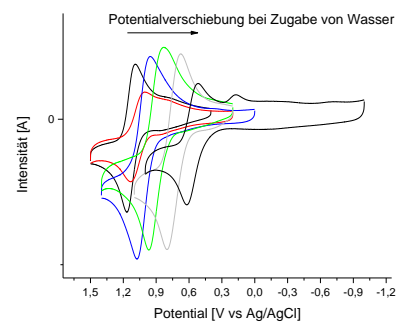
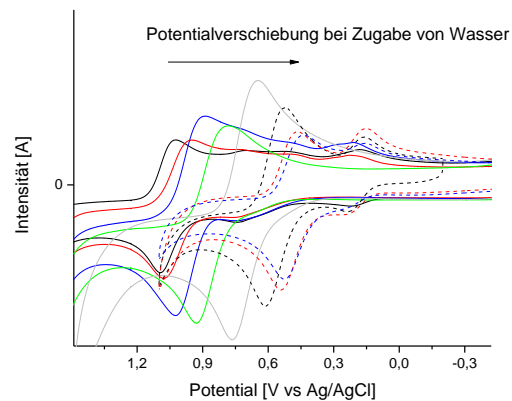


Tabelle S2: Peakpotentiale der CV-Spektren in Abbildung 3.5. Peakpotentiale in (V vs Ag/AgCl). Es werden nur Peakpotentiale aufgeführt, die eindeutig zugeordnet werden können.

Wasser in 10 ml MeCN/H ₂ O-Lösung	E _{pa}	E _{pc}
10 µl	1,09/0,75/ 0,22	1,03/0,70/ 0,53/0,18
50 µl	1,08/0,76	0,95/0,23
100 µl	1,02/0,75	0,95/0,21
250 µl	0,93	0,78
1 ml	0,76	0,65
(gestrichelt) 5 ml	0,61/0,24	0,52/0,16
(gestrichelt) 9 ml	0,54/0,27	0,47/0,15
(gestrichelt) reines H ₂ O	0,53/	0,44/0,16



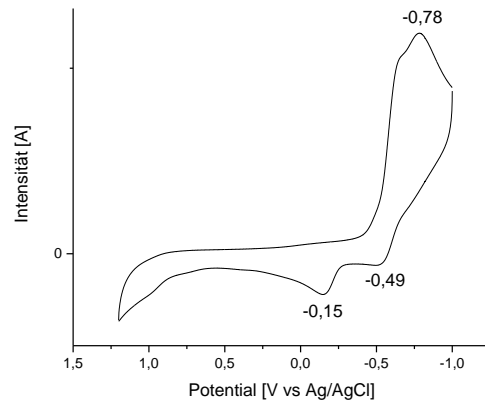
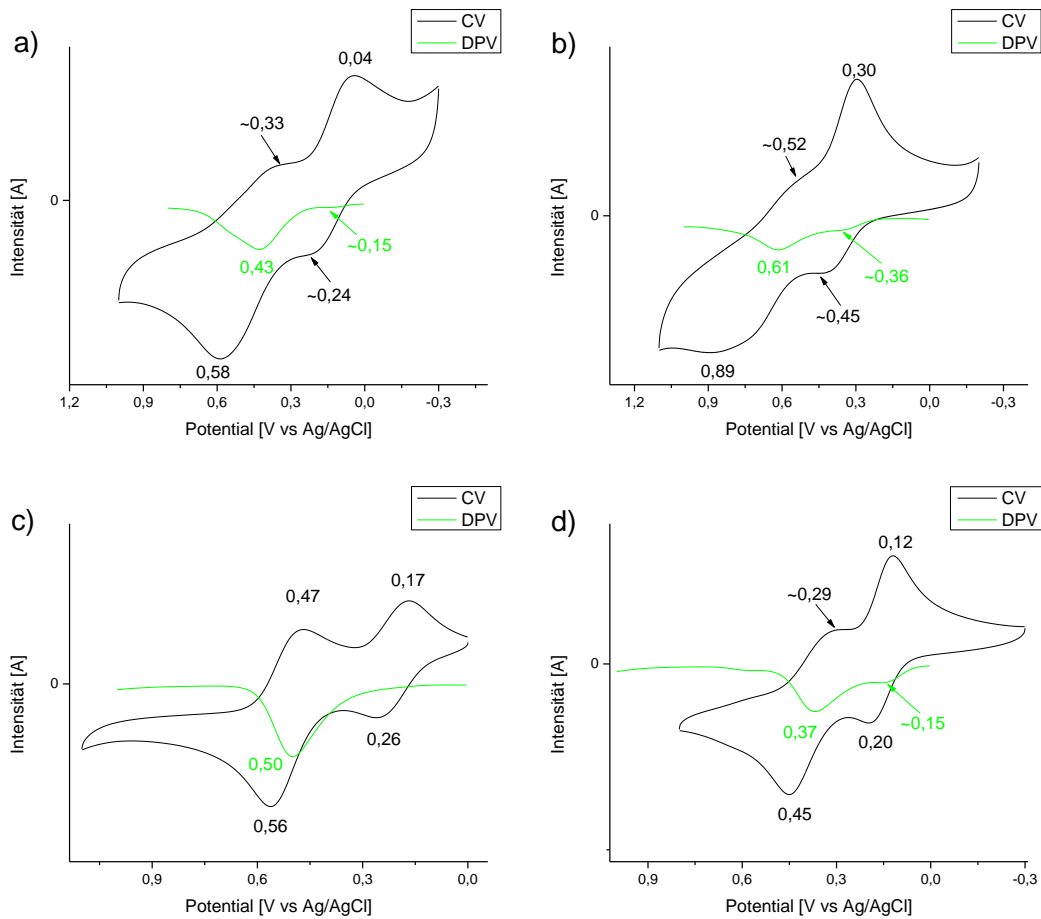


Abbildung S3: Cyclovoltammogram von $\text{NO}_2\text{-L}$ mit 0,1 M NaClO_4 in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Messbedingungen: GCE Arbeitselektrode, Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M NaCl) Referenzelektrode, 100 mV/s.



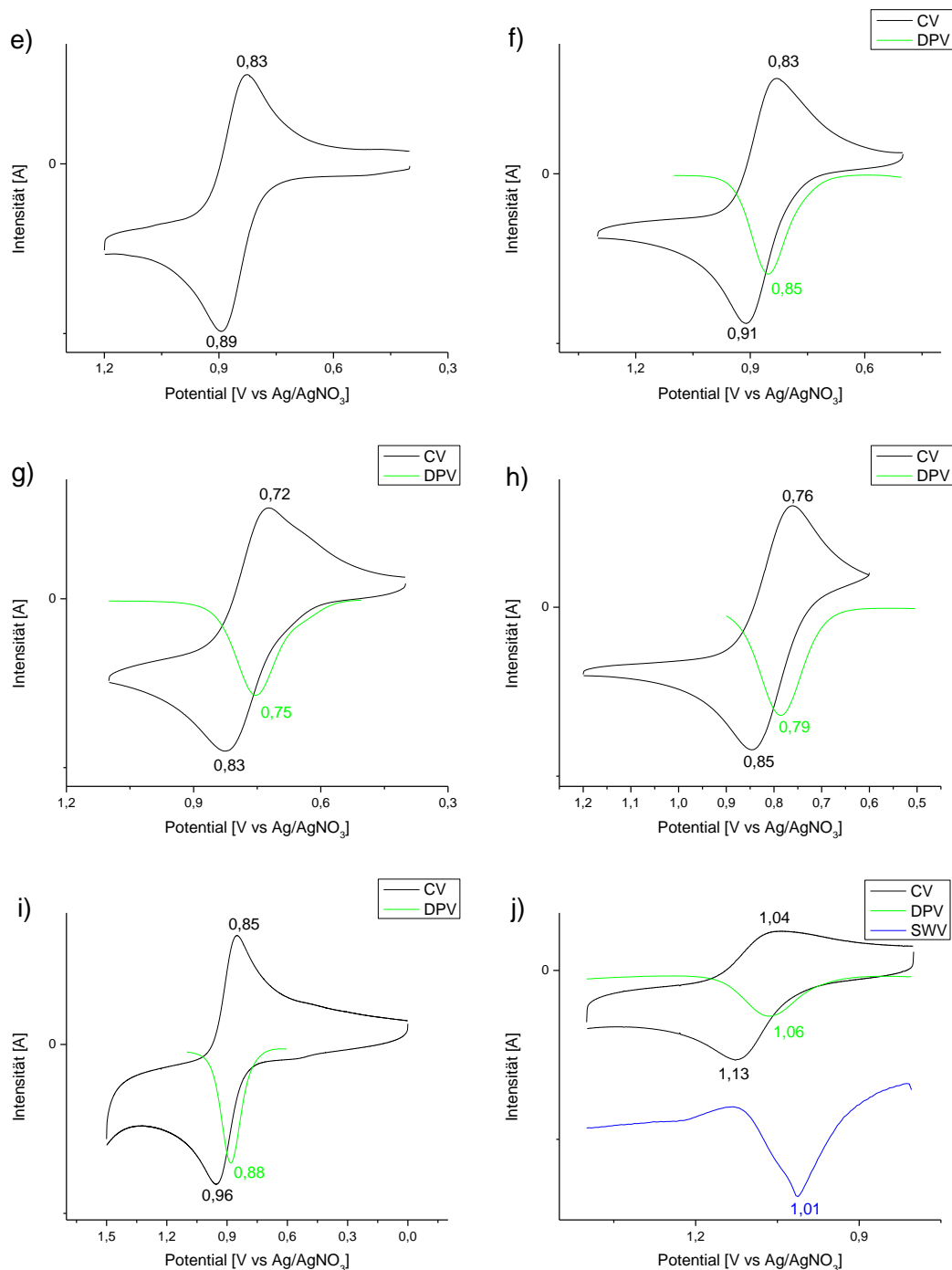


Abbildung S4: elektrochemische Daten zu den Komplexen [(MeO-L^O)Fe(OTf)₂] a), g); [(NO₂-L^O)Fe(OTf)₂] b), j); [(L^O-Me)Fe(OTf)₂] c), i); [(L^U)Fe(OTf)₂] d), f); [(L^O)Fe(OTf)₂] e) und [(L^O-ol)Fe(OTf)₂] h) in 0,1 M NaClO₄ H₂O a), b), c), d) bzw. in 0,1 M TBAHFP MeCN e), f), g), h), i), j). Messbedingungen: GCE Arbeitselektrode, Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M NaCl) Referenzelektrode in H₂O, Ag/AgNO₃ (0,01 M Ag/AgNO₃) Referenzelektrode in MeCN.

10.2 Anhang Kapitel 4

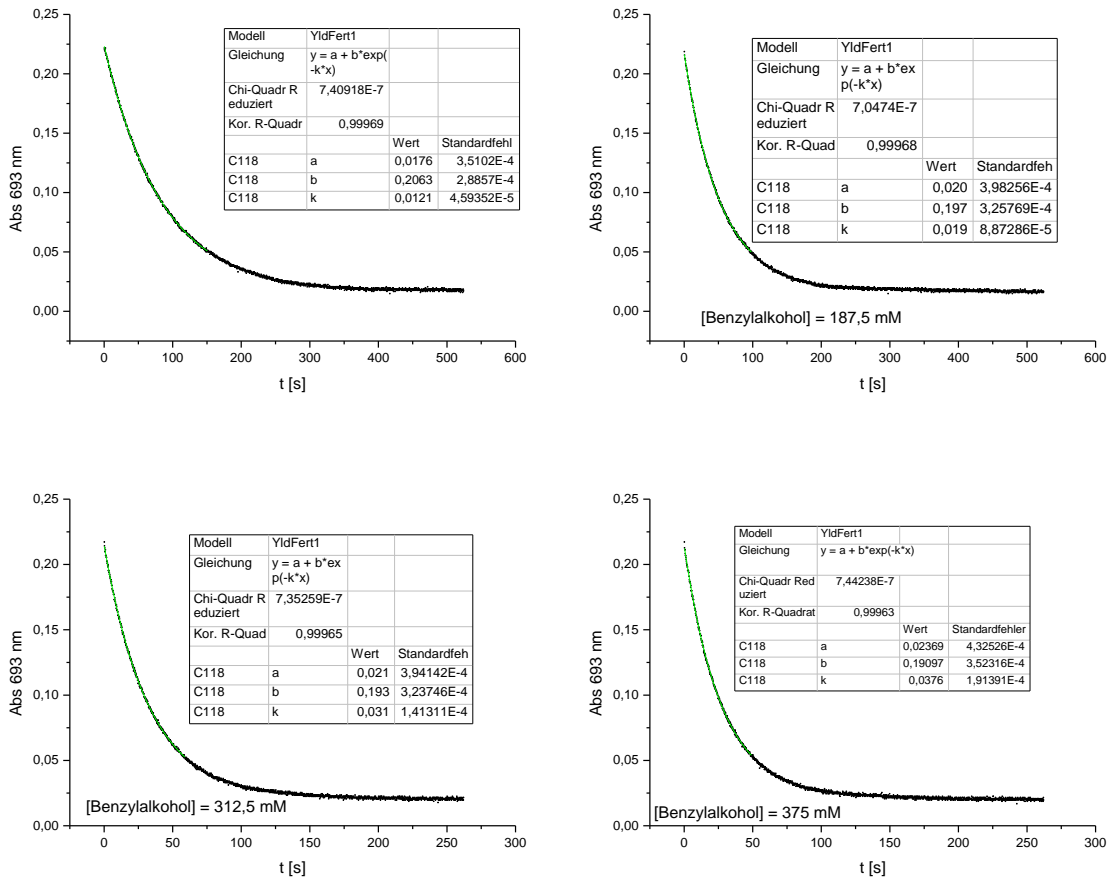


Abbildung S5: kinetische Analyse des Zeitlichen Reaktionsverlaufs der Oxidation von $[(N4Py)Fe^{IV}=O]^{2+}$ (~1 mM) und Benzylalkohol in Acetonitril (abs) bei 693 nm.

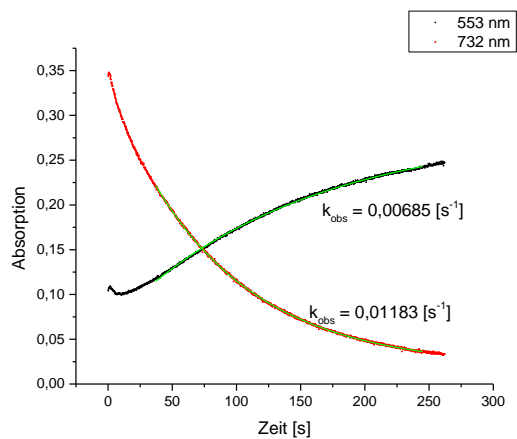


Abbildung S6: Vergleich von $k_{obs}(533 \text{ nm})$ und $k_{obs}(732 \text{ nm})$. Exponentielle Anpassung zwischen 37 s und 245 s.

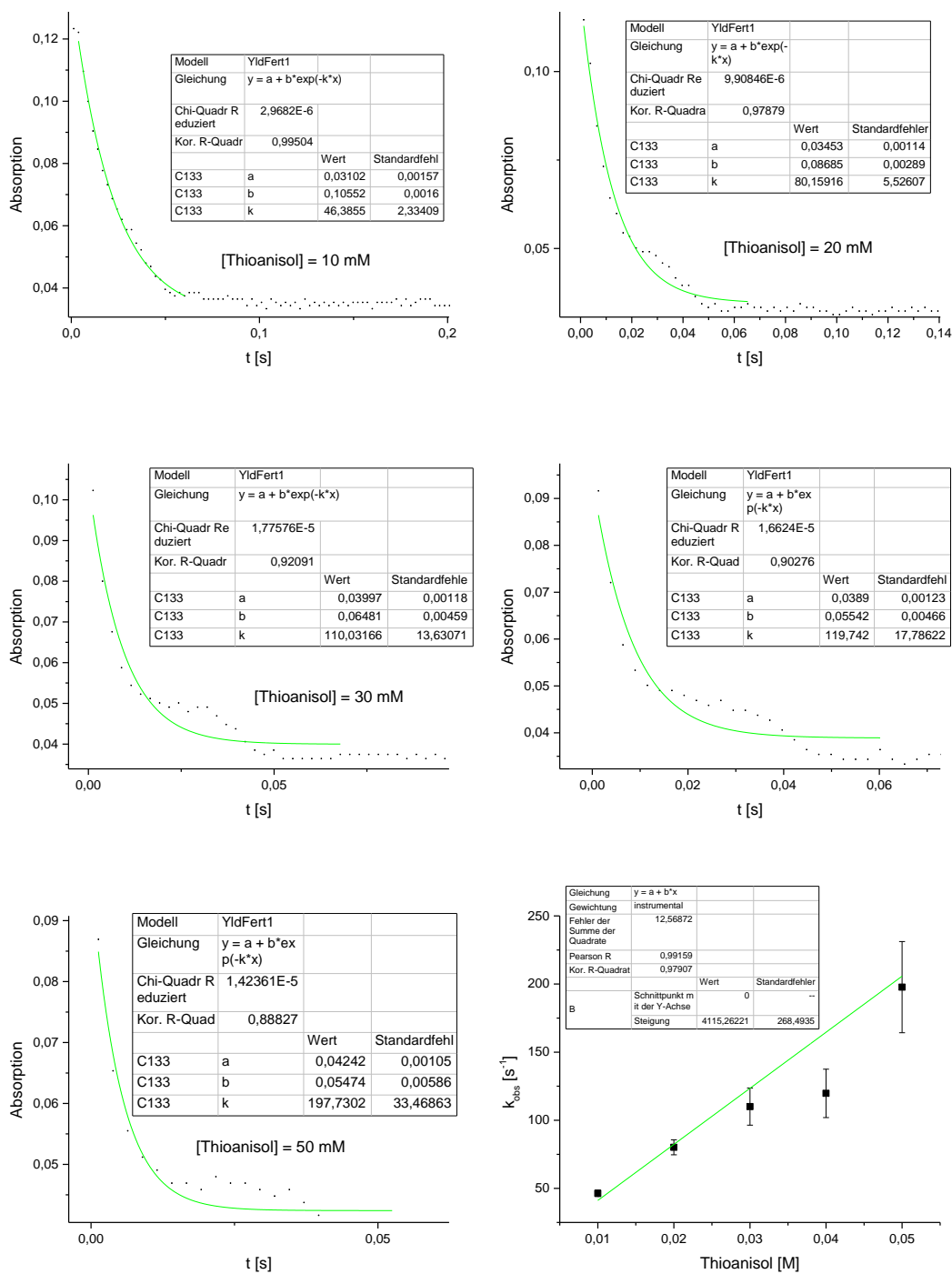


Abbildung S7: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfoxidation von Thioanisol mit $[(\text{NO}_2-\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 742 nm bei 25 °C in MeCN.

