

# INAUGURAL – DISSERTATION

## **Biomimetische Metalloxo-Modellkomplexe: Kinetiken, Redoxpotentiale und mechanistische Studien**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Anna-Maria Rensland, geb. Löhr

aus Weinheim



# **INAUGURAL – DISSERTATION**

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

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Anna-Maria Rensland, geb. Löhr  
aus Weinheim

Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.2015



**Biomimetische Metalloxo-Modellkomplexe:  
Kinetiken, Redoxpotentiale und mechanistische  
Studien**

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



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2012 bis Juni 2015 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Ein Teil der Experimente wurde im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes von September 2013 bis November 2013 an der Osaka University in Japan unter der Betreuung von Prof. Dr. Shunichi Fukuzumi durchgeführt.



„Doch Forschung strebt und ringt, ermüdend nie,  
Nach dem Gesetz, dem Grund, Warum und Wie.“

Johann Wolfgang von Goethe



## **Danksagung**

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Peter Comba für das interessante Thema, die fachliche und menschliche Betreuung, der stets motivierenden Arbeitsatmosphäre, sowie für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und seine Unterstützung danken.

Herrn Prof. Dr. Shunichi Fukuzumi und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme und Gastfreundschaft während meines Forschungsaufenthaltes an der Osaka University. Dem Deutsch-japanischen Universitätskonsortium HeKKSaGOn, einem Stipendienprogramm im Rahmen der Baden-Württemberg Stiftung, wird für die finanzielle Unterstützung dieses Austauschs gedankt.

Meinen Forschungspraktikanten danke ich für die engagierte Mitarbeit an den Projekten.

Des Weiteren möchte ich allen Mitgliedern des AK Comba und AK Linti für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Diskussionen während der Kaffeepausen danken. Dies gilt im Besonderen für Dr. Marion Kerscher für die fachliche Hilfe und das Korrekturlesen dieser Arbeit, Dr. Bodo Martin für die Hilfe bei allen Computerfragen, sowie Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer für die Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten. Auch danke ich Maik Jakob, der stets ein offenes Ohr für mich hatte.

Meinen Labornachbarn Kathrin Benzing und Dr. Arkadius Waleska sei für die stete Hilfsbereitschaft und die gute Laboratmosphäre gedankt.

Ebenso danke ich meinen Kommilitonen, die mich während meines Studiums begleitet haben.

Bianca Pokrandt, Michael Großhauser, Dennis Müller und Johannes Straub danke ich für das aufmerksame Korrekturlesen und die Motivationshilfen beim Anfertigen dieser Arbeit.

Ich danke meiner Familie, besonders meinen Eltern und meinem Mann Michael für die Unterstützung während des gesamten Studiums und während dieser Arbeit.

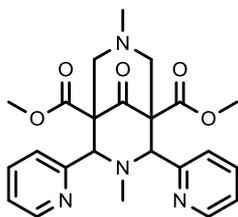
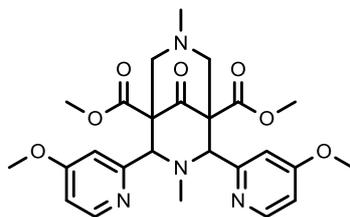
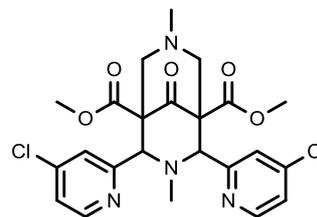
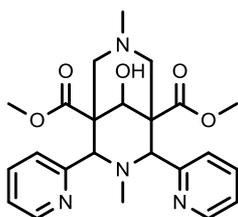
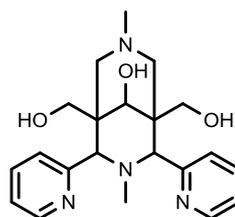
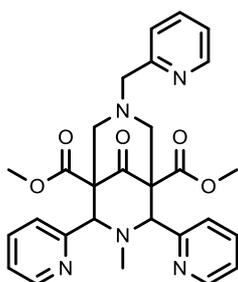
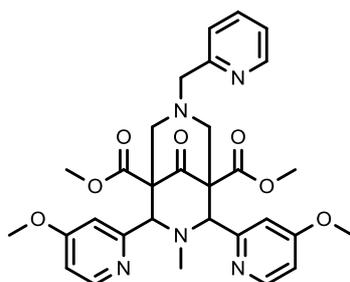
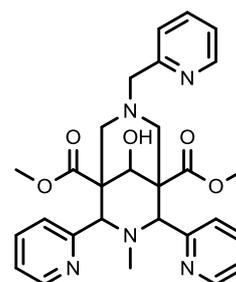
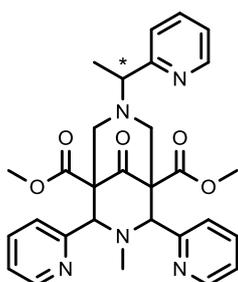
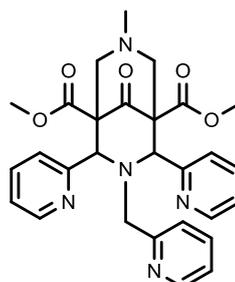
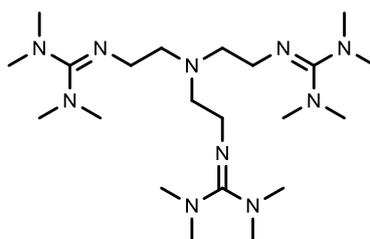