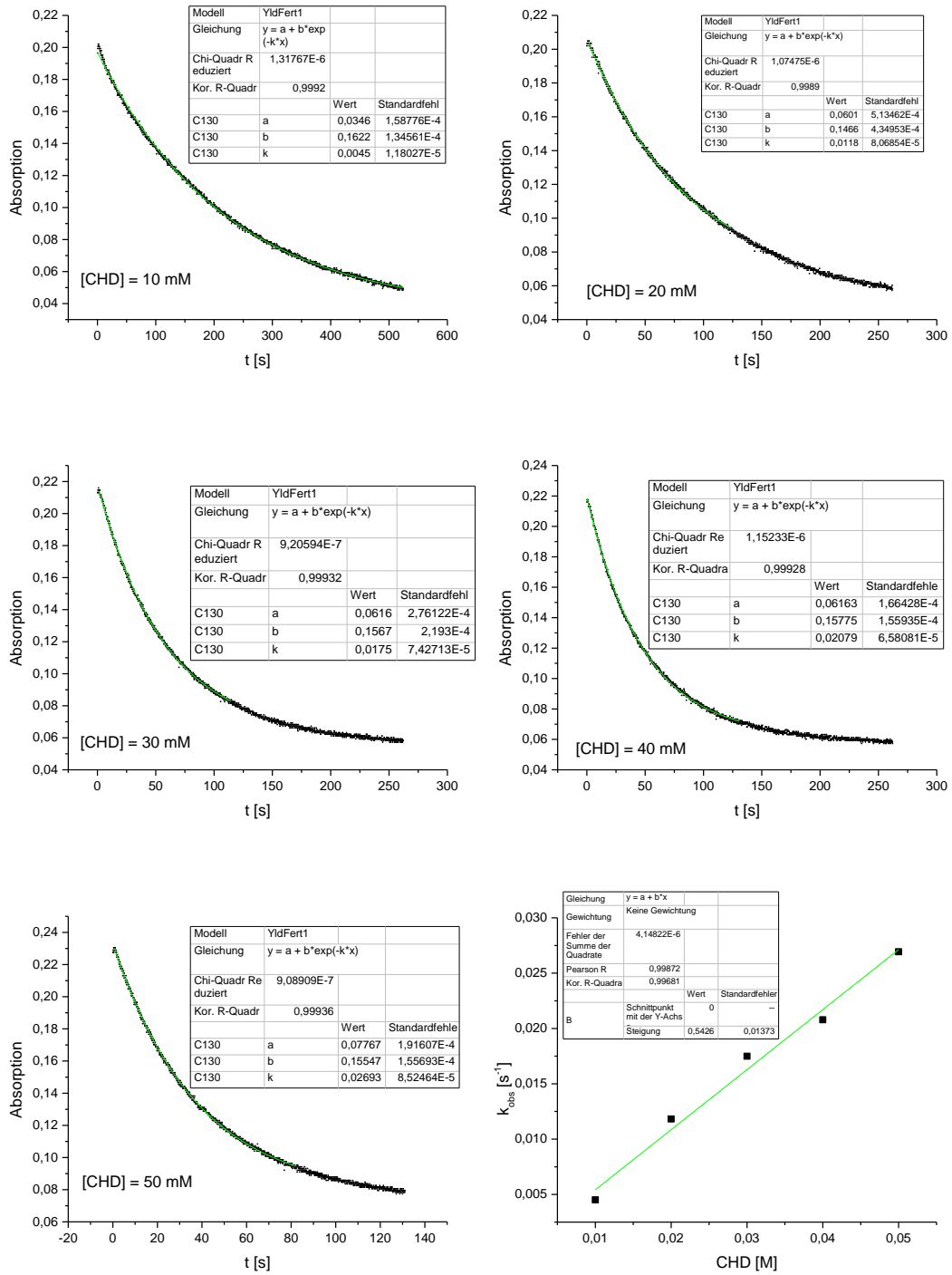


Abbildung S8: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CHD mit $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

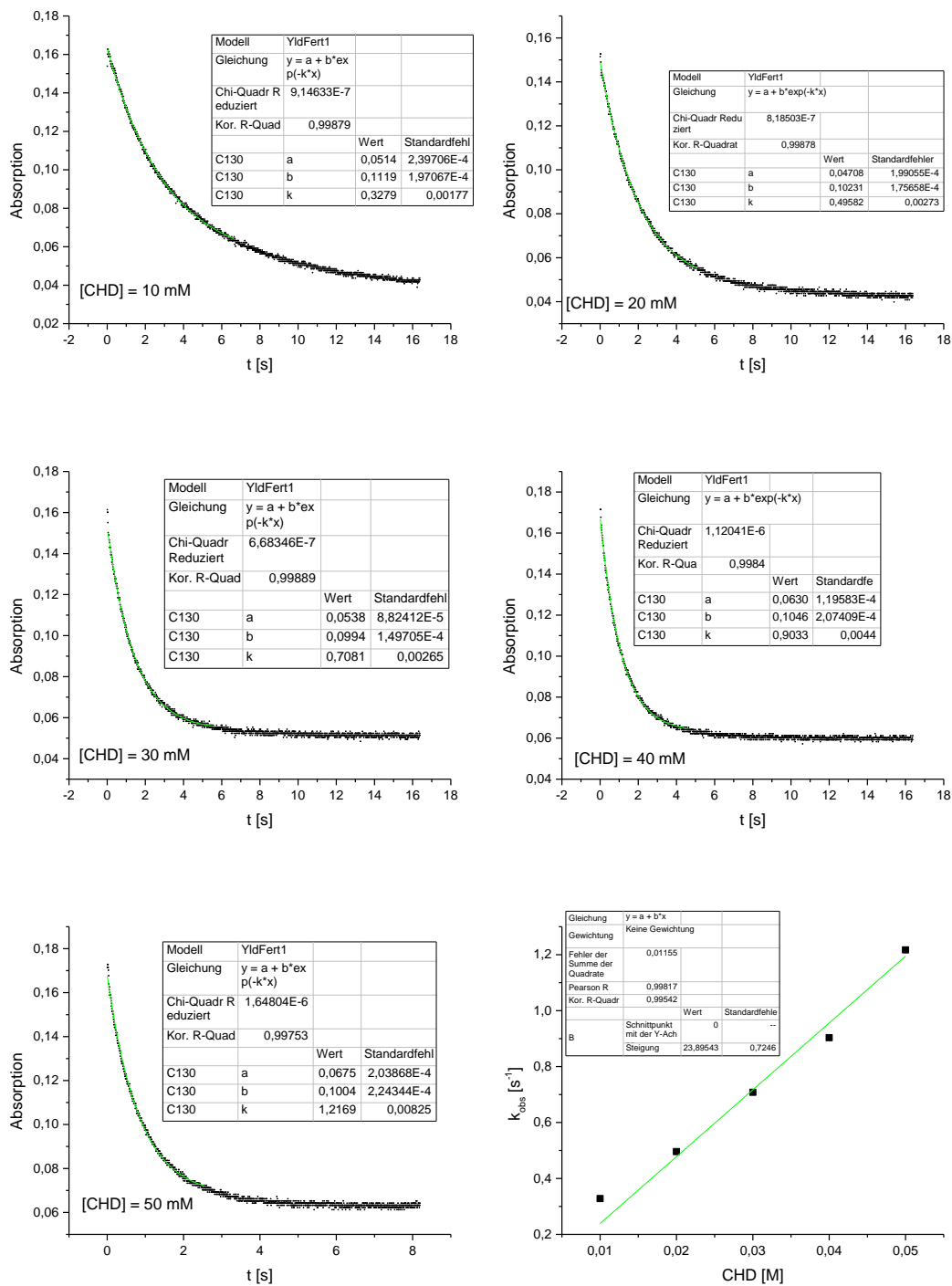


Abbildung S9: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CHD mit $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

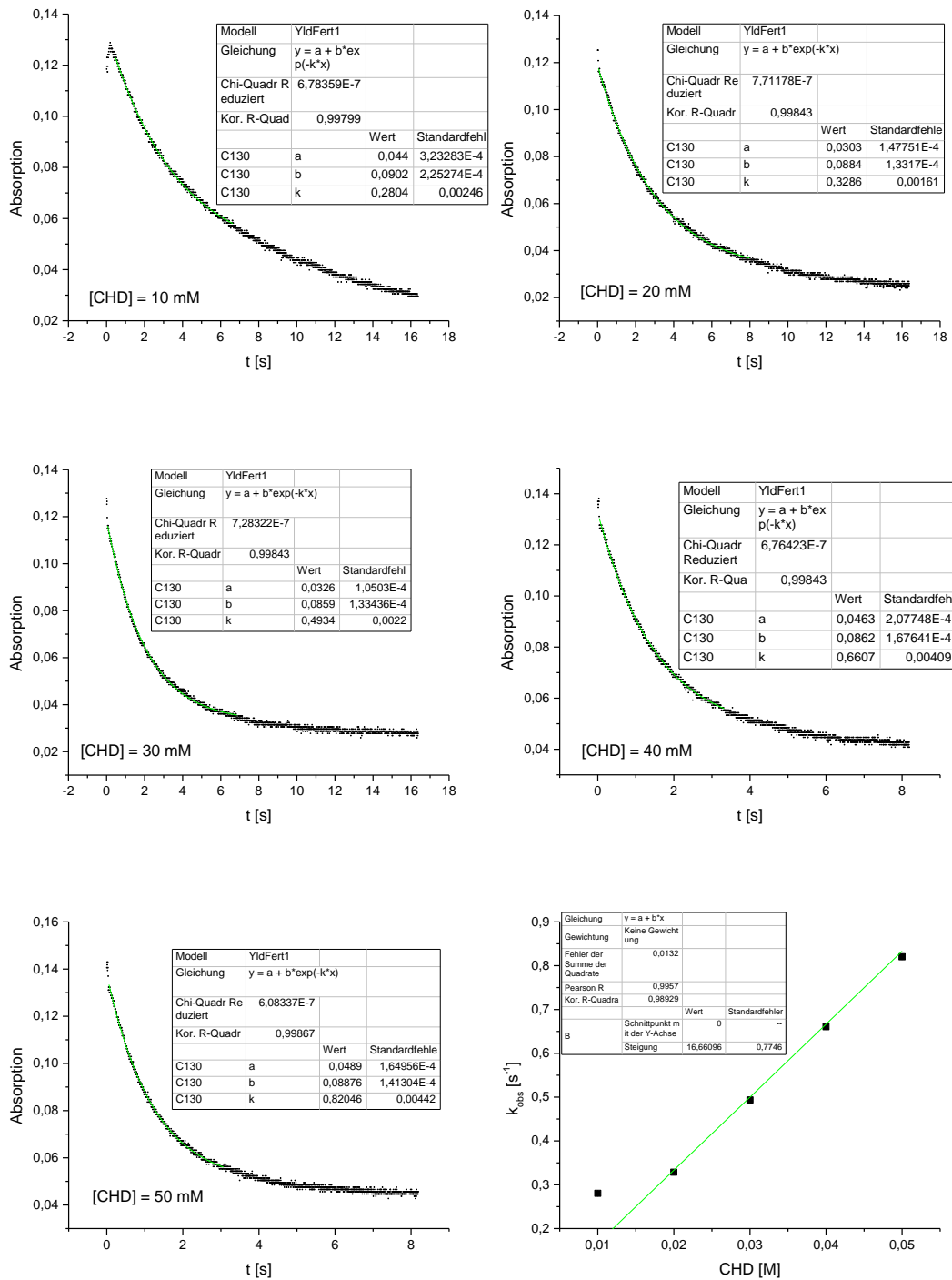


Abbildung S10: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CHD mit $[(\text{MeO-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

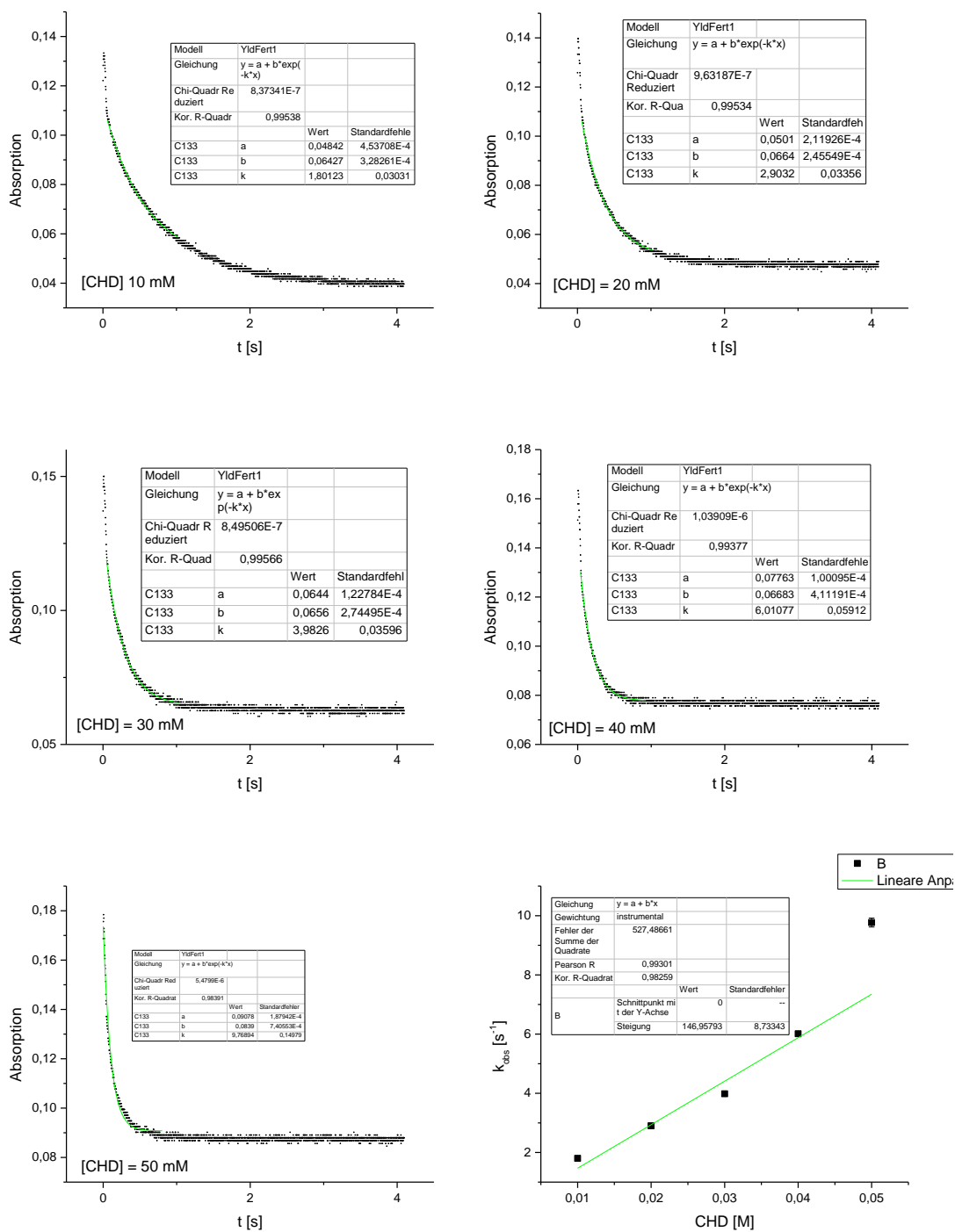


Abbildung S11: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CHD mit $[(\text{NO}_2\text{-L})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 742 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

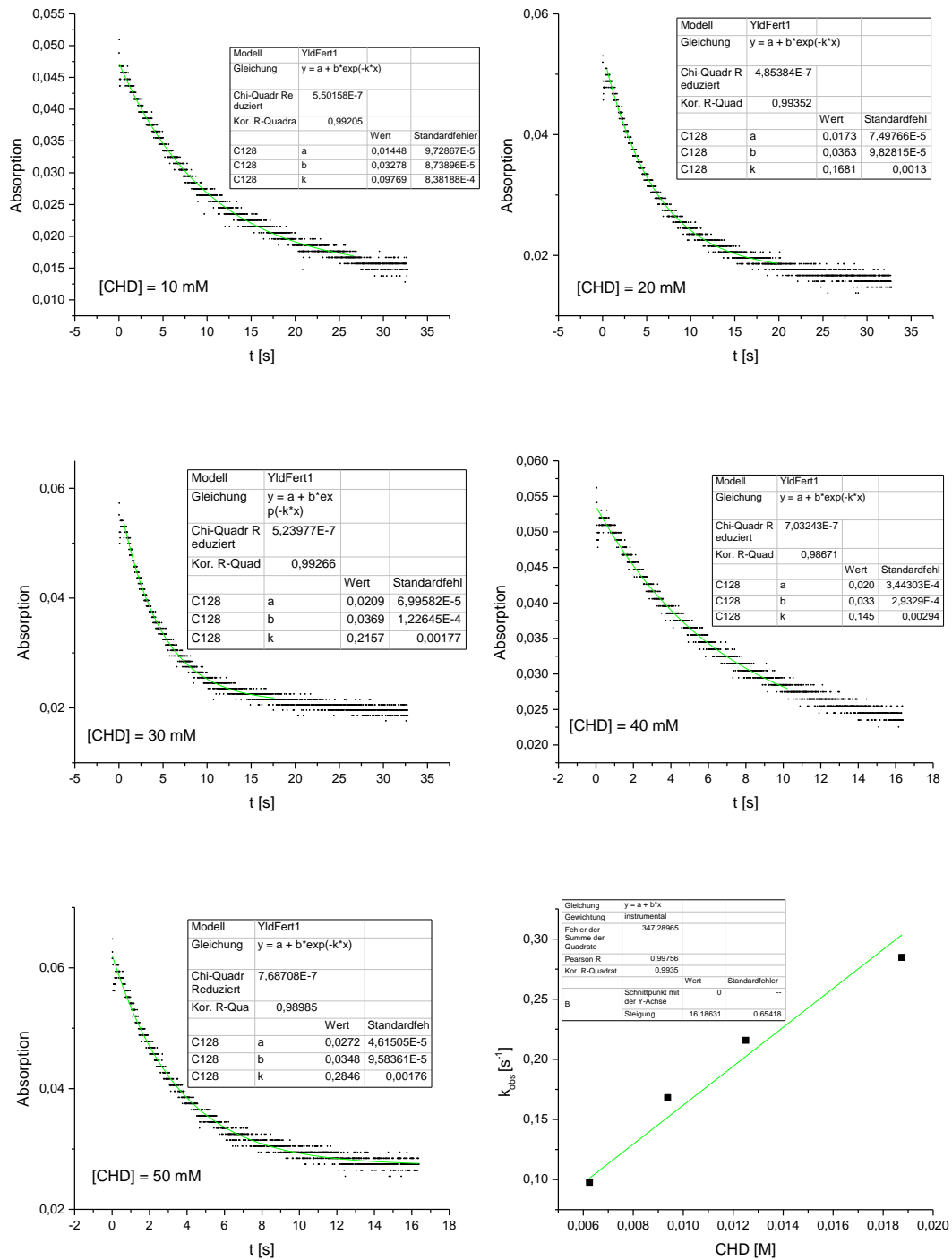


Abbildung S12: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CHD mit $[(L^O\text{-ol})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 726 nm bei 25 °C in MeCN.

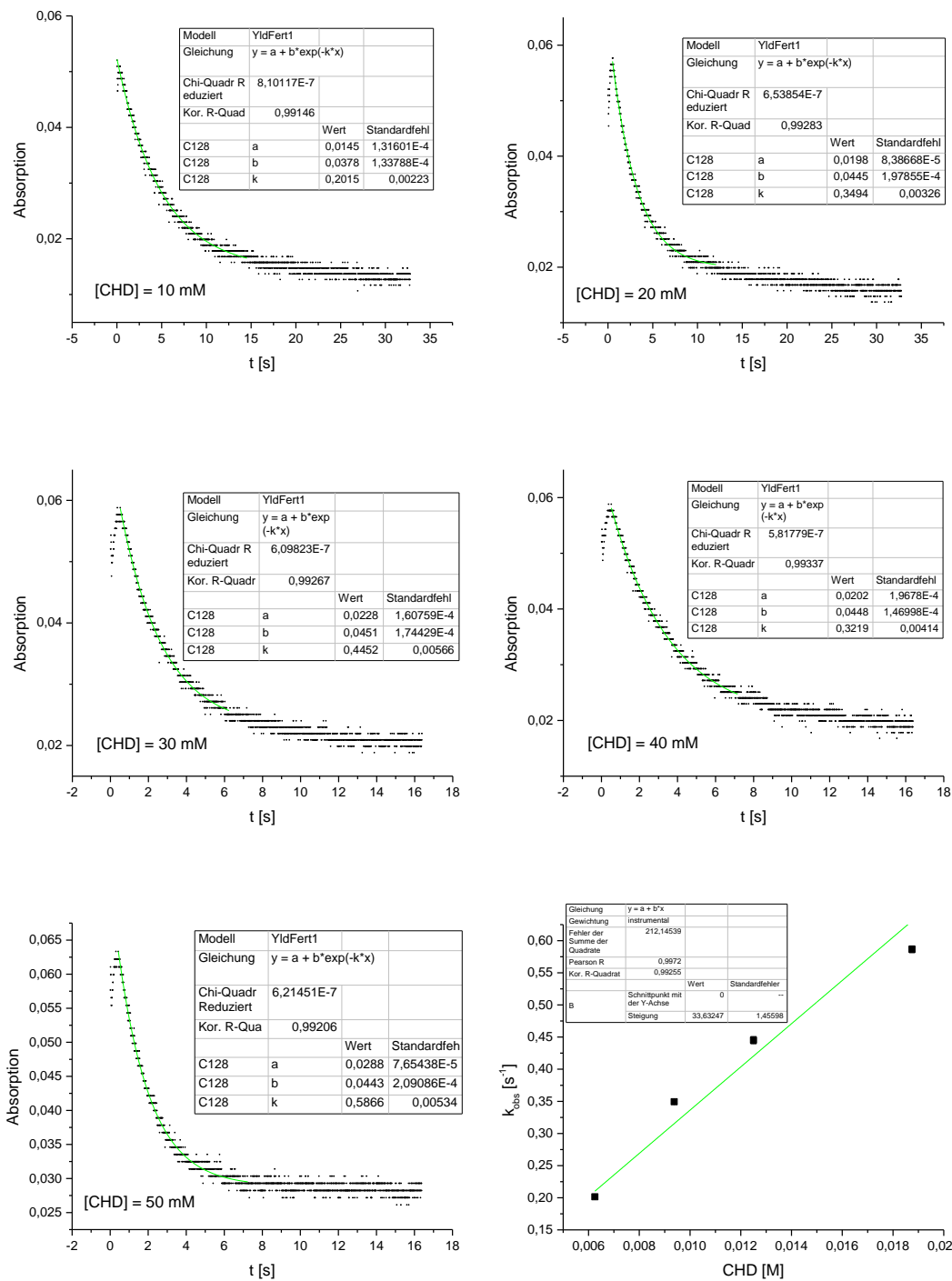


Abbildung S13: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CHD mit $[(L^0\text{-Me})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 726 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

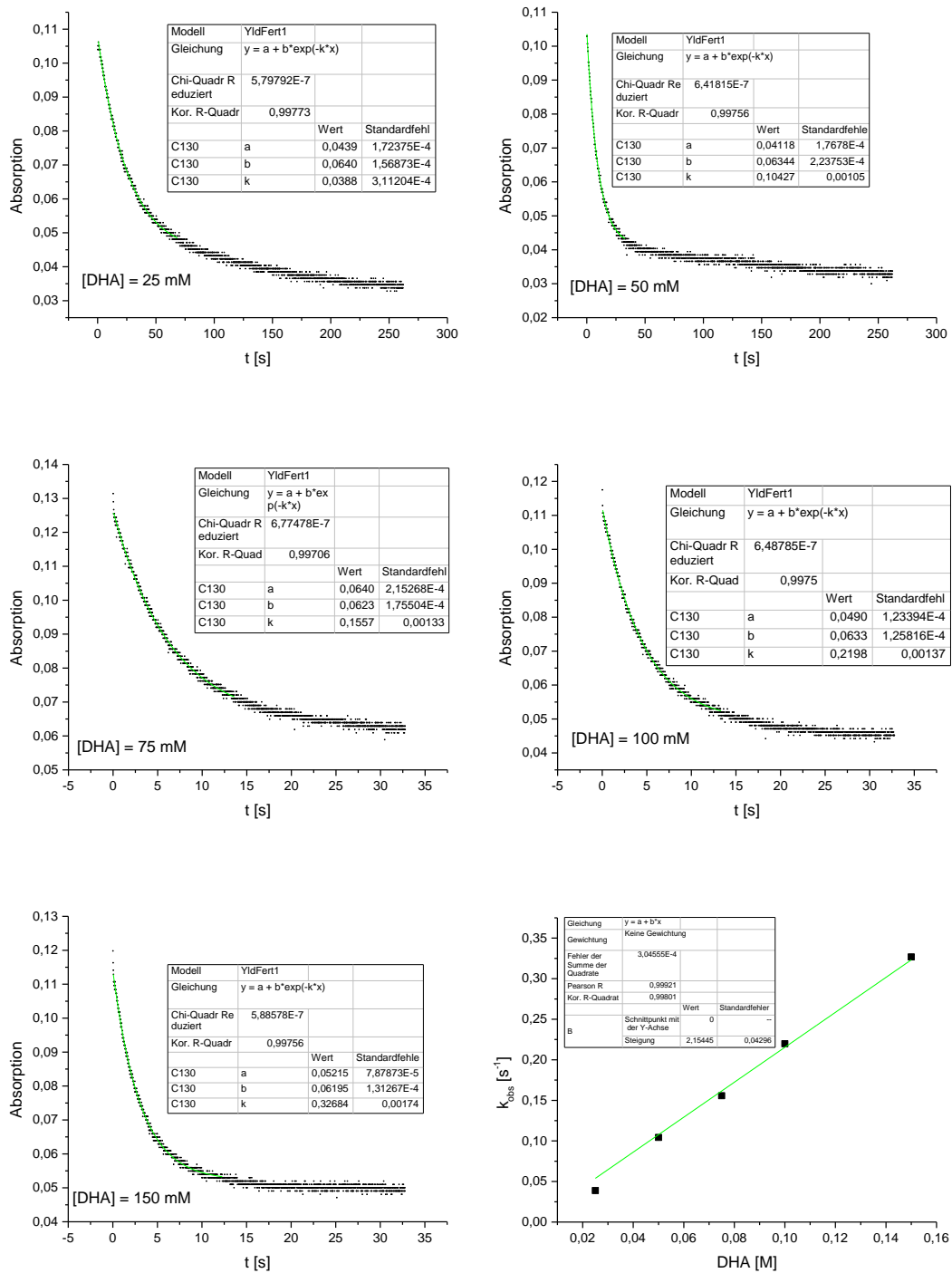


Abbildung S14: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von DHA mit $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

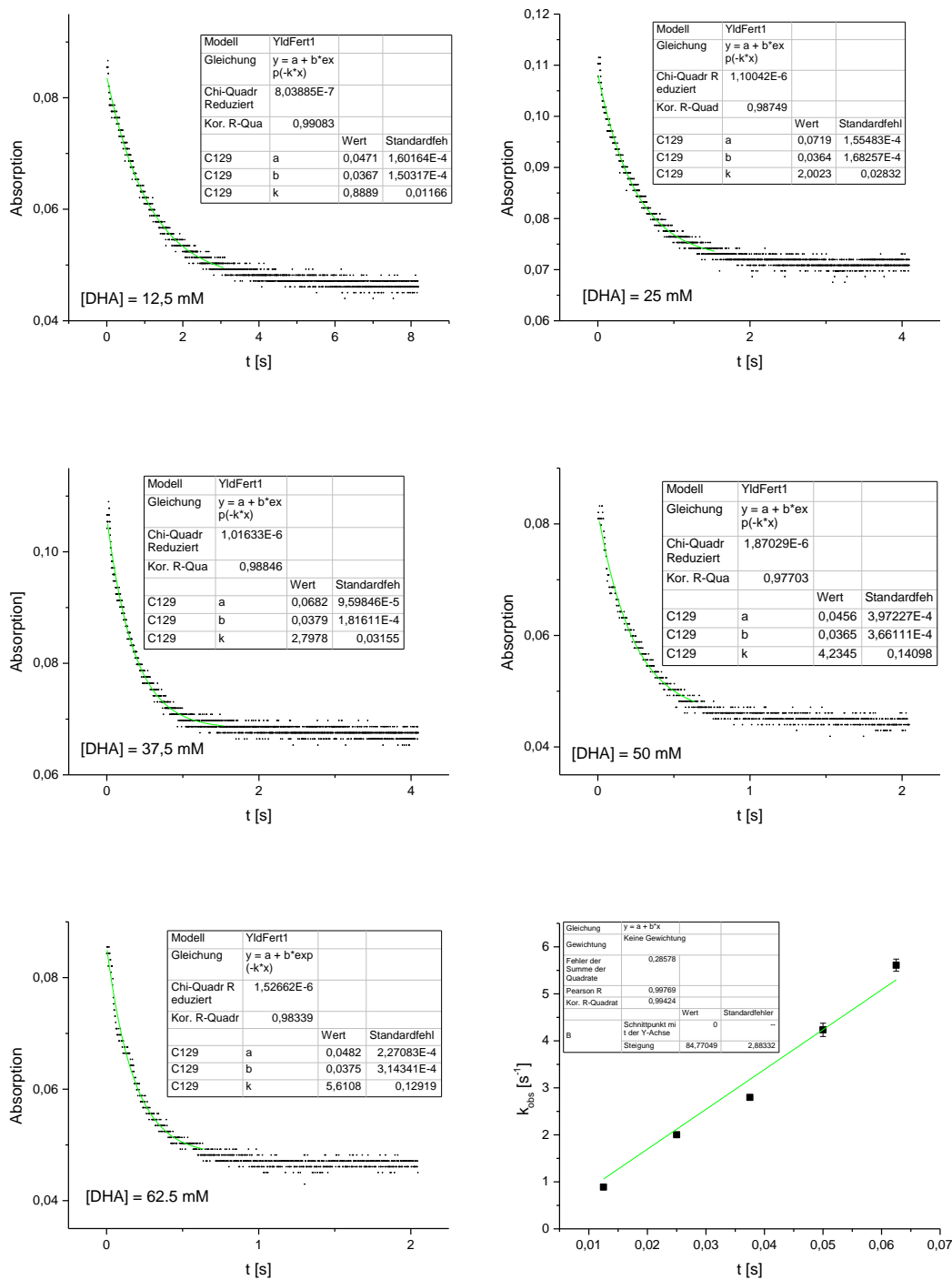


Abbildung S15: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von DHA mit $[(L^0)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 729 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

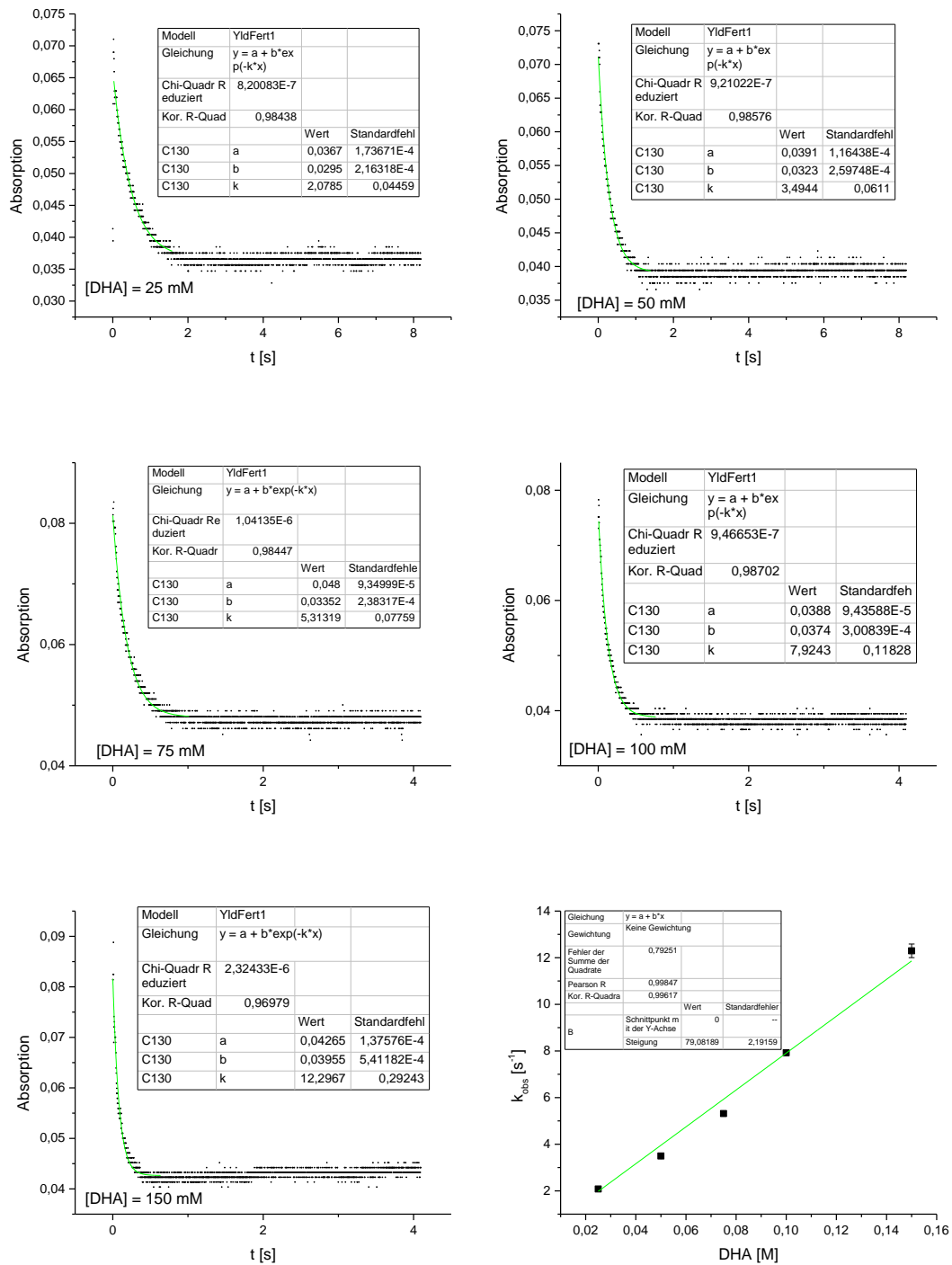


Abbildung S16: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von DHA mit $[(\text{MeO-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