## Inhaltsverzeichnis

Ligandenverzeichnis .....	III
Abstract .....	IV
Kurzzusammenfassung .....	V
1. Einleitung .....	1
1.1. Prolog .....	1
1.2. Bispidine und ihre Komplexchemie .....	2
1.3. Hochvalente Metalloxo-Spezies .....	6
1.4. Eisenkatalysierte Oxidationsprozesse .....	9
1.5. Zielsetzung .....	14
2. Untersuchungen zur Reaktivität von Bispidineisen(IV)oxo-Komplexen .....	17
2.1. Kenntnisstand .....	17
2.2. Eisenkomplexe pentadentater Bispidinliganden .....	19
2.3. Eisenkomplexe tetradentater Bispidinliganden .....	24
2.4. Studien zur Protonenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten .....	28
2.5. Zusammenfassung .....	31
3. Redoxpotentiale hochvalenter Metalloxo-Komplexe .....	33
3.1. Kenntnisstand .....	33
3.2. Eisen(IV)komplexe pentadentater Bispidinliganden .....	37
3.3. Eisen(IV)komplexe tetradentater Bispidinliganden .....	40
3.4. Eisen(IV)-Komplex mit $L^5$ .....	44
3.5. Kobalt(IV)-Komplex mit $L^5$ .....	47
3.6. Nickel(III)-Komplex mit $L^5$ .....	49
3.7. Zusammenfassung .....	52
4. Reorganisationsenergien der Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe .....	55
4.1. Kenntnisstand .....	55
4.2. Komplexe pentadentater Bispidinliganden .....	58

4.3.	Komplexe tetradentater Bispidinliganden .....	62
4.4.	Zusammenfassung .....	65
5.	Fazit und Ausblick .....	67
6.	Experimenteller Teil .....	71
6.1.	Materialien und Methoden .....	71
6.2.	Synthesen .....	73
6.3.	Messung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung .....	75
6.3.1.	Darstellung der Bispidineisen(IV)oxo-Spezies mit $L^2 - L^4$ .....	75
6.3.2.	Darstellung der Bispidineisen(IV)oxo-Spezies mit $L^1$ und Derivaten.....	75
6.3.3.	Durchführung der kinetischen Messungen .....	76
6.4.	Spektrophotometrische Titration zur Bestimmung der Reduktionspotentiale .	77
6.4.1.	Darstellung der Eisen(IV)oxo( $L^5$ )-Spezies .....	77
6.4.2.	Darstellung der Kobalt(IV)oxo( $L^5$ )-Spezies .....	77
6.4.3.	Darstellung der Nickel(III)oxo( $L^5$ )-Spezies .....	78
6.4.4.	Durchführung der spektrophotometrischen Titrationsen.....	78
6.5.	Bestimmung der Reorganisationsenergie.....	79
6.5.1.	Messung des Extinktionskoeffizienten .....	79
6.5.2.	Durchführung der Messung der Reorganisationsenergie.....	79
7.	Literaturverzeichnis .....	81
8.	Anhang .....	87
8.1.	Abkürzungsverzeichnis .....	87
8.2.	Anhang Kapitel 2 .....	89
8.3.	Anhang Kapitel 3 .....	127
8.4.	Anhang Kapitel 4 .....	144

## Ligandenverzeichnis

**L<sup>1</sup>****MeO-L<sup>1</sup>****Cl-L<sup>1</sup>****L<sup>1</sup>-ol****L<sup>1</sup>-triol****L<sup>2</sup>****MeO-L<sup>2</sup>****L<sup>2</sup>-ol****L<sup>3</sup>****L<sup>4</sup>****L<sup>5</sup>**

## Abstract

This thesis deals with the experimental investigation of high-valent metal-oxo complexes. In particular the reactivities in oxidation reactions are examined and the electronic properties are determined. Specific attention is paid to the correlation of these two properties, so that it might become possible to predict reactivities from the known electronic structure of new metal complexes. Additionally, the complexes of ligand systems with an identical backbone and variable electronic properties of the donor set have been studied. Based on correlations with these series, it was possible to analyze the influence of the substitution pattern of the ligand on the reactivity.

The first part of this thesis is dedicated to the reactivities and the kinetics of the oxidation reactions of the bispidine iron(IV)-oxo complexes. Three different reaction types, namely CH-activation of alkanes, epoxidation of alkenes and oxygen-transfer, were investigated. The dependence of the reaction rates on the proton concentration was also examined.

In the second part of this thesis, information about the redox potentials of the metal-oxo complexes is provided. The pure electron transfer from the metal-oxo complex to a substrate was investigated spectrophotometrically, and the  $M^{(n/n-1)+}$  reduction potential was determined. The influence of excess protons in the oxidation reaction of ferrocene was also studied.

The third and final part of this thesis describes the reorganization energy of the electron transfer from iron(IV) to iron(III) in the bispidine complexes and discusses its influence on the rates of the oxidation and oxygenation reactions.

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung hochvalenter Metalloxo-Komplexe. Insbesondere werden die Reaktivitäten und der Einfluss elektronischer Eigenschaften auf diese untersucht. Dabei liegt das Hauptaugenmerk darauf, eine Korrelation zwischen diesen beiden Eigenschaften zu ermitteln, damit umgekehrt Rückschlüsse auf die Reaktivität von Verbindungen mit bekannten elektronischen Eigenschaften gezogen werden können. Des Weiteren werden die Komplexe von Ligandensystemen mit identischem Rückgrat und unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des Donorsets miteinander verglichen, um den Einfluss unterschiedlicher Substitutionsmuster am Liganden auf die Reaktivität zu erkennen.

Der erste Teil dieser Arbeit geht auf die Kinetiken der Oxidationsreaktionen mit Bispidineisen(IV)oxo-Komplexen ein. Hierbei wird auf die drei verschiedenen Reaktionstypen, CH-Aktivierung von Alkanen, Epoxidierung von Alkenen und Sauerstoff-Übertragung eingegangen. Ebenso wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Redoxpotentiale behandelt. Für die Metalloxo-Komplexe wird der reine, nicht-Protonengekoppelte Elektronenübergang spektrophotometrisch untersucht und somit das  $M^{(n/n-1)+}$ -Reduktionspotential bestimmt. Auch hier wird der Einfluss bei Zugabe von Protonen auf die Oxidation von Ferrocen gezeigt.

Der dritte und letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Bestimmung der Reorganisationsenergie des Elektronentransfers von Eisen(IV) zu Eisen(III) in den Bispidinkomplexen und erörtert den Einfluss dieser Größe auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen.