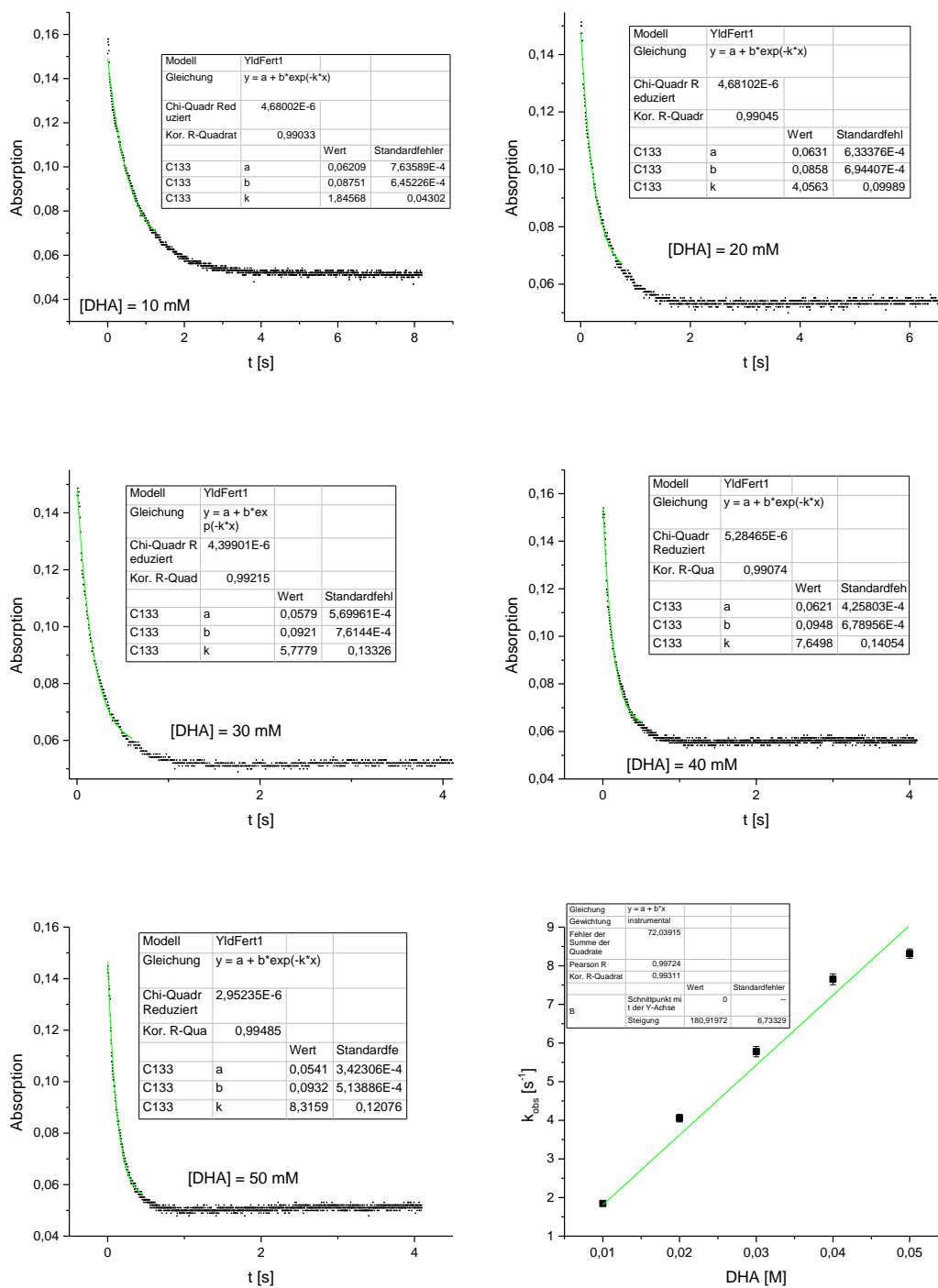


Abbildung S17: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von DHA mit $[(NO_2-L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 742 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

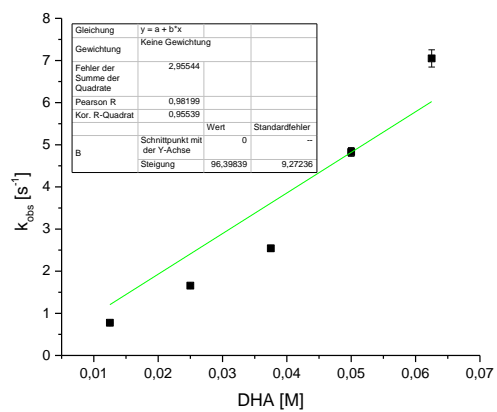
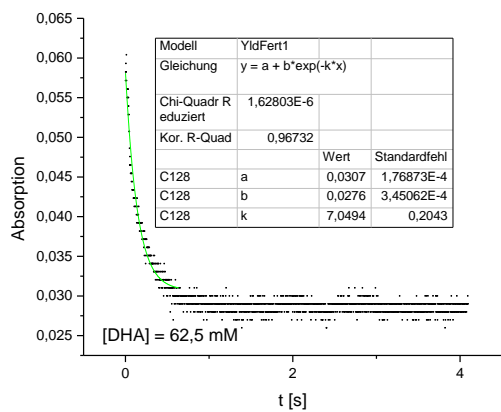
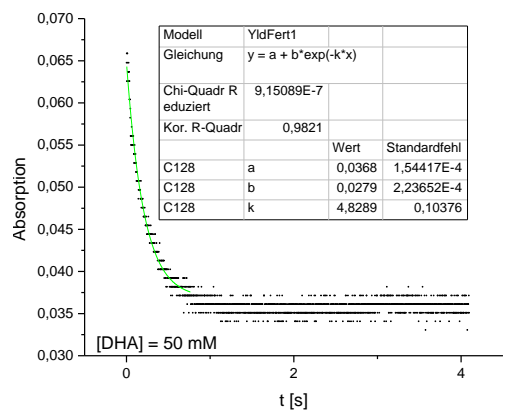
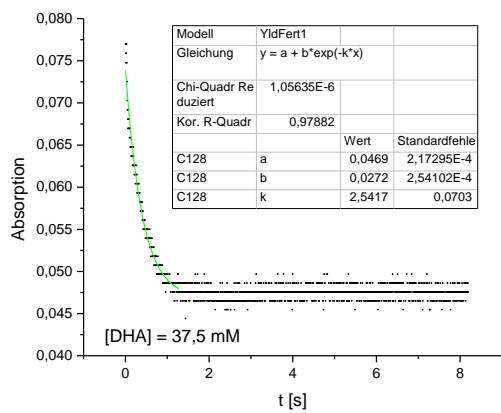
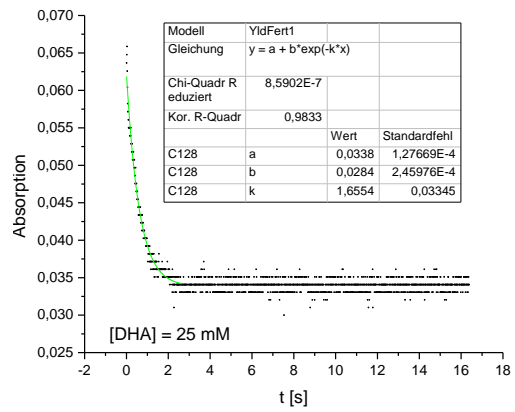
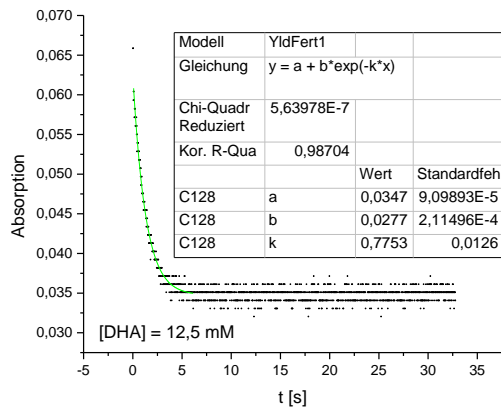


Abbildung S18: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von DHA mit $[(L\text{-ol})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 726 nm bei 25 °C in MeCN.

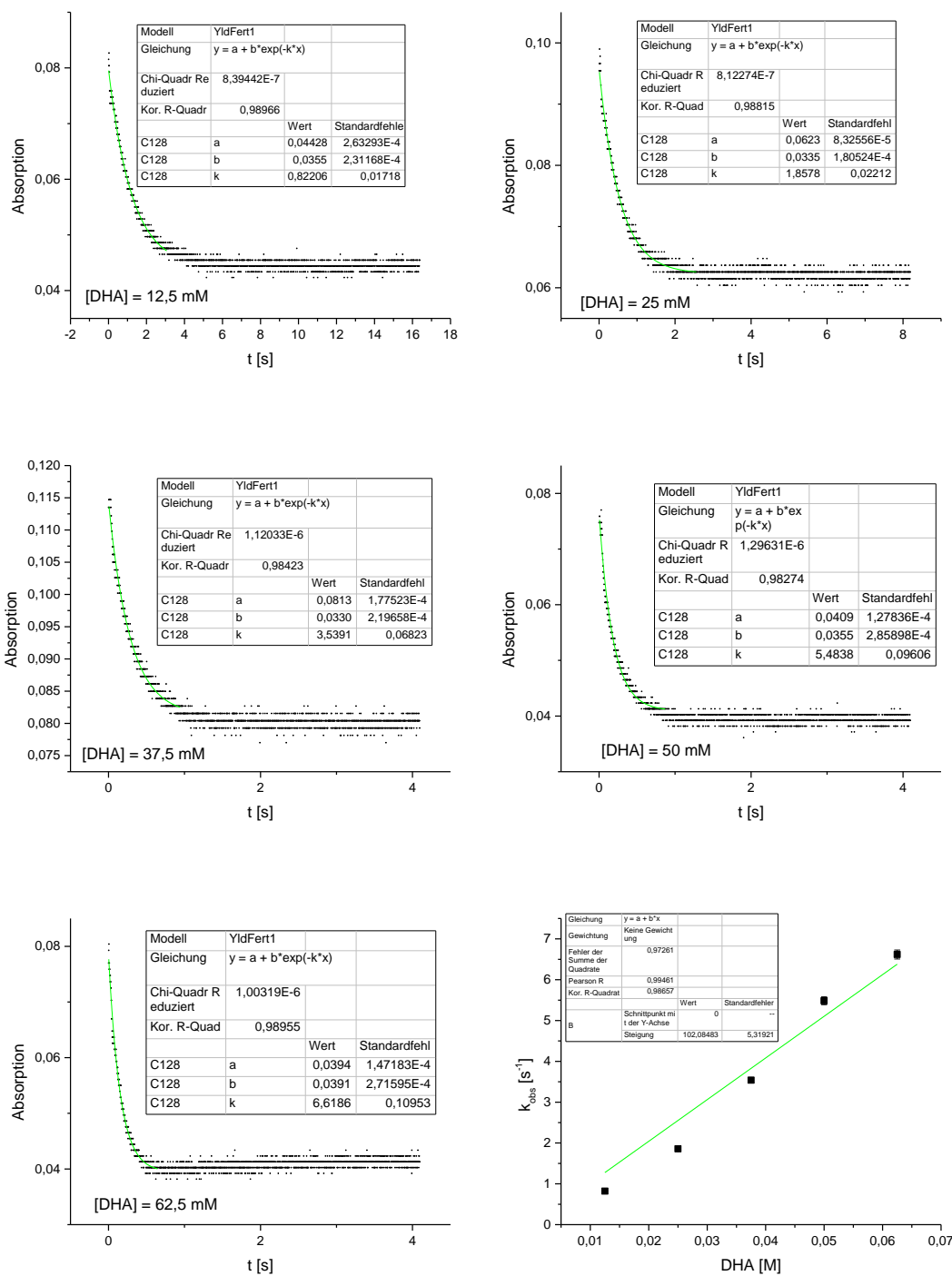


Abbildung S19: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von DHA mit $[(L\text{-Me})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 726 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

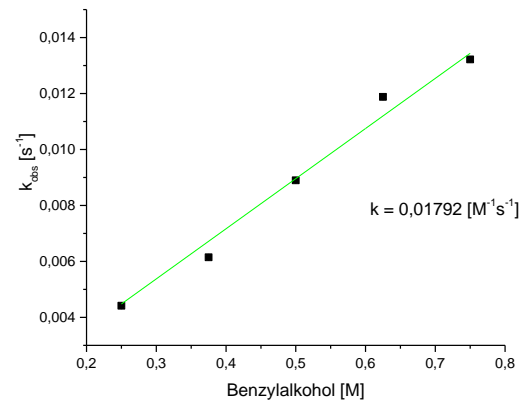
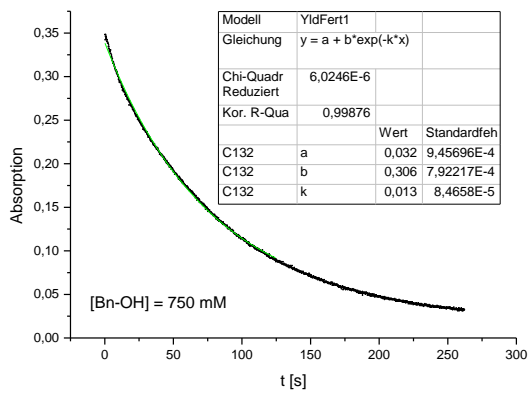
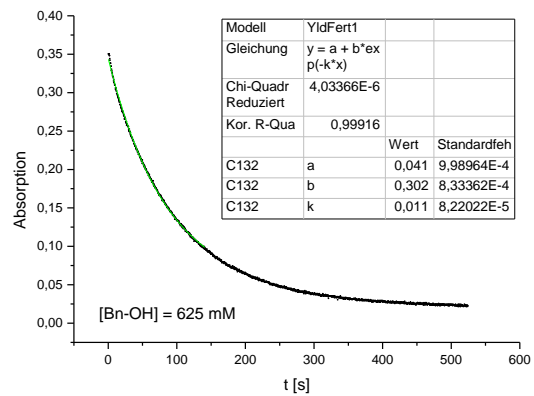
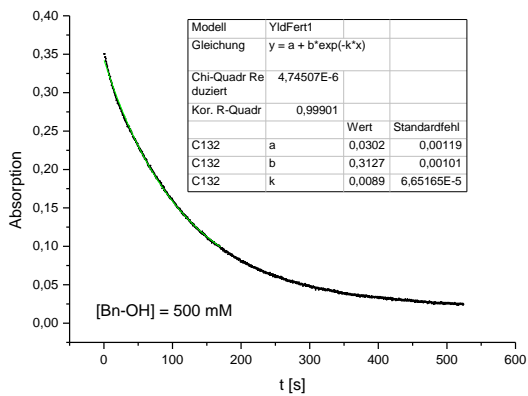
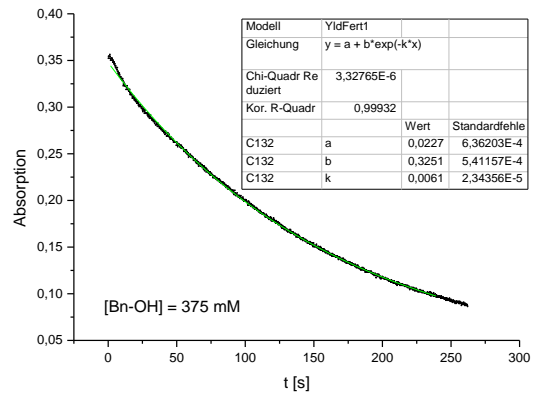
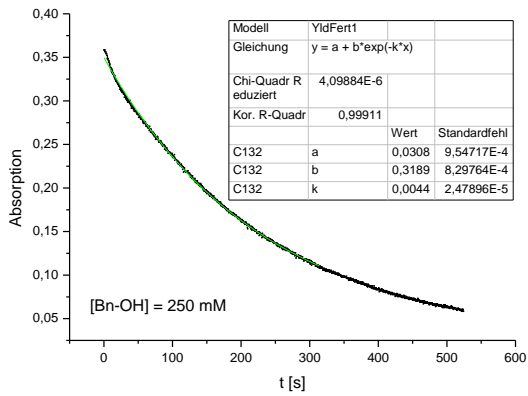


Abbildung S20: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 739 nm bei 25 °C in MeCN.