# 1. Einleitung

## 1.1. Prolog

Die Natur hat über Jahrtausende hochkomplexe Systeme entwickelt, um selektiv und möglichst effizient Reaktionen zum Aufbau komplizierter organischer Strukturen zu katalysieren. Eine zentrale Rolle spielen hierbei Enzyme, die Metalle, wie beispielsweise, Eisen, Kobalt oder Nickel, in ihren aktiven Zentren gebunden haben und dadurch in der Lage sind, verschiedene Substrate umzusetzen und zu oxidieren.

Einige dieser Oxidationsprozesse werden in der Natur von hochreaktiven Eisen-Enzymen katalysiert.<sup>1-3</sup> Die hohe Bioverfügbarkeit, sowie die gute Zugänglichkeit verschiedener Oxidationsstufen und Spinzustände des Eisens ermöglichten der Natur Enzyme zu entwickeln, die unterschiedliche Oxidationsreaktionen bewerkstelligen können.

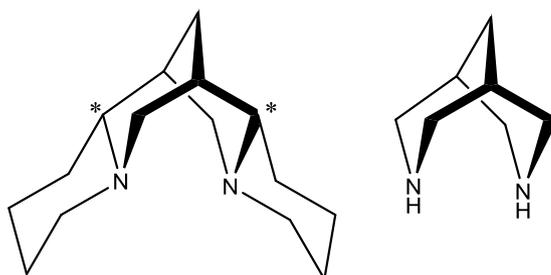
Der Mensch macht sich insbesondere die katalytischen Eigenschaften des Eisens nach dem Vorbild der Natur zu Nutze.<sup>4</sup> Durch das große Vorkommen, sowie die leichte Förderung und Rückgewinnung von Eisen, ist dieser Rohstoff niedrig im Preis und gut zugänglich. Vorteilhaft sind außerdem die hohe Umweltverträglichkeit und die einfache Handhabung von Eisenverbindungen.

Dabei wird das Verständnis der Natur, welches durch intensives Erforschen der natürlichen Enzyme und anhand biomimetischer Modellsysteme gewonnen wurde, in technischen Prozessen eingesetzt.<sup>5</sup> Um dieses Verständnis weiter zu vertiefen, ist es wichtig, Struktur-Wirkungs-Beziehungen zu erkennen und den Einfluss der elektronischen Eigenschaften auf die Reaktivität zu untersuchen. Darauf soll in dieser Arbeit hauptsächlich eingegangen werden.

Somit ist es möglich, bessere Ausbeuten, erhöhte Selektivität und eine günstigere Energiebilanz zu erzielen. Dies sind alles Faktoren, denen gerade im Bereich der „green/white chemistry“, die darauf abzielt Umweltverschmutzung zu vermeiden und nachhaltig zu wirtschaften,<sup>6</sup> eine große Bedeutung zukommt und die im Zusammenhang mit immer knapper werdenden Ressourcen ein wachsendes Gewicht darstellen.

## 1.2. Bispidine und ihre Komplexchemie

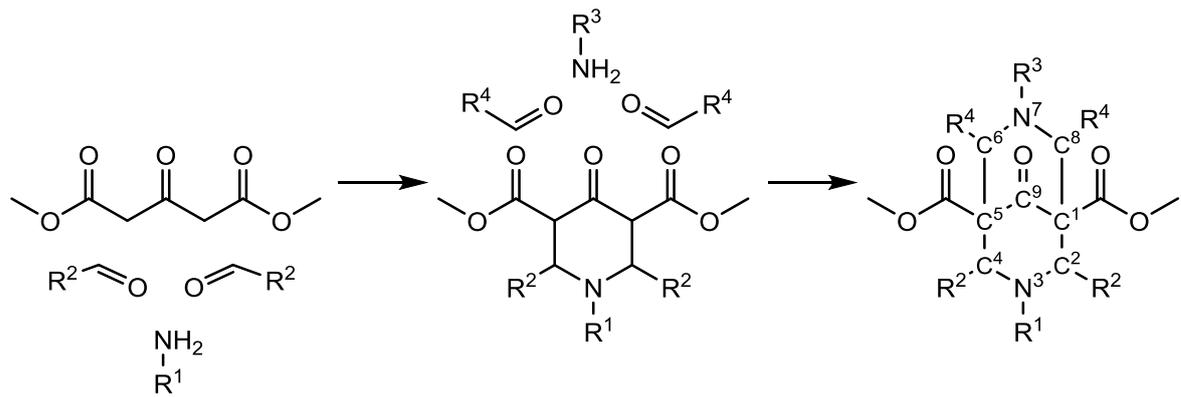
Der Begriff Bispidin bezeichnet die Klasse der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanderivate und leitet sich trivial von **Bis-Piperidin** ab. Erstmals wurde diese Bezeichnung 1930 von Mannich verwendet.<sup>7</sup> Bispidine sind strukturell mit dem Naturstoff Spartein verwandt, welcher das Hauptalkaloid in Besenginster und einigen Lupinenarten darstellt<sup>8</sup> (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Strukturen von Spartein (links) und 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan (rechts).

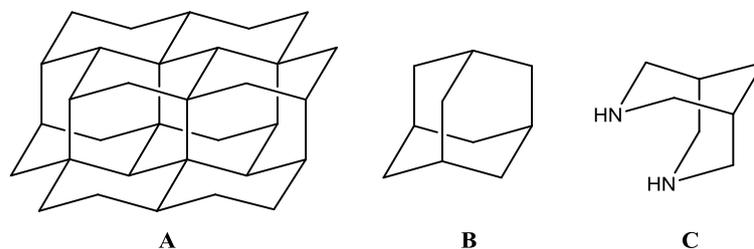
Sparteine kommen in vielen Pflanzen vor und finden in der Medizin vor allem Anwendung als Antiarrhythmikum<sup>9, 10</sup>, als Ionenkanalblocker<sup>11, 12</sup> und als Uterotonikum<sup>13</sup>. Weitere Verwendung findet es als chirale Base<sup>14</sup> und als Ligand in der asymmetrischen Synthese.<sup>15</sup> Bispidine besitzen ebenso wie Spartein analgetische<sup>16-18</sup> und antiarrhythmische<sup>19-21</sup> Eigenschaften.

Die Synthese erfolgt mittels zweier sukzessiver doppelter Mannichreaktionen, während die in einer Aminoalkylierung aus einem Aldehyd und einem Amin intermediär gebildete Iminiumspezies von einer CH-aziden Komponente nukleophil angegriffen wird.<sup>7</sup> Hierbei entsteht im ersten Schritt das Piperidon, welches dann weiter zum Bispidin umgesetzt wird (Abbildung 1.2). Enantiomerenreine asymmetrische Bispidine können über eine Michael-Addition als Schlüsselschritt dargestellt werden.<sup>22</sup>



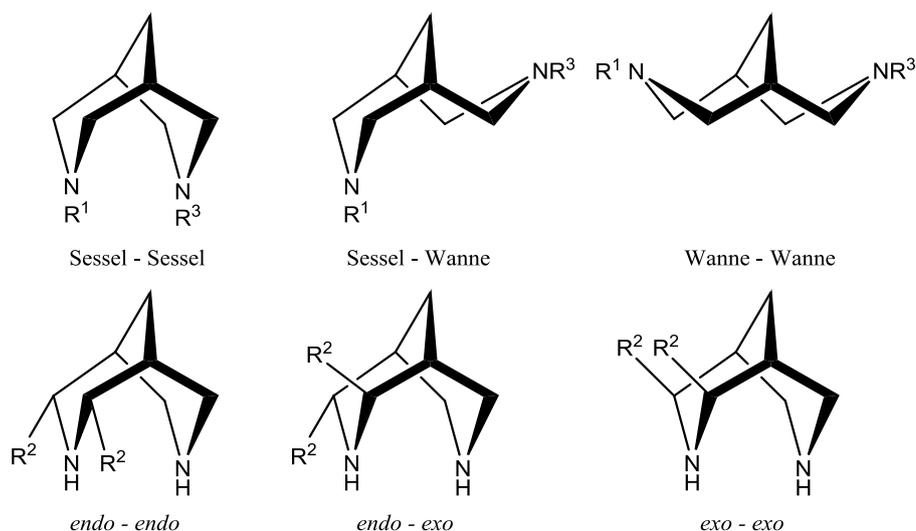
**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung der Bispidinsynthese nach Mannich.<sup>7</sup>

Die einfache Synthese der Bispidine und die leicht zu variierenden Edukte erlauben eine Vielzahl an Möglichkeiten den polydentaten Bispidinliganden zu gestalten. Als Liganden besitzen Bispidine das gleiche starre, adamantanartige Grundgerüst wie Spartein (Abbildung 1.1 und Abbildung 1.3). Durch mögliche Substitutionen (Abbildung 1.2) kann Einfluss auf die Donoreigenschaften des Bispidins als Liganden genommen werden.



**Abbildung 1.3:** Diamantstruktur (A) im Vergleich zu Adamantan (B) und Bispidin (C).

Das Bispidin-Grundgerüst kann in drei Konformationen vorliegen (Abbildung 1.4). Dabei bestimmen die Substituenten, welche die energetisch günstigste ist.



**Abbildung 1.4:** Mögliche Konformere und Konfigurationsisomere des 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonans.<sup>23</sup>

Für die Koordinationschemie ist nur die Sessel-Sessel-Konformation von Interesse, da hier die nötige Präorganisation der freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome, die hierbei in Richtung eines Metallzentrums zeigen, vorhanden ist. Diese Konformation geht nur bei sterisch anspruchsvollen Resten  $R^1$  und  $R^3$  in die Sessel-Wanne-Form und bei zusätzlicher Protonierung an  $N^3$  und  $N^7$  in die Wanne-Wanne-Konformation als thermodynamisch günstigste Form über.<sup>23-25</sup> Bei Zugabe eines Metalls zur Komplexierung des Liganden kann jedoch eine Sessel-Wanne-Form durch eine Konformationsänderung wieder in das Sessel-Sessel-Isomer überführt werden.

Bei Substitution in  $C^2$ - und  $C^4$ -Position ( $R^2$ ) ergeben sich drei Konfigurationsisomere. Dabei kann jeder Substituent in *endo*- oder *exo*-Orientierung stehen. Thermodynamisch am stabilsten ist das *endo-endo*-Isomer (Abbildung 1.4).<sup>23</sup> Besitzen diese Reste weitere Donorfunktionen (z.B. Pyridine), ergeben sich tetradentate Liganden. Bei der Einführung weiterer Donorfunktionen an einem, oder beiden, der Stickstoffe  $N^3$  oder  $N^7$  werden entsprechend penta-, hexa- oder octadentate Ligandensysteme erhalten.<sup>26, 27</sup>

Die hohe Rigidität des Bispidin-Grundgerüsts<sup>28-30</sup>, sowie die Flexibilität in der Koordinationssphäre<sup>23, 31</sup> und der hohe Grad an Präorganisation zeichnen die Bispidine als sehr gut geeignete Liganden aus, die stabile Komplexe mit einer Vielzahl an Metallen bilden können. Es wurden bereits viele Bispidinkomplexe synthetisiert und untersucht, darunter Verbindungen mit fast allen Übergangsmetallen der 3d-Reihe, wie Vanadium<sup>32</sup>, Chrom<sup>33</sup>, Mangan<sup>34</sup>, Eisen<sup>35</sup>, Kobalt<sup>36</sup>, Nickel<sup>28</sup>, Kupfer<sup>37</sup> und Zink<sup>28</sup>. Auch wurden

Bispidinkomplexe mit Ruthenium dargestellt.<sup>38</sup> Analoge Komplexe zu *cis*-Platin mit Bispidinen wurden synthetisiert und auf ihre Fähigkeit als Antikrebsmittel untersucht.<sup>39</sup>