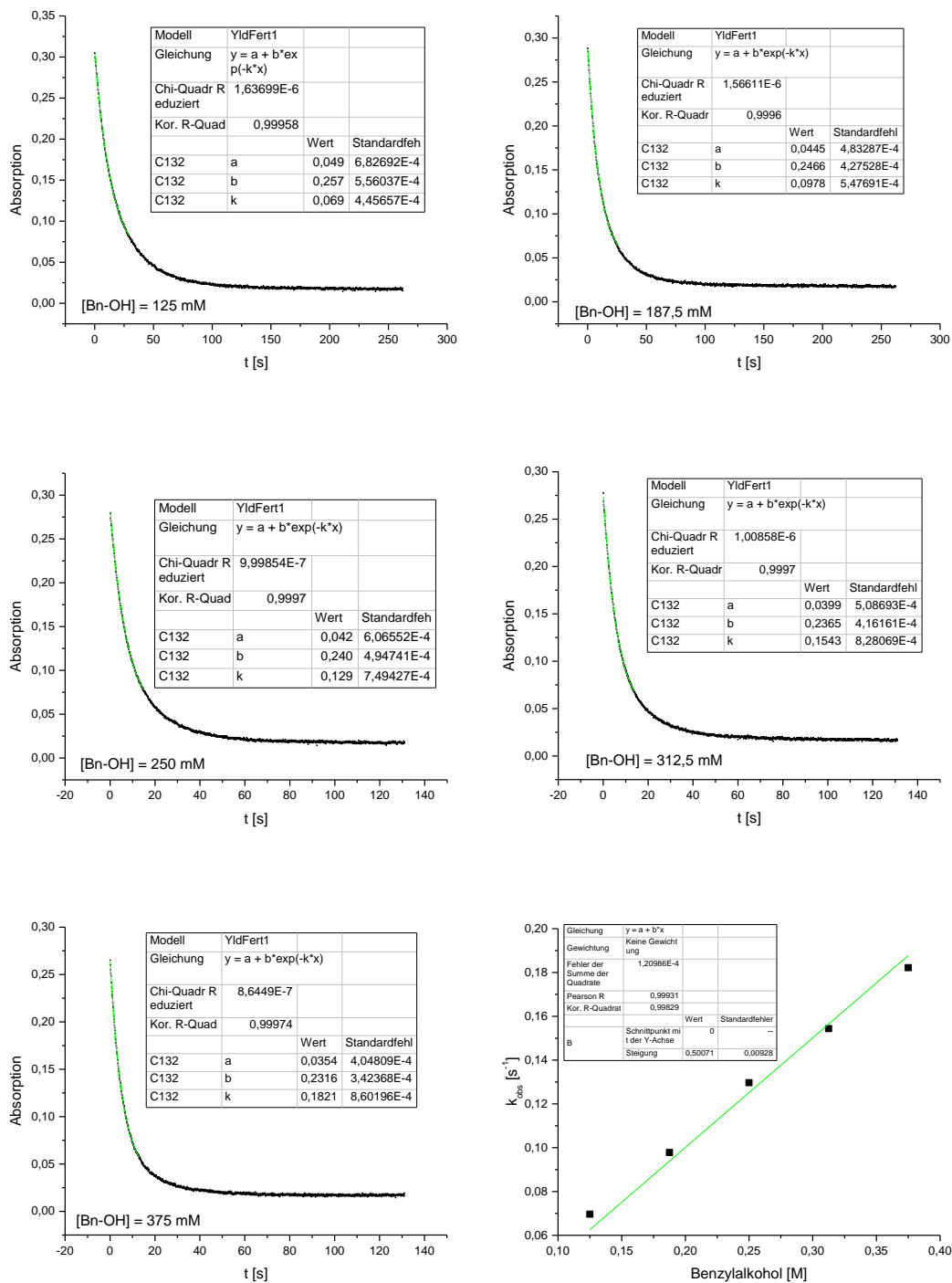


Abbildung S21: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 739 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

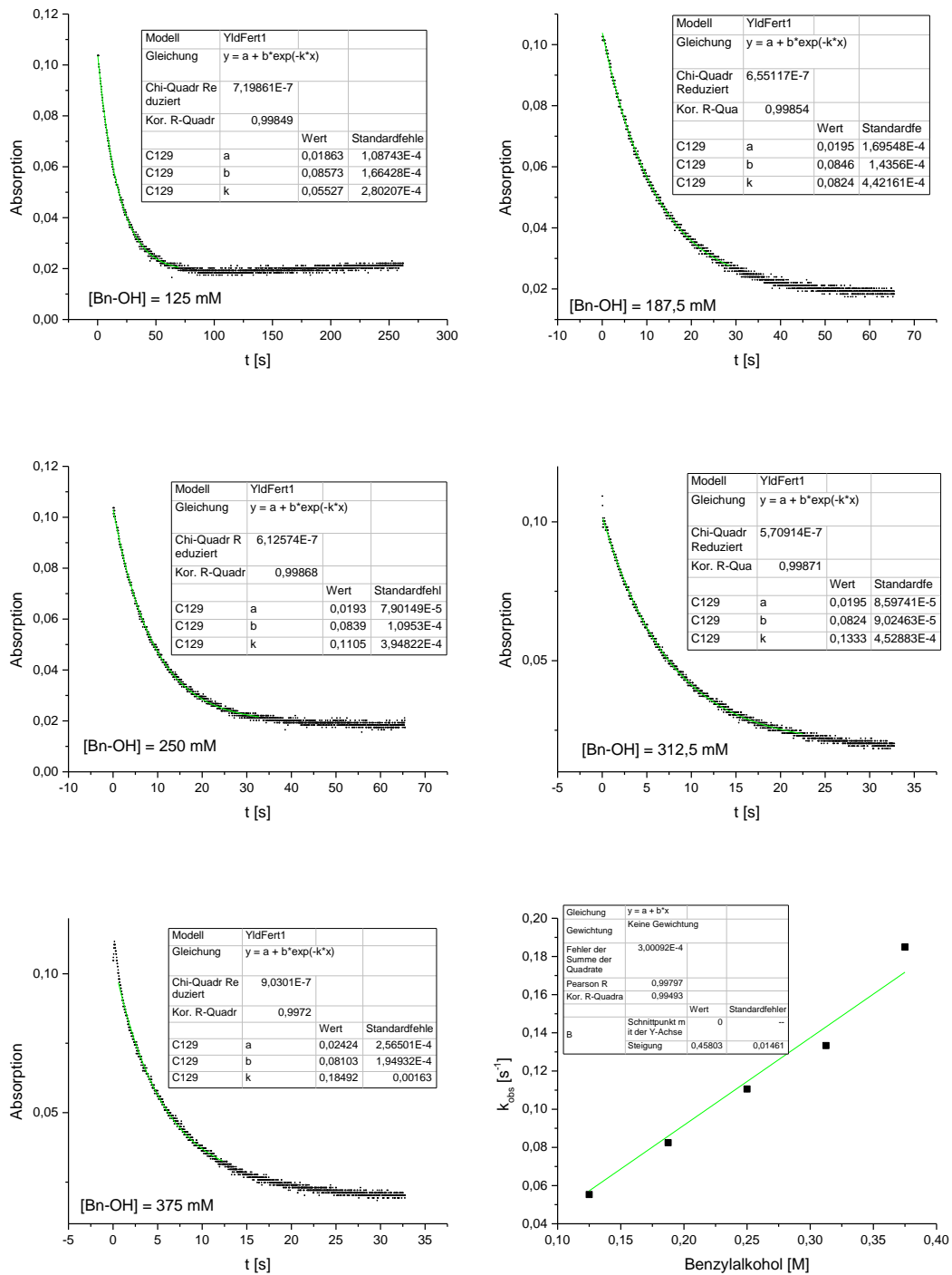


Abbildung S22: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(\text{MeO-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 729 nm bei 25 °C in MeCN.

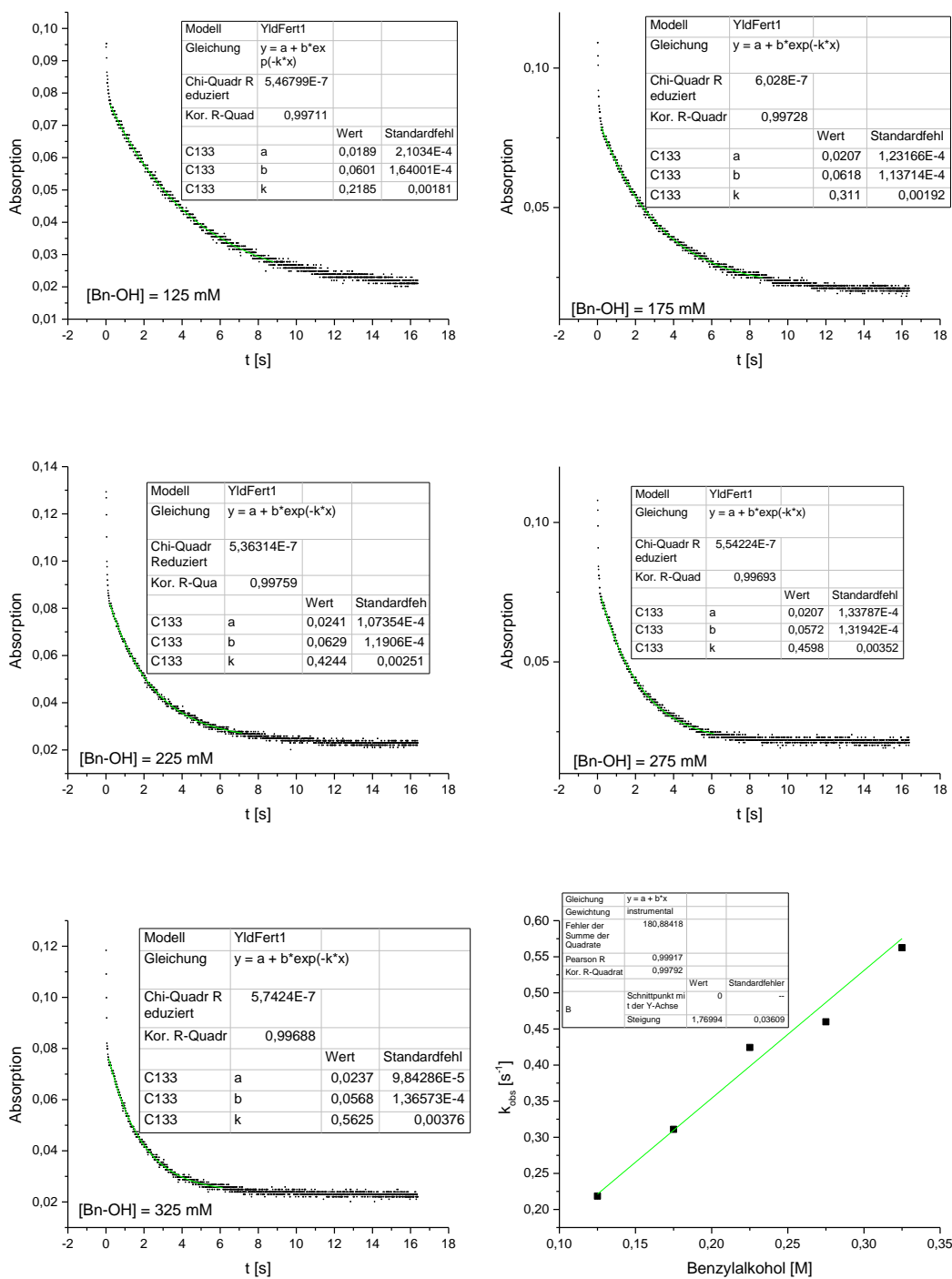


Abbildung S23: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(\text{NO}_2\text{-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 742 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

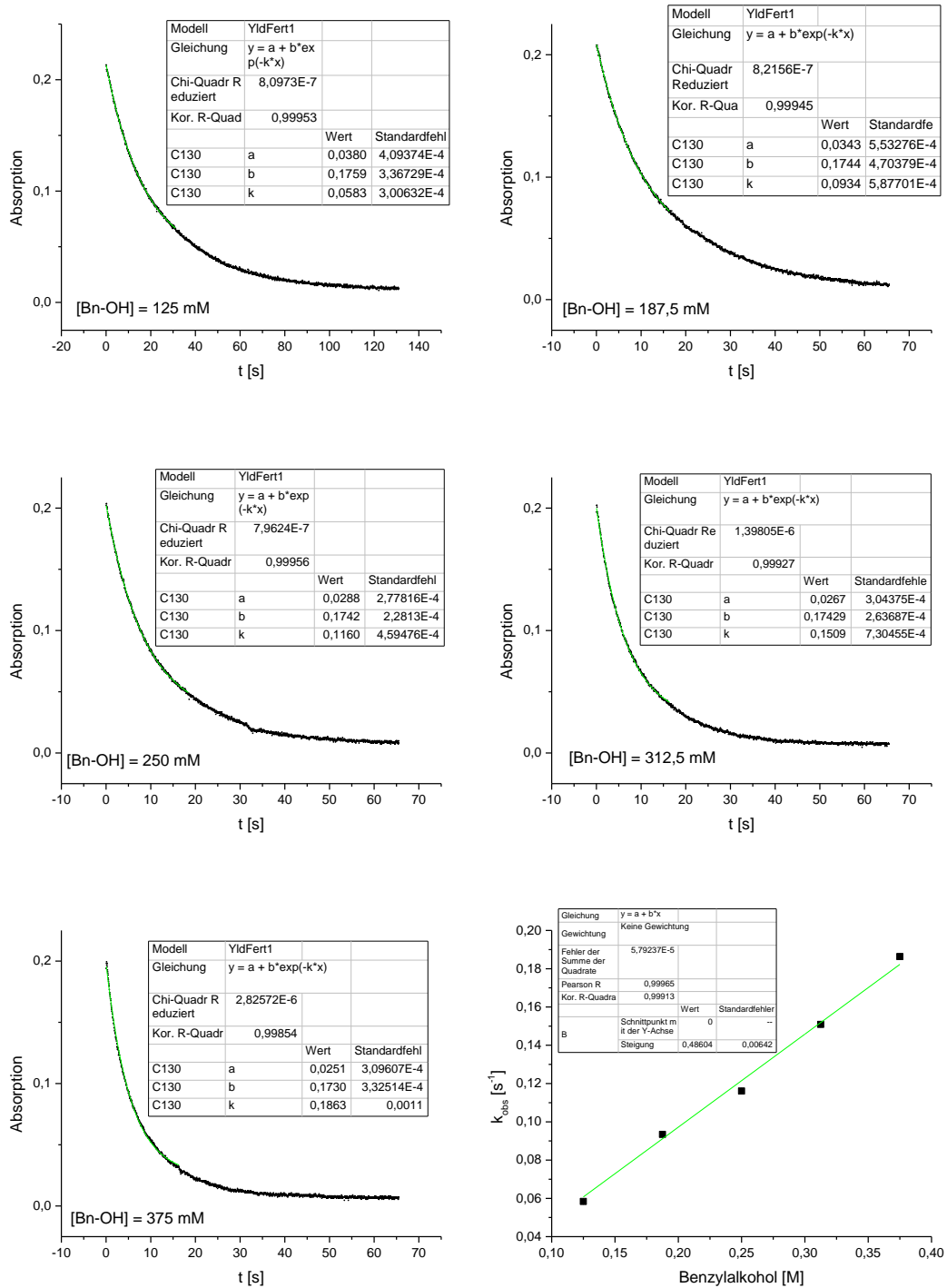


Abbildung S24: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(L^O\text{-ol})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