Die Bispidine bilden meist eine verzerrt oktaedrische, beziehungsweise quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre aus. Bispidine zweiter Generation sind zu weiteren Koordinationsgeometrien, wie beispielsweise trigonalen Prismen oder pentagonalen Pyramiden fähig.<sup>30, 40</sup>

Die genannten Kriterien führen in vielen Fällen, besonders bei Kupfer(II)-Bispidinkomplexen, zu hohen Komplexstabilitäten.<sup>31</sup> Außerdem führt die Starrheit des Liganden in einer Vielzahl von Metall-Komplexen zu vergleichbaren Bindungsverhältnissen<sup>23</sup> und sogar bei unterschiedlichen Oxidationsstufen eines Metalls können im Bispidinrückgrat annähernd die gleichen Bindungsverhältnisse gefunden werden, was aus röntgenstrukturanalytischen Daten hervorgeht.<sup>41</sup>

Des Weiteren werden durch die besondere Rigidität die Redoxeigenschaften der Bispidin-Metallkomplexe beeinflusst. Ebenso kann eine erhöhte Reaktivität in vielen Reaktionen der Bispidinkomplexe im Vergleich mit ähnlichen Metallkomplexen festgestellt werden. Dieser Sachverhalt wird unter anderem mit einer niedrigen Reorganisationsenergie erklärt, welche für das Kupfer(I/II)bispidin-Redoxpaar<sup>42</sup> und für einige Eisen(III/IV)bispidin-Redoxpaare<sup>43</sup> bestimmt worden sind.

Bispidin-Metallkomplexe finden Anwendung in der Aziridinierung,<sup>44-46</sup> als Radiopharmaka,<sup>47</sup> in der Catecholoxidation,<sup>48-51</sup> der Epoxidierung von Olefinen,<sup>38, 52, 53</sup> der Cyclohexanoxidation,<sup>54, 55</sup> Halogenierungsreaktionen<sup>56</sup> und Sulfoxidationsreaktionen.<sup>57, 58</sup> Weitere Anwendung finden Bispidine in Verbindung mit Lanthanoiden als Shift-Reagenzien<sup>59</sup>, mit Kupfer(II) zur enantioselektiven Henry-Reaktion<sup>60</sup> oder mit Palladium(II) zur katalytischen Racematspaltung sekundärer Alkohole.<sup>61</sup>

### 1.3. Hochvalente Metalloxo-Spezies

Sowohl in der Technik, als auch in der Natur sind hochvalente, terminale Metalloxo-Spezies ein Schlüsselintermediat in Oxidationsprozessen.<sup>62</sup> Gerade die Übergangsmetalle, von Mangan, über Eisen, Kobalt und Nickel bis hin zu Kupfer, können in verschiedenen Oxidationsstufen stabilisiert werden und sind dadurch in der Lage, unter anderem Sauerstoff zu aktivieren, Sauerstoffatome auf Substrate zu übertragen oder andere Oxidationsprozesse zu katalysieren.

Als prominentes Beispiel für einen solchen hochvalenten Oxo-Komplex aus der Natur sei der sauerstoffproduzierende Komplex in PhotosystemII genannt, welcher aus mehreren Mangan-Zentren aufgebaut ist, die während eines Katalysezyklus verschiedene Oxidationsstufen durchlaufen.

Damit die chemischen und physikalischen Eigenschaften der hochvalenten Manganoxo-Komplexe besser verstanden werden können, wurden bereits viele Häm- und nicht-Häm-Mangankomplexe synthetisiert und mit Röntgenstrukturanalyse und anderen spektroskopischen Methoden charakterisiert.<sup>63-66</sup> Es konnte gezeigt werden, dass diese Spezies verschiedene Oxidationsreaktionen, wie C-H-Bindungsaktivierung, Alken-Epoxidierung, Halogenierung und Elektronentransferreaktionen bewerkstelligen können.<sup>67-72</sup>

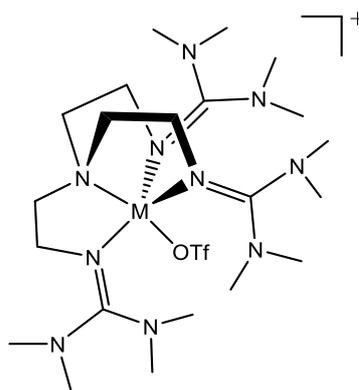
Ebenso von Interesse sind Kobalt(IV)oxo-Komplexe, welche als reaktive Intermediate in Alkanhydroxylierungen vorgeschlagen wurden.<sup>73-75</sup> Die Oxidation ausgehend von  $\text{Co}^{\text{II}}$  erfolgt hierbei oft mittels *m*CPBA oder Iodosobenzolderivaten.<sup>75, 76</sup>

Weitere Oxokomplexe sind unter anderem von Nickel<sup>77</sup>, Kupfer<sup>78, 79</sup>, Vanadium<sup>79</sup> und Chrom<sup>80</sup> bekannt. Diese sind von Interesse, da sie in Oxidationsreaktionen als Katalysator fungieren können<sup>81</sup>. So sind Nickeloxo-Komplexe beispielsweise in der Gasphase in der Lage Methan zu Methanol zu oxidieren.<sup>82</sup> Aufgrund dieser Tatsache sind diese Metallkomplexe weitestgehend charakterisiert und untersucht, jedoch nicht absolut verstanden und somit Gegenstand kontroverser Diskussionen. Dabei ist auch umstritten, ob in den Verbindungen eine Metalloxo-Spezies, beispielsweise  $\text{Co}^{\text{IV}}$ -oxo, vorliegt oder die Bindungsverhältnisse besser mit einer Metalloxyl-Spezies, in diesem Beispiel  $\text{Co}^{\text{III}}$ -oxyl, beschrieben werden können. So wird angenommen, dass eine sogenannte „oxo-

wall“ zwischen den Metallen Fe-Ru-Os und Co-Rh-Ir besteht. Die zentrale Annahme hierbei ist, dass Metalle in einem tetragonalen Umfeld, die links dieser imaginären Grenze stehen Oxo-Komplexe bilden können, während die Metalle rechts dazu tendieren Metalloxyl-Komplexe zu bilden.<sup>83, 84</sup>

Das größte Interesse besteht jedoch an Eisenoxo-Komplexen, die in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht wurden.<sup>85, 86</sup> Dabei besitzen natürlich vorkommende Eisenenzyme einen high-spin Zustand ( $S = 2$ ), während die meisten synthetischen Modellkomplexe im intermediate-spin Zustand ( $S = 1$ ) vorliegen.

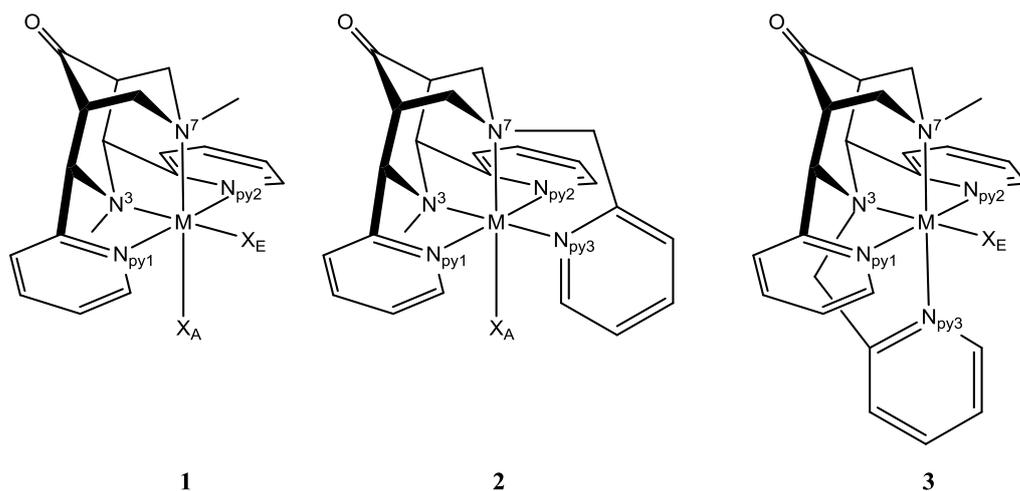
Unter anderem ist dabei der TMG<sub>3</sub>tren-Ligand ( $L^5$ ) von Interesse, da dieser in der Lage ist, einen high-spin Eisen(IV)oxo-Komplex zu stabilisieren (Abbildung 1.5).<sup>87</sup>



**Abbildung 1.5:** Koordination des TMG<sub>3</sub>tren-Liganden um ein zweifach positiv geladenes Metallzentrum.<sup>88</sup>

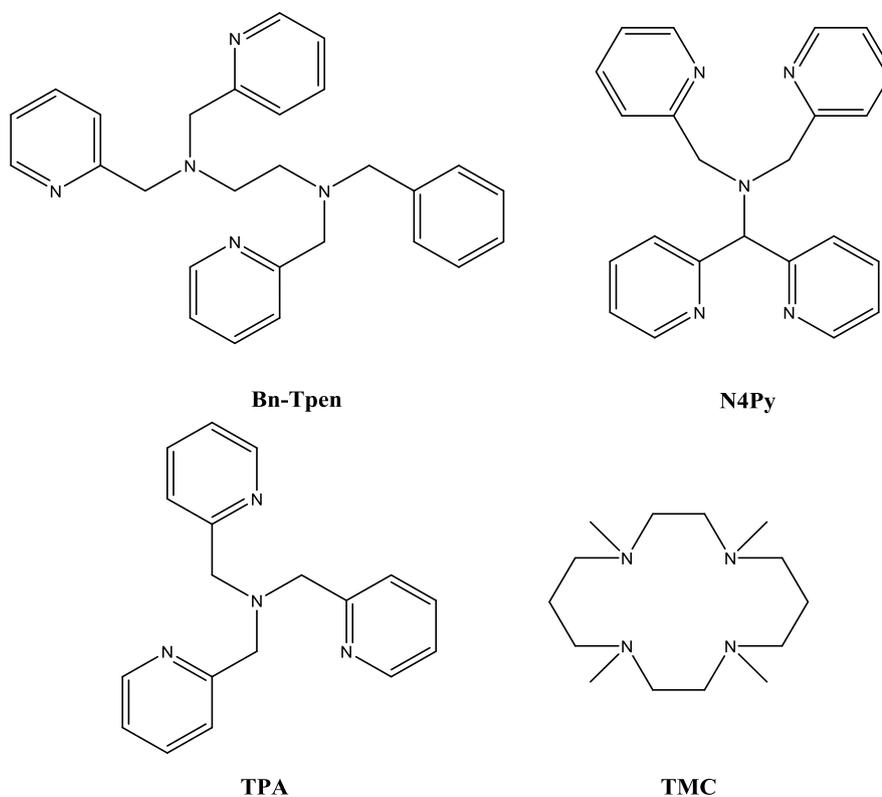
Mit diesem Ligand ist es ebenso möglich Kobalt(IV)-<sup>76</sup> und Nickel(III)oxo-Spezies<sup>77</sup> zu bilden. Dabei sind die Metalloxo-Komplexe der späten Übergangsmetalle Kobalt und Nickel ebenfalls attraktive Ziele für mechanistische Untersuchungen im Zusammenhang mit der selektiven Funktionalisierung von CH-Bindungen.<sup>62</sup> Diese weisen computerchemischen Rechnungen zu Folge mutmaßlich eine höhere Reaktivität als die analogen Eisen(IV)oxo-Komplexe auf.<sup>89</sup>

Gleichermaßen von Interesse sind die reaktiven Bispidineisen(IV)-Komplexe, die bisher die höchsten Redoxpotentiale und sehr hohe Reaktivitäten zeigen und daher weiter intensiv erforscht werden (Abbildung 1.6).