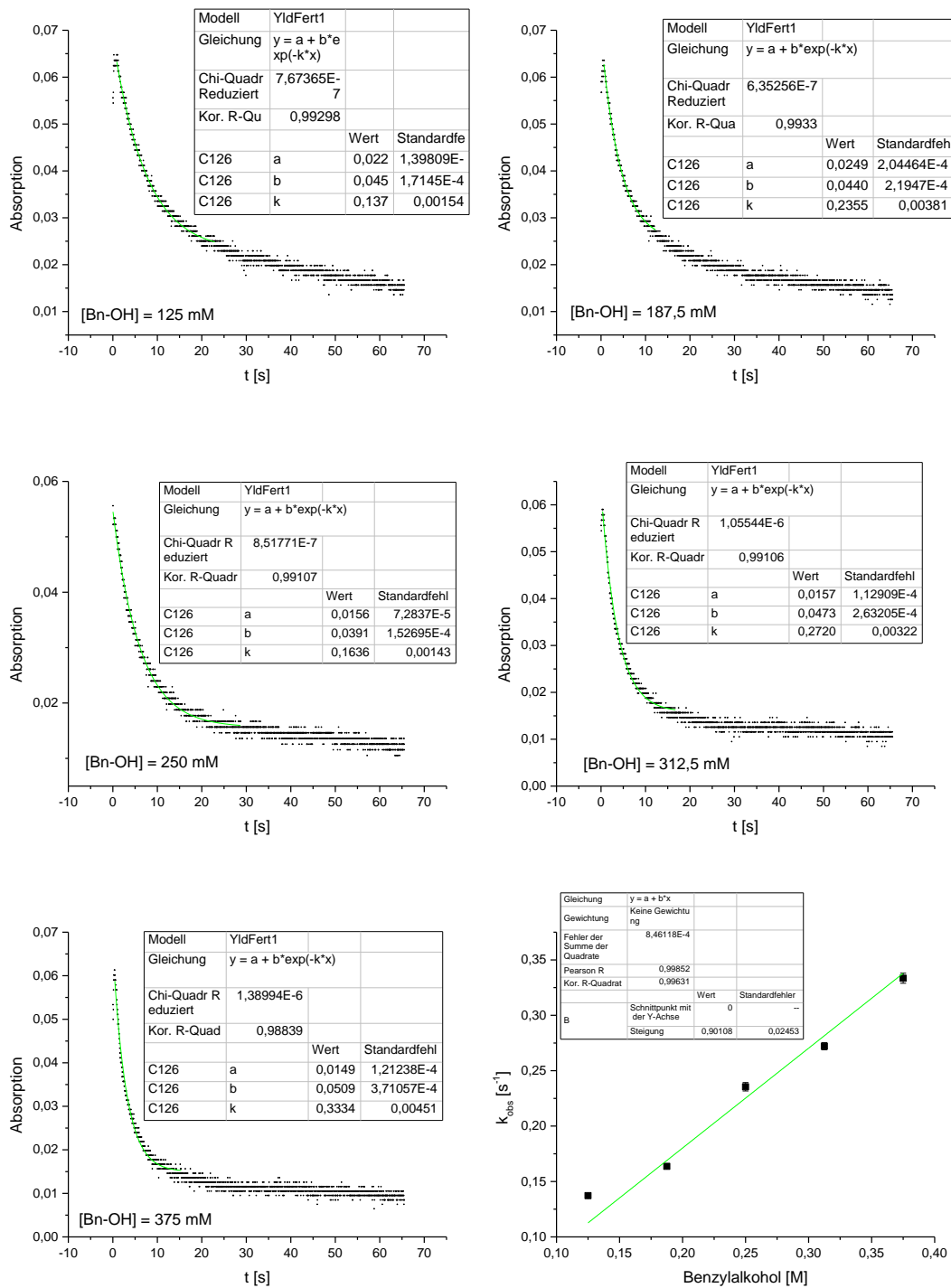


Abbildung S25: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Benzylalkohol mit $[(L^O\text{-Me})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 719 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

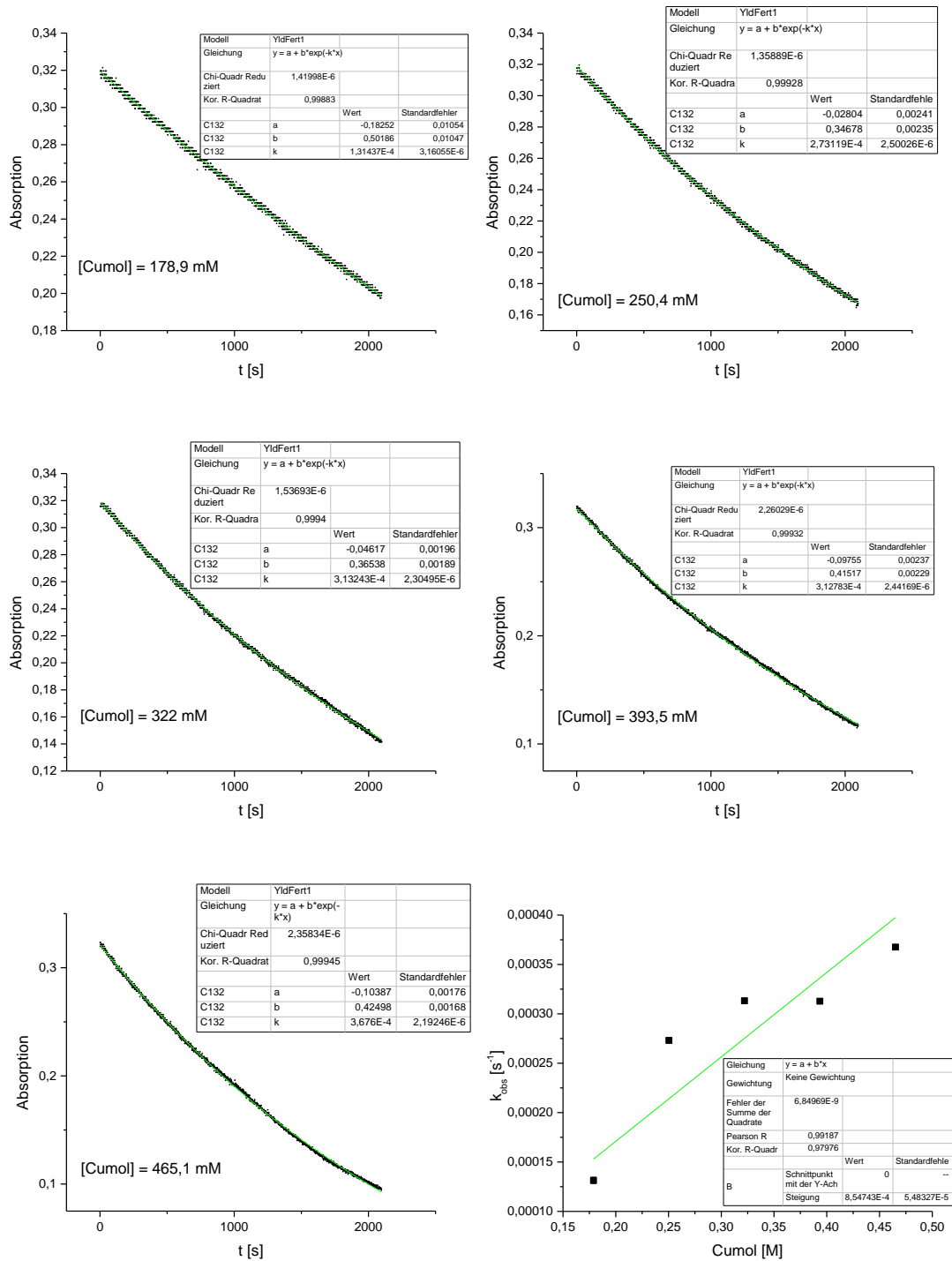


Abbildung S26: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Cumol mit $[(L^U)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 739 nm bei 25 °C in MeCN.

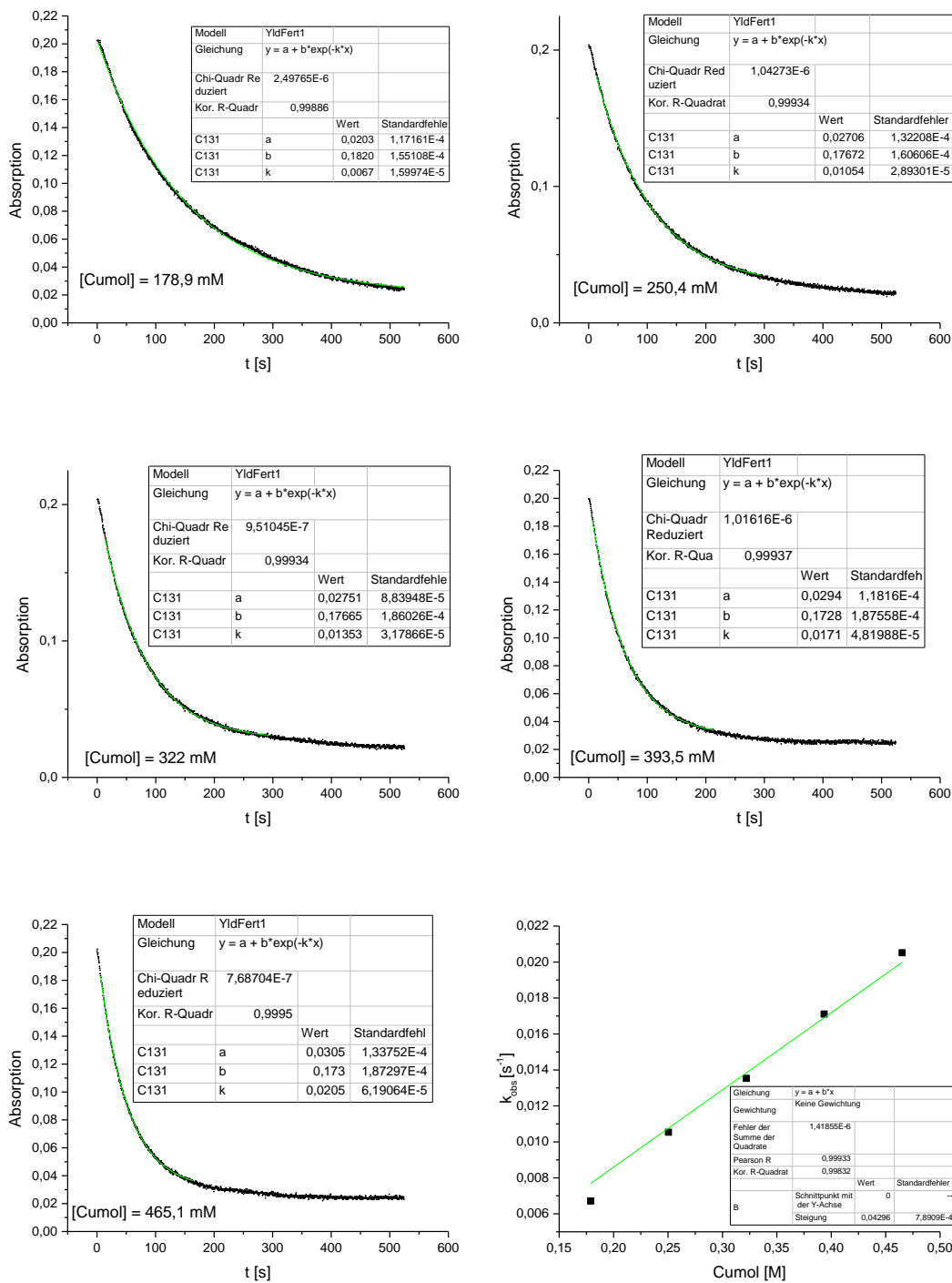


Abbildung S27: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Cumol mit $[(L^O)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 736 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

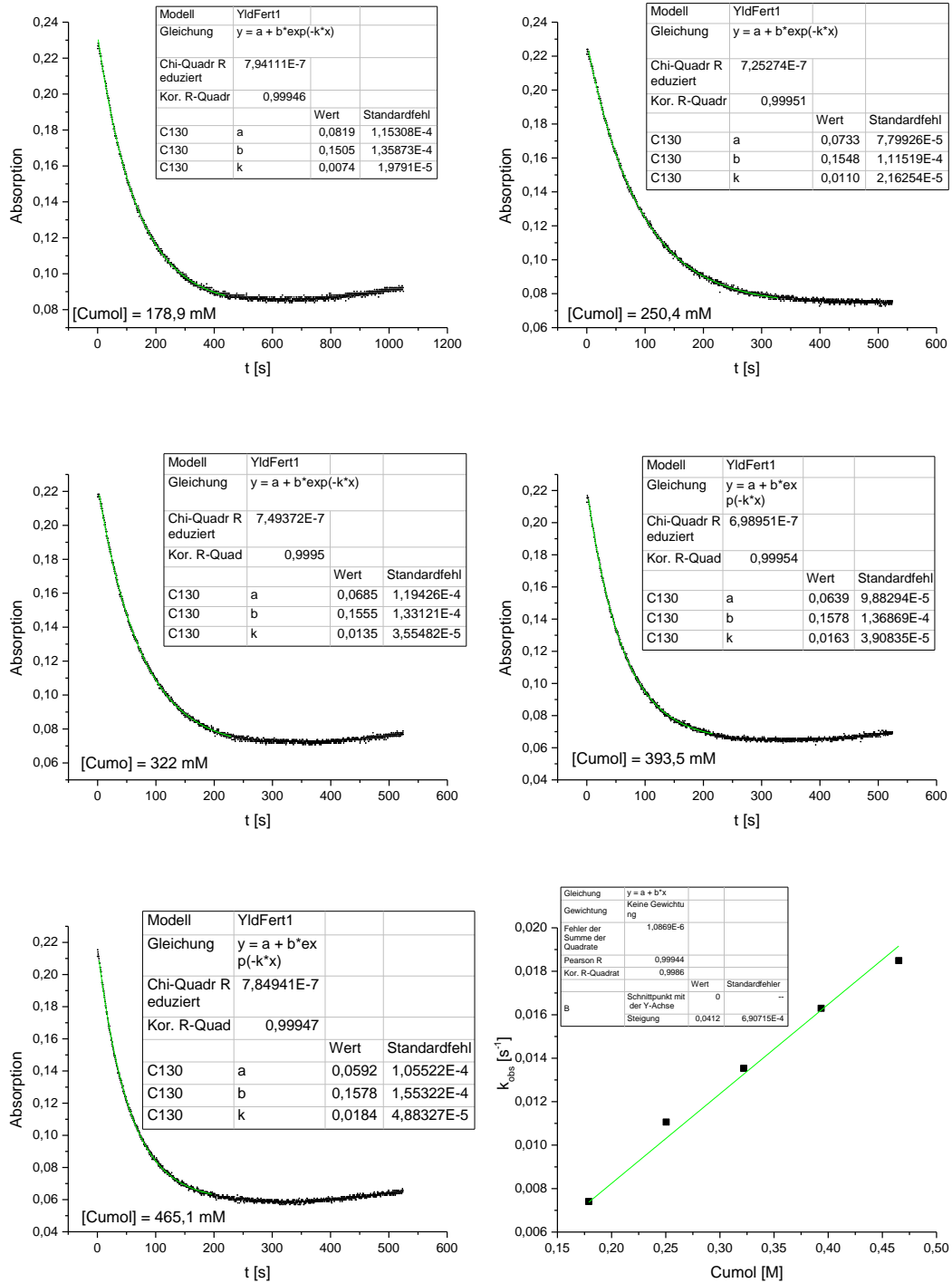


Abbildung S28: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Cumol mit $[(\text{MeO-L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 732 nm bei 25 °C in MeCN.

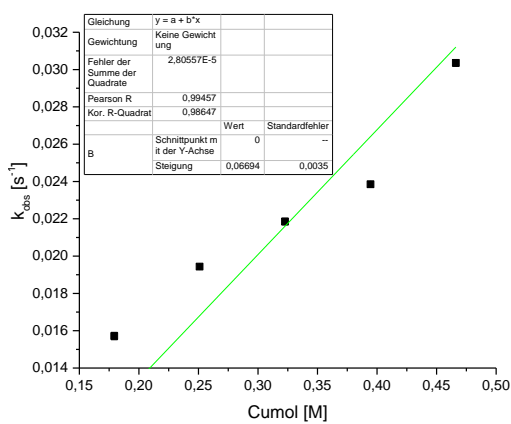
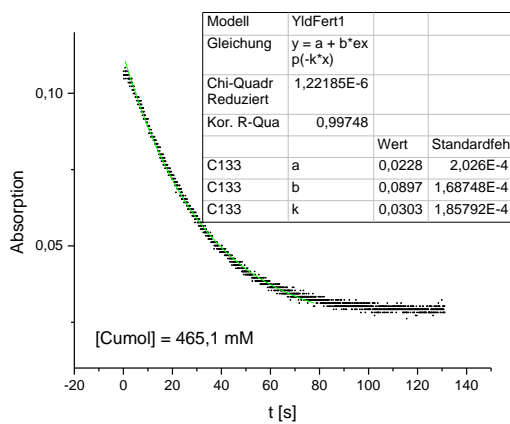
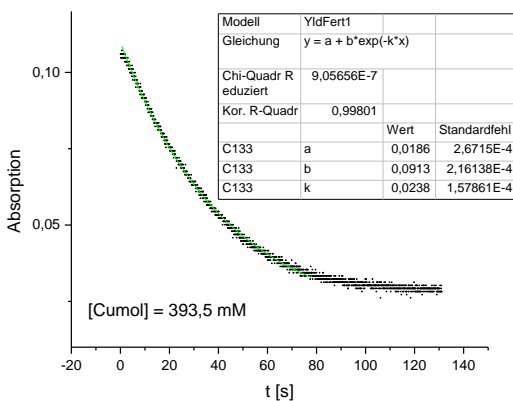
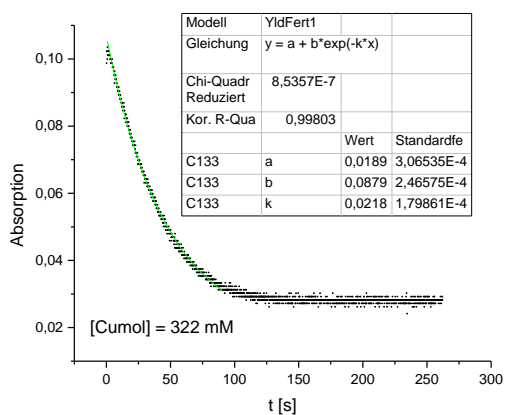
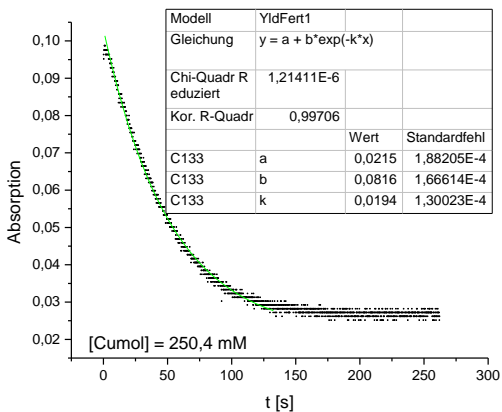
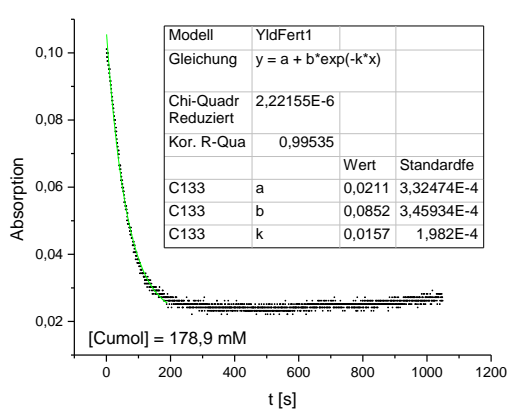


Abbildung S29: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Cumol mit $[(\text{NO}_2-\text{L}^{\text{O}})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 742 nm bei 25 °C in MeCN.

Anhang

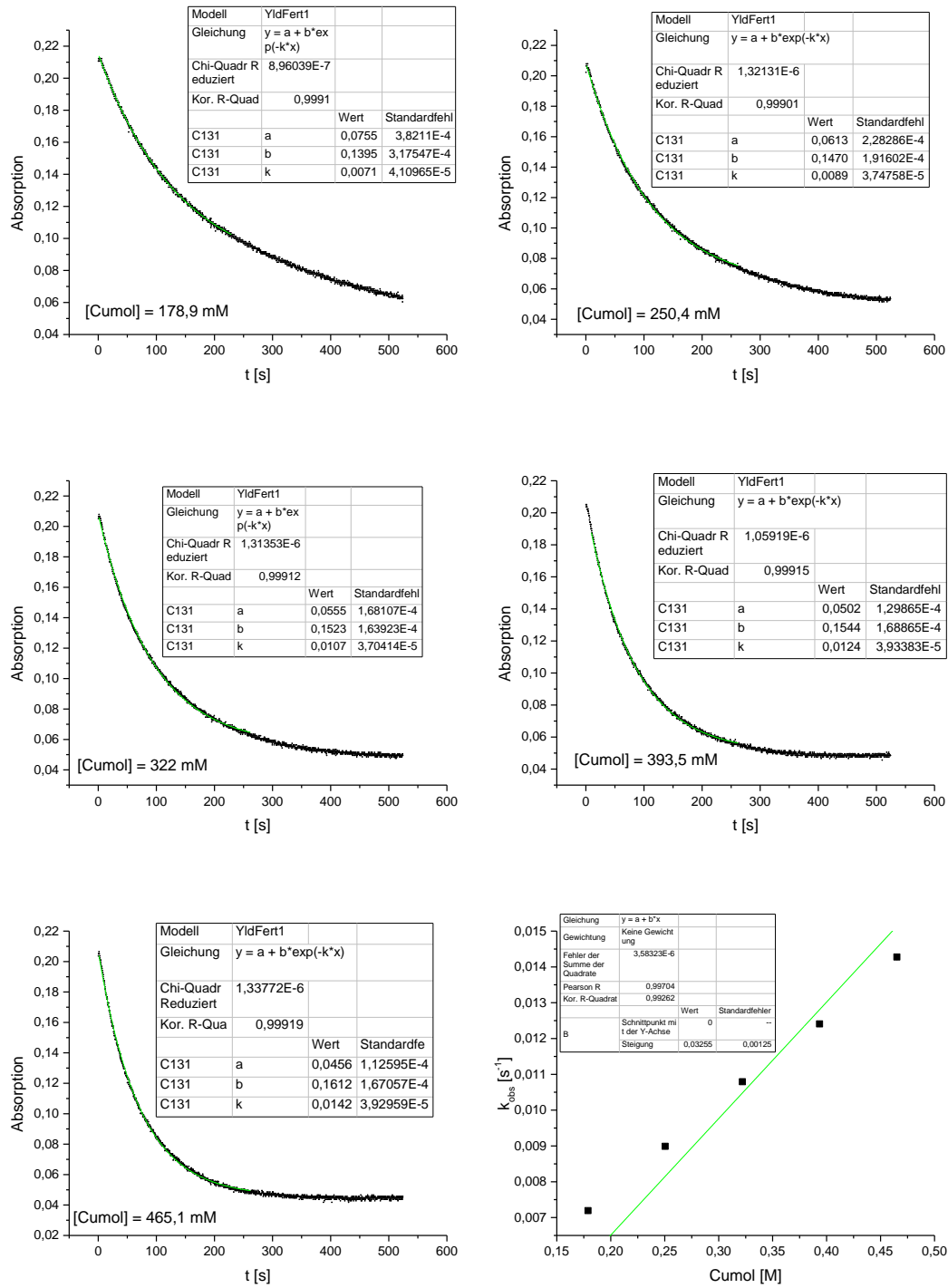


Abbildung S30: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Cumol mit $[(\text{L}^{\text{O}}\text{-ol})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ aus der Absorption bei 736 nm bei 25 °C in MeCN.

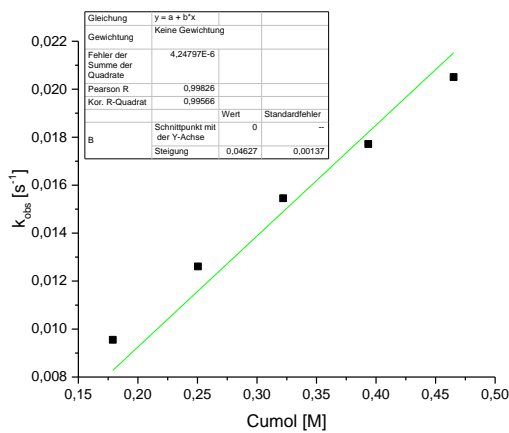
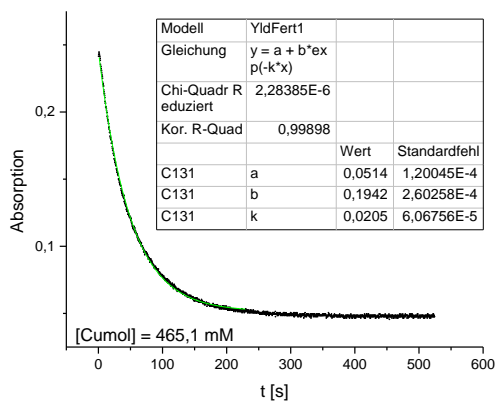
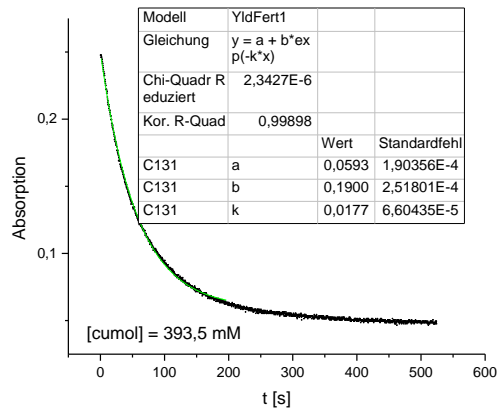
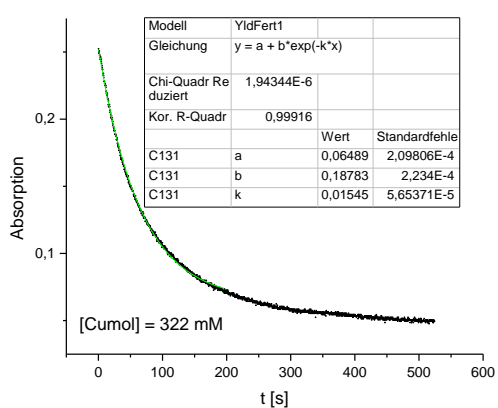
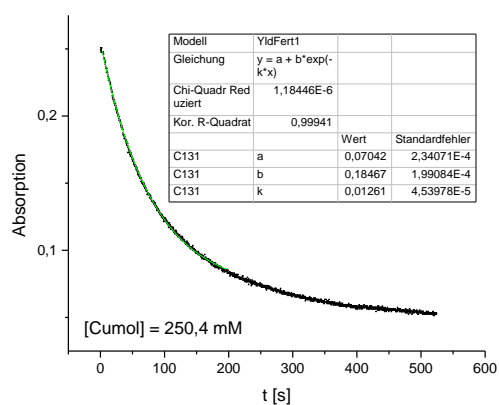
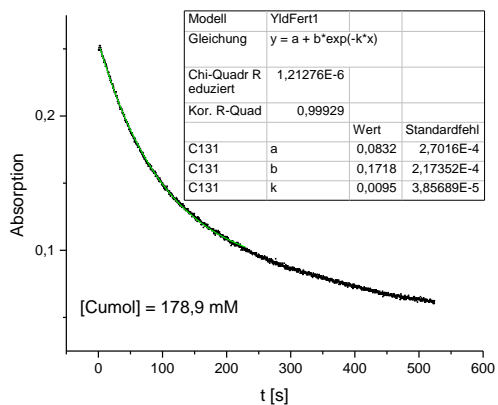


Abbildung S31: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von Cumol mit $[(L^O-Me)Fe^{IV}=O]^{2+}$ aus der Absorption bei 736 nm bei 25 °C in MeCN.

10.3 Anhang Kapitel 5

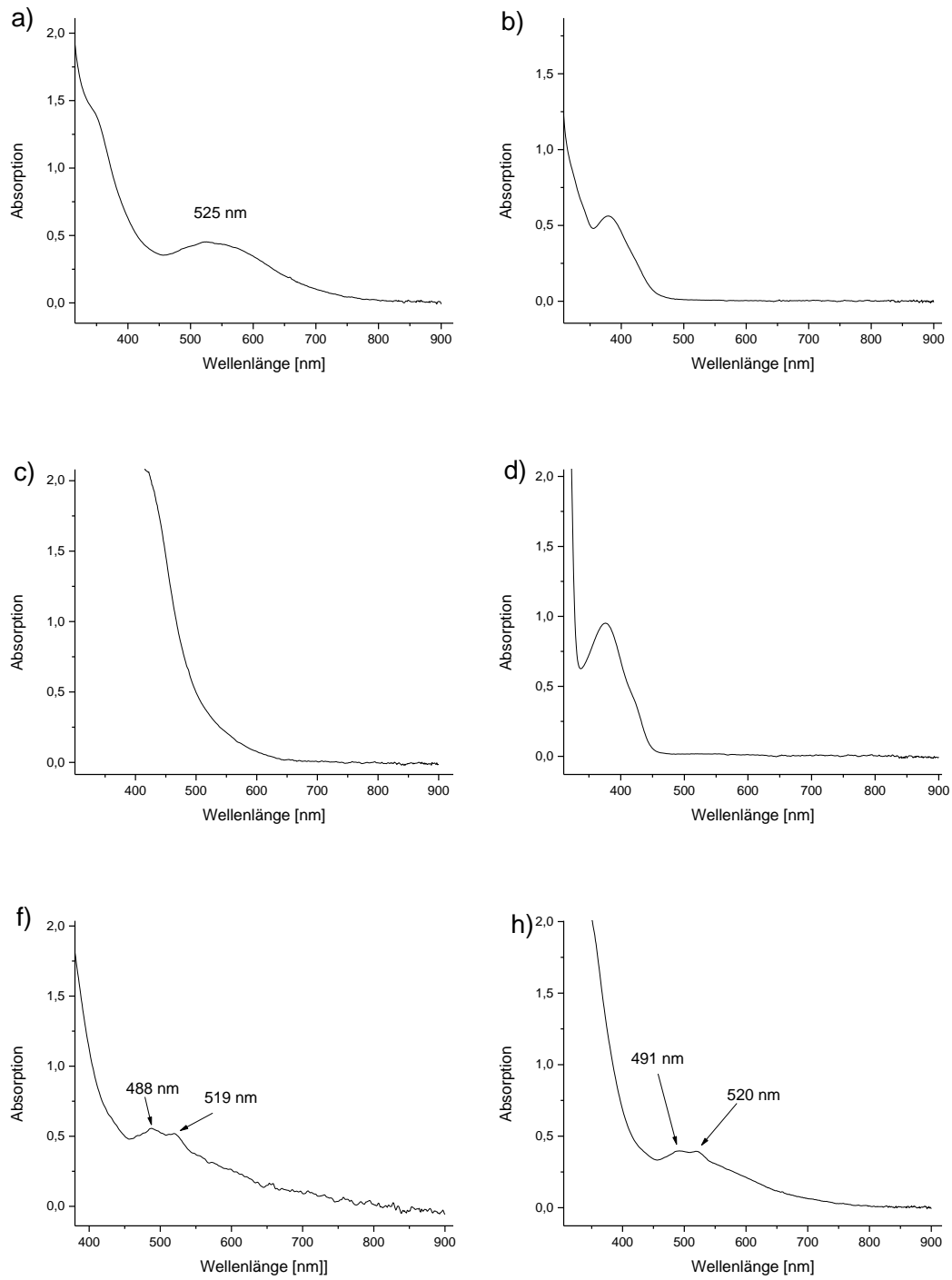


Abbildung S32: UV-Vis-Spektren zu Einträgen a-d, f und h aus Tabelle 5.1.

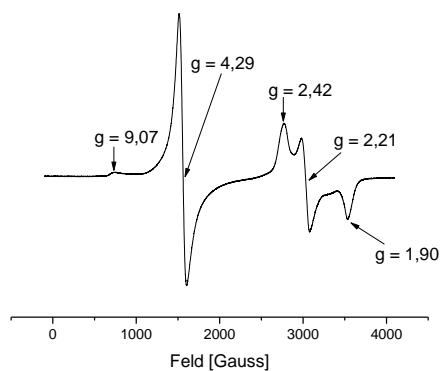


Abbildung S33: ESR Spektrum der Reaktion von $[(L^O)Fe(OTf)_2]$ mit 75 eq AIBN in MeCN bei RT unter aeroben Bedingungen. Messungen wurden bei 8 K, 9,3905 GHz, $10 \cdot 10^{-4}$ T Modulationsamplitude und 100 kHz Modulationsfrequenz durchgeführt.

10.4 Anhang Kapitel 6

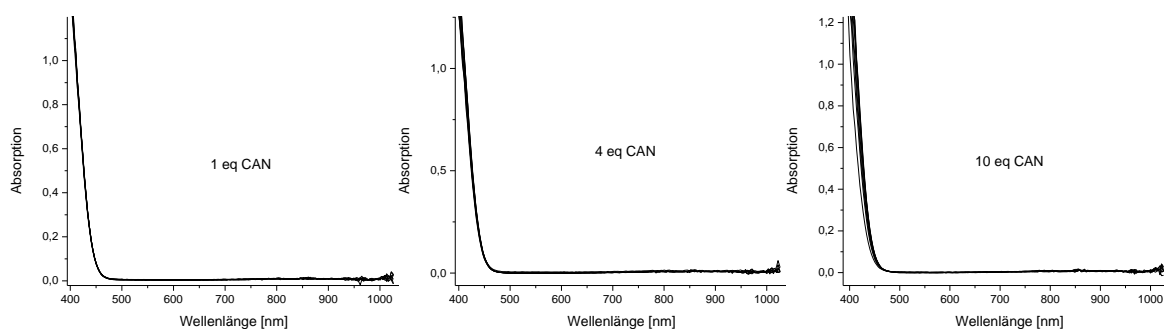


Abbildung S34: Reaktion von $[(L)Fe(OTf)_2]$ (1 mM) mit CAN in H_2O bei $10^\circ C$, $t = 0$ bis 4 Sekunden.