**Abbildung 1.6:** Strukturen von Komplexen mit einem tetradentaten Bispidin (**1**) und zwei isomeren pentadentaten Bispidinderivaten (**2** und **3**). (Estergruppen an C<sup>1</sup> und C<sup>5</sup> sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.) X<sub>A</sub> = axialer Ligand; X<sub>E</sub> = äquatorialer Ligand.<sup>23</sup>

Es wurden bereits viele Ligandensysteme entwickelt, die hochvalente Metallkomplexe stabilisieren können (Abbildung 1.7).<sup>85</sup>



**Abbildung 1.7:** Weitere Beispiele an Liganden für eisenkatalysierte Oxidationsreaktionen.<sup>90</sup>

Diese Ligandensysteme haben stickstoffhaltige Donorgruppen, wie beispielsweise Pyridine, Imidazole, Amide oder sekundäre und tertiäre Amine, wodurch eine enzymähnliche Umgebung geschaffen wird. Zu beachten ist dabei allerdings, dass in Enzymen die Metalle im aktiven Zentrum nicht nur durch stickstoffhaltige Donoren koordiniert sind, sondern auch Schwefelatome, beispielsweise aus Thiolen oder Thioether, sowie Sauerstoffatome, z.B. in Form von Carboxylaten, in der Koordinationssphäre vorhanden sind. Dies wird in den hier vorgestellten Ligandensystemen vernachlässigt. Es kann zwischen pentadentaten Ligandensystemen, zu denen die Liganden Bn-Tpen und N4Py zählen, und tetradentaten Liganden, wie TPA und TMC unterschieden werden. Wie bereits erwähnt, können Bispidine sowohl vier, als auch fünf Donorgruppen zur Komplexierung eines Metalls besitzen und können somit in beiden Klassen vertreten sein.

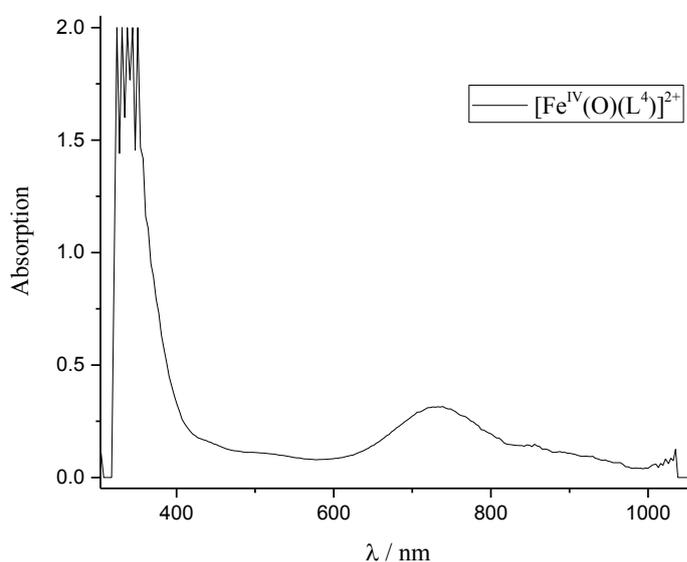
#### 1.4. Eisenkatalysierte Oxidationsprozesse

In der Natur werden die für Oxidationsprozesse verantwortlichen Eisenenzyme in die Klasse der Häm- und nicht-Häm Eisenenzyme eingeteilt. Ein Beispiel unter vielen Häm-Eisenenzymen ist das Cytochrom P450, welches molekularen Sauerstoff in organische Moleküle einbaut.<sup>91, 92</sup> Als reaktive Spezies dient eine hochvalente Eisen(IV)oxo-Verbindung, die durch das Porphyringerüst stabilisiert wird.

Viele Dioxygenasen, Bleomycin und die Methanmonooxygenase gehören zur Gruppe der nicht-Häm Eisenenzyme.<sup>1-3</sup> Das zentrale Eisenatom ist hierbei von Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen komplexiert. Natürlich vorkommende Eisen-Enzyme besitzen in der Regel einen Grundzustand mit  $S = 2$  für Eisen(IV), während die meisten Modellsysteme einen Grundzustand mit  $S = 1$  aufweisen. Jedoch wurden auch schon Eisen(IV)oxo-Komplexe mit  $S = 2$  veröffentlicht.<sup>53, 88, 93, 94</sup>

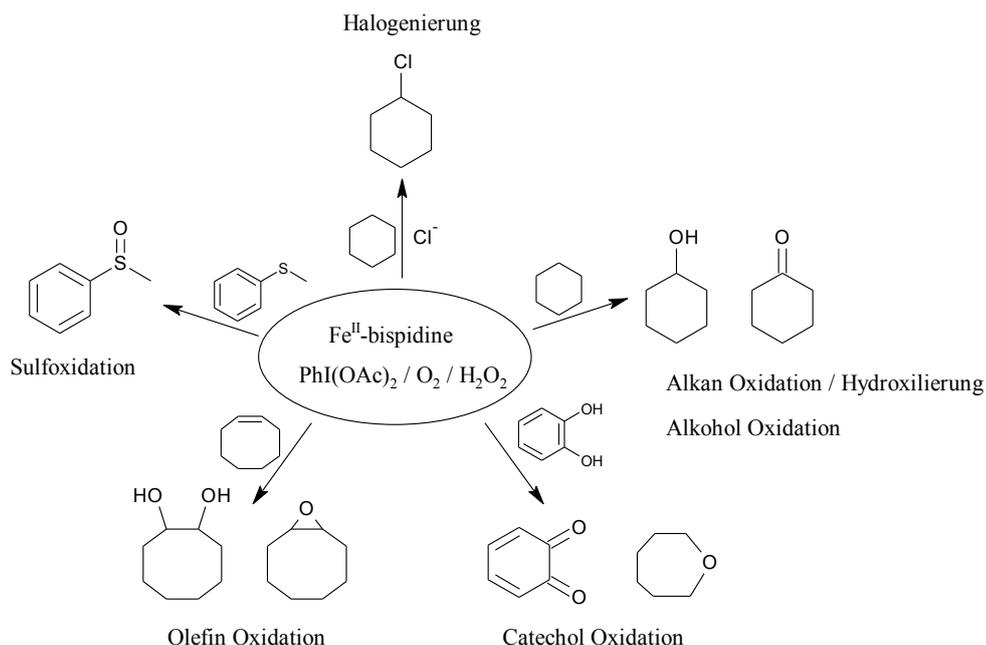
Unter den aufgeführten Eisenkomplexen zählen die Eisenbispidinkomplexe zu den aktivsten Katalysatoren, sowohl in CH-Aktivierungsreaktionen, als auch in Sauerstoffübertragungsreaktionen.