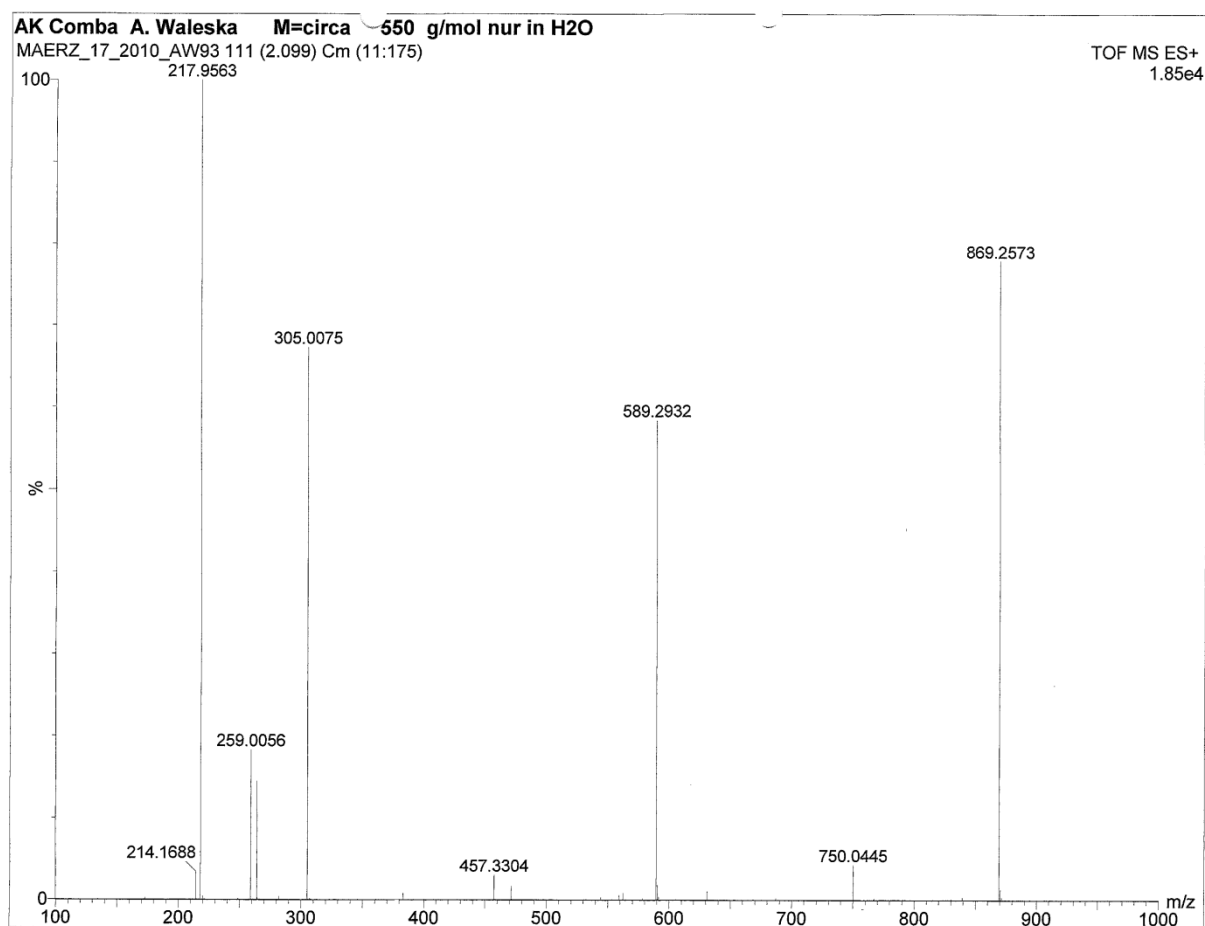


Abbildung S35: ESI-MS Spektrum der Reaktion von $[(L)Fe(Cl)_2]$ (2mM) mit CAN (200 eq) in H₂O bei 0 °C.

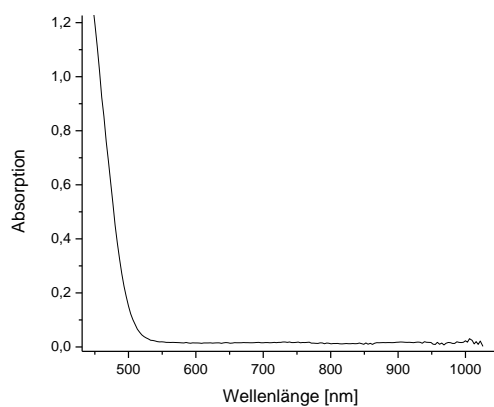


Abbildung S36: Reaktion von $[(L)Fe(OTf)_2]$ (1 mM) mit NaOH (4 eq) in H₂O bei 10 °C.

10.5 Anhang Kapitel 8

Kristallographische Daten

Identification code	co_aw1_sq
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₅ Cl ₆ Fe ₂ N ₄ O _{5.50}
Formula weight	827.99
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	$a = 11.273(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.662(6) \text{ \AA}$ $\beta = 93.557(8)^\circ$ $c = 25.876(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3395(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.620 Mg·m ⁻³
Absorption coefficient	1.371 mm ⁻¹
F_{000}	1692
Crystal size	0.18 · 0.08 · 0.04 mm ³
θ range for data collection	1.58 to 31.00 °
Reflections collected	82905
Independent reflections [R_{int}]	10816 [0.0619]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	8205
Index ranges h, k, l (indep. set)	-16 ... 16, 0 ... 16, 0 ... 37
Completeness to $\theta = 31.00^\circ$	98.9 %
Absorption correction	Numerical
Transmission factors: max, min	0.9160, 0.6784
Structure solution	heavy (DIRDIF (Beurskens et al., 1999-2008))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))
Data / restraints / parameters	10816 / 0 / 365
Goodness-of-fit on F^2	1.016
Final R indices [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0369, 0.0787
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0570, 0.0840
Difference density: rms, max, min	0.087, 0.563, -0.501 e·Å ⁻³

NOTES: electron density attributed to disordered solvent (dibutyl ether ??) was removed from the structure (and the corresponding F_{obs}) with the BYPASS procedure, as implemented in PLATON (SQUEEZE).

Identification code	co_aw2
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₀ Cl ₆ Fe N ₄ O ₅
Formula weight	735.08
Temperature	100(2) K

Anhang

Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 8.179(4)$ Å	$\alpha = 115.613(7)^\circ$
	$b = 14.681(7)$ Å	$\beta = 104.351(13)^\circ$
	$c = 14.913(7)$ Å	$\gamma = 95.124(11)^\circ$
Volume	1524.2(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.602 Mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	1.063 mm ⁻¹	
F_{000}	752	
Crystal size	0.15 · 0.14 · 0.10 mm ³	
θ range for data collection	2.61 to 31.00 °	
Reflections collected	37651	
Independent reflections [R_{int}]	9609 [0.0438]	
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	7430	
Index ranges h, k, l (indep. set)	-11 ... 11, -21 ... 19, 0 ... 21	
Completeness to $\theta = 31.00^\circ$	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Transmission factors: max, min	0.7464, 0.6729	
Structure solution	dual (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))	
Data / restraints / parameters	9609 / 3 / 396	
Goodness-of-fit on F^2	1.037	
Final R indices [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0410, 0.0966	
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0611, 0.1079	
Difference density: rms, max, min	0.092, 0.746, -0.895 e·Å ⁻³	

NOTES: Similarity restraints applied to bonds and adps of disordered methylene chloride.

Identification code	co_aw3-sr	
Empirical formula	C35 H45 F6 Fe N9 O17 S2	
Formula weight	1097.77	
Temperature	110.00(10) K	
Wavelength	1.5418 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	$a = 16.5278(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24.8558(2)$ Å	$\beta = 110.9080(17)^\circ$
	$c = 12.1077(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4646.46(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.569 Mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	4.376 mm ⁻¹	
F_{000}	2264	
Crystal size	0.1977 · 0.1581 · 0.0556 mm ³	
θ range for data collection	3.9051 to 72.0399 °	

Reflections collected	97815
Independent reflections [R_{int}]	8994 [0.0701]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	8163
Index ranges [§] h, k, l	-14 ... 12, -30 ... 30, -20 ... 20
Completeness to $\theta = 66.97^\circ$	98.5 %
Absorption correction	Analytical
Transmission factors: max, min	0.793, 0.530
Structure solution	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))
Data / restraints / parameters	8994 / 0 / 595
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indices [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0712, 0.1950
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0770, 0.2002
Difference density: rms, max, min	0.104, 2.762, -1.413 e·Å ⁻³
Diffractionmeter	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos
X-ray source	Agilent SuperNova (Cu) X-ray Source

[§] complete set for SuperNova, independent set for Smart.

NOTES: electron density attributed to disordered diethyl ether was removed from the structure (and the corresponding F_{obs}) with the BYPASS procedure, as implemented in PLATON (SQUEEZE).

Identification code	co_aw4
Empirical formula	C31.47 H33.70 Cl2 F6 Fe N7.23 O11 S2
Formula weight	994.15
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 9.327(4)$ Å $\alpha = 66.695(7)^\circ$ $b = 14.649(7)$ Å $\beta = 81.683(15)^\circ$ $c = 16.870(8)$ Å $\gamma = 87.614(9)^\circ$
Volume	2094.4(16) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.576 Mg·m ⁻³
Absorption coefficient	0.678 mm ⁻¹
F_{000}	1014
Crystal size	0.30 · 0.25 · 0.22 mm ³
θ range for data collection	1.33 to 32.41 °
Reflections collected	52528
Independent reflections [R_{int}]	13975 [0.0301]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	11474
Index ranges [§] h, k, l	-13 ... 13, -19 ... 22, 0 ... 25
Completeness to $\theta = 30.0^\circ$	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

Anhang

Transmission factors: max, min	0.7464, 0.7014
Structure solution	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))
Data / restraints / parameters	13975 / 0 / 577
Goodness-of-fit on F^2	1.042
Final R indices [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0456, 0.1147
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0598, 0.1256
Difference density: rms, max, min	0.096, 1.716, -1.288 e·Å ⁻³
Diffractionmeter	Bruker AXS Smart 1000
X-ray source	fine-focus sealed tube (Mo)

[§] complete set for SuperNova, independent set for Smart.

NOTES: -

Referenzen:

(data reduction, Bruker instrument):

Integration (etc.): *SAINT*, Bruker AXS, Karlsruhe **1997-2008**.

Semi-empirical absorption correction: R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33;

SADABS (singles data only): G. M. Sheldrick, *SADABS*, Bruker AXS, Karlsruhe **2004-2008**.

TWINABS (twin data only): G. M. Sheldrick, *TWINABS*, Bruker AXS, Karlsruhe **2004-2008**.

Numerical absorption correction: G. M. Sheldrick, *SADABS*, Bruker AXS, Karlsruhe **2004-2008**.

(data reduction, Agilent instrument):

Integration (etc.): *CrysAlisPro*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford **2011**.

Semi-empirical absorption correction: R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33;

SCALE3 ABSPACK, *CrysAlisPro*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford **2011**.

Numerical absorption correction (gaussian integration): *CrysAlisPro*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford **2011**.

Analytical absorption correction: R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 887;

CrysAlisPro, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford **2011**.

(structure solution):

DIRDIF: (a) P. T. Beurskens, in: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (eds.), *Crystallographic Computing 3*, Clarendon Press, Oxford, UK, **1985**, p. 216;

(b) P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, *DIRDIF-2008*, Radboud University Nijmegen, The Netherlands, **2008**.

SHELXD: (a) G. M. Sheldrick, H. A. Hauptman, C. M. Weeks, R. Miller, I. Usón, *Ab initio phasing*, in: M. G. Rossmann, E. Arnold (eds.) *International Tables for Crystallography, Vol. F*, pp. 333-351, IUCr and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2001**;

(b) G. M. Sheldrick, *SHELXD*, University of Göttingen and Bruker Nonius **2000-2004**.

SHELXS: (a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**;

(b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

SIR2004: (a) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2004*, CNR IC, Bari, Italy, **2004**;

(b) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381.

SIR2008: (a) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2008*, CNR IC, Bari, Italy, **2008**;

(b) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 609.

SIR2011: (a) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, A. Polidori, R. Spagna, *SIR2011*, CNR IC, Bari, Italy, **2011**;

(b) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 357.

SUPERFLIP: (a) L. Palatinus, *SUPERFLIP*, EPF Lausanne, **2007-2009**;

(b) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786.

(structure refinement):

SHELXL: (a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**;

(b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

(special):

BYPASS/SQUEEZE: (a) P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194;

(b) A. L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, The Netherlands; A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.

Absolute structure parameter x : H. D. Flack, G. Bernardinelli *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 1143; see also: A. L. Thompson, D. J. Watkin *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 712.

Hooft parameter y and Bayesian statistical analysis of Bijvoet differences: R. W. W. Hooft, L. H. Straver, A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 96.

Note: determination of absolute structure ("absolute configuration") typically requires the presence of atoms equal to or heavier than O for Cu, equal to or heavier than Si for Mo X-radiation.

Placement of hydrogens for solvent water: M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 563.

10.6 Abkürzungsverzeichnis

a	axial
A	Ampere
Å	Ångström, 10^{-10} m
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
abs	absolut
AIBN	<i>Azo-bis</i> -(isobutyronitril)
aq	aquatisiert
ar	aryl
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bn-OH	Benzylalkohol
CAN	Cerammoniumnitrat
CHD	1,3-Cyclohexadien
CV	Cyclovoltammetrie
Cys	Cystein
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHA	9,10-Dihydroanthrace
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMCH	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclohexan
1,4-DMCH	<i>cis/trans</i> -1,4-Dimethylcyclohexan
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DPV	<i>differential pulse voltammetry</i>
e	äquatorial
E_{\max}	Elektrodenpotential bei maximaler Stromintensität
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_{pa}	Elektrodenpotential bei anodischem Scan
E_{pc}	Elektrodenpotential bei kathodischen Scan
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektrospray Ionisation
ESR	Elektronenspinzresonanz

Abkürzungsverzeichnis

Et	Ethyl
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
ϵ	Extinktionskoeffizient
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
Fc/Fc ⁺	Ferrocen
G	Gibbs Energie
GC	Gaschromatographie
GCE	<i>glassy carbon electrode</i>
H	Reaktionsenthalpie
His	Histidin
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Hz	Hertz
K	Kelvin
k _{obs}	beobachtete Geschwindigkeit pseudo erster Ordnung
L ^x	unspezifizierter Bispidinligand
λ	Reorganisationsenergie
λ	Wellenlänge
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeO	Methoxy
MeOH	Methanol
MLCT	<i>metal ligand charge transfer</i>
MS	Massenspektrometrie
n	10 ⁻⁹
N	„negativeres“ Potential; Spezies/Signal bei negativerem Potential
N4Py	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)- <i>N</i> -(bis-2-pyridylmethyl)amin
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i> , Normalwasserstoff Elektrode
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
OTf	Trifluormethansulfonat
ox/ox*	unspezifizierte Spezies in ihrem oxidierten Zustand (s. CV)
P	„positiveres“ Potential; Spezies/Signal bei positiverem Potential
ppm	<i>parts per million</i>

Abkürzungsverzeichnis

R	unspezifizierte organische Reste
red/red*	unspezifizierte Spezies in ihrem reduzierten Zustand (s. CV)
S	Gesamtspin
SCE	<i>saturated calomel electrode</i>
sh	<i>shoulder</i>
^S PhIO	1-(<i>tert</i> -Butylsulfonyl)-2-iodosobenzol
SWV	<i>square wave voltammetry</i>
t	Zeit
T	Tesla
TBAC	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumchlorid
TBAHFP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
TBAP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumperchlorat
(TD-)DFT	<i>(time dependent-) density functional theory</i>
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMC	Tetramethylcyclam
TOF	<i>turnover frequency</i> , durchschnittliche Katalysezyklendurchläufe pro Zeiteinheit
TON	<i>turnover number</i> , durchschnittliche Katalysezyklendurchläufe pro Katalysatormolekül
Tyr	Tyrosin
UV-Vis	ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich
V	Volt
vs	versus
WOC	<i>water oxidation catalyst</i>
X	unspezifizierter Koligand
Y	unspezifizierter Substituent an Pyridindonoren

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Peter Comba für die interessante Themenstellung und hervorragende Betreuung, seine Diskussionsbereitschaft und Hilfestellung bei immer offener Tür und netter Atmosphäre bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Dr. Wonwoo Nam und Dr. Yong-Min Lee, sowie Prof. Dr. Miquel Costas und Dr. Julio Lloret-Fillol für die Gastfreundschaft während meiner Forschungsaufenthalte in Seoul, Korea bzw. Girona, Spanien bedanken, bei denen ich viel Erfahrung und Wissen sammeln konnte.

Dr. Marion Kerscher, Dr. Bodo Martin und Dr. Sascha Hausberg möchte ich dafür danken, dass Sie immer für all meine kleinen und großen Probleme der Chemie oder des Computervoodoo ein Ohr offen hatten und meistens auch eine Lösung.

Maik Jakob und Philipp Butzug möchte ich für Ihre Hilfsbereitschaft in jeglichen Angelegenheiten danken, da ohne Sie im Labor nichts funktionieren würde.

Des Weiteren möchte ich Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer für die Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten danken.

Michael Morgen und Dr. Marion Kerscher möchte ich für das äußerst gewissenhafte Korrekturlesen meiner Arbeit danken.

Kathrin Benzing und Michael Westphal möchte ich für die Hilfe beim Messen von ESR Spektren danken. Und zusätzlich dafür, dass sie mir im Wechsel auch spät in der Nacht ausgeholfen haben, als ich mich wiederholt ausgesperrt habe.

Allen Mitarbeitern der chemischen Institute wird gedankt, besonders Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl für die Bearbeitung der Kristallstruktur.

Meinen Forschungspraktikanten Daniel Wüstmann, Friedrich Maaß, Sebastian Kallus, Florian Abele und Wiebke Wackerow danke ich für die interessierte Mitarbeit an meinen Projekten und Sven Mehlhose für die gemeinsamen Versuchsdurchführungen während seiner Bachelorarbeit.

Meinen ehemaligen und derzeitige Labormitarbeitern Dr. Steffen Wunderlich, Dr. Martin Maurer, Kathrin Benzing und Anna-Maria Rensland danke ich für die freundlichen Gespräche und die einzigartige Stimmung im Labor.

Nicht zuletzt möchte ich all jenen aus den Arbeitskreisen Comba und Linti danken, die noch nicht mit Namen erwähnt wurden. Ich habe euch nicht vergessen.

Und natürlich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern.