Bispidineisen(II)-Komplexe können leicht mit Iodosobenzolderivaten zu reaktiven Bispidineisen(IV)oxo-Komplexen oxidiert werden. Gleichfalls kann Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff als Oxidationsmittel dienen.<sup>58</sup> Diese Eisen(IV)oxo-Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden, deren Grundzustand ein intermediate-spin ( $S = 1$ ) Zustand ist<sup>95</sup>, zeigen im UV/Vis-NIR-Spektrum eine charakteristische Absorption bei circa 730 bis 740 nm, die auf einem d-d-Übergang beruht.<sup>96</sup> Der Extinktionskoeffizient dieser Absorption liegt bei  $\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .<sup>52</sup> Eine weitere Absorption mit großem  $\epsilon$  im Bereich um 400 nm ist einem Ligand zu Metall Charge-Transfer Übergang zuzuordnen (Abbildung 1.8).



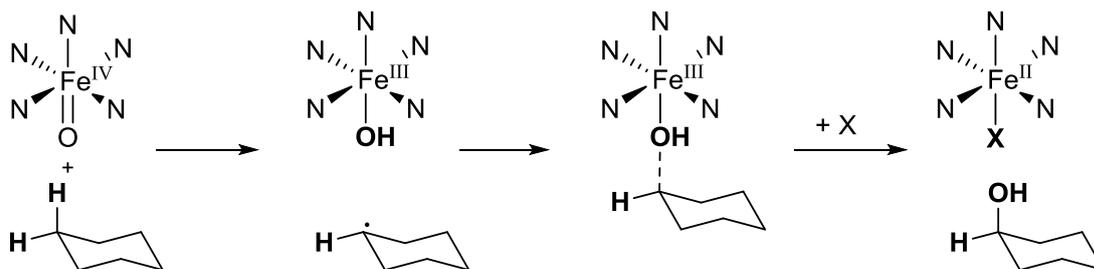
**Abbildung 1.8:** UV/Vis-NIR-Spektrum von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  1 mM in MeCN ( $\lambda_{\text{max}} = 738 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).<sup>52</sup>

Bispidineisen(IV)oxo-Komplexe und Bispidineisen(III)hydroperoxo-Komplexe stellen ebenfalls eine reaktive Zwischenstufe in vielen Oxidationsreaktionen dar.<sup>97-99</sup> Beispielsweise können Alkene epoxidiert und dihydroxiliert<sup>52, 97</sup>, Alkane zu Alkoholen und Ketonen oxidiert<sup>54, 55</sup> oder chloriert<sup>56</sup> und Sulfide zu Sulfoxiden oxidiert<sup>100</sup> werden (Abbildung 1.9). Wird Wasserstoffperoxid als Reoxidant für das Eisen verwendet, verläuft die Oxidation katalytisch.<sup>53</sup> Weitere mögliche Reaktionen mit Bispidineisen(IV)oxo-Komplexen sind die Wasseroxidation<sup>101</sup> und die Methanbildung aus organischen Sulfiden.<sup>102, 103</sup>



**Abbildung 1.9:** Mögliche Oxidationsreaktionen mit Eisenbispidinkomplexen.

Die CH-Aktivierung mittels Eisenbispidinkomplexen wurde bereits intensiv erforscht. Dabei dient unter anderem Cyclohexan als Substrat für die Experimente und eine Eisen(IV)oxo-Spezies wird als katalytisch aktives Intermediat angenommen.<sup>55</sup> In Abbildung 1.10 wird der Mechanismus der Oxidation mit einem Bispidineisen(IV)oxo-Komplex unter Ausschluss von Sauerstoff gezeigt. Hierbei abstrahiert der Eisen(IV)oxo-Komplex Sauerstoff ein Wasserstoffatom, wobei eine Eisen(III)hydroxo-Spezies und ein Alkylradikal entstehen. Anschließend entstehen in einem Rebound-Mechanismus Cyclohexanol und Eisen(II). Dieser Mechanismus wird auch von DFT-Rechnungen gestützt.<sup>55</sup> Für andere Eisen(IV)-Komplexe wurde ein Mechanismus ohne Rebound der Hydroxo-Gruppe an das Alkylradikal postuliert.<sup>90</sup>

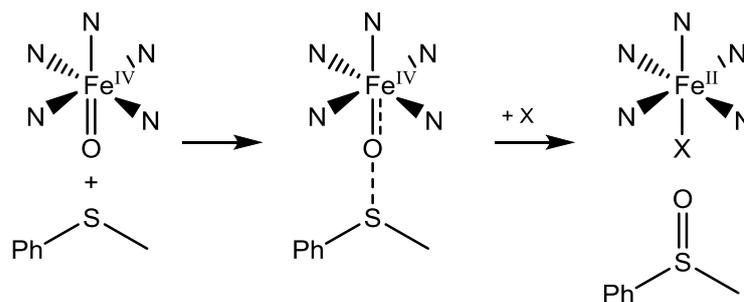


**Abbildung 1.10:** Mechanismus der Cyclohexanoxidation mit Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexen.  
X = Lösungsmittel.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann dieser mit dem Alkylradikal zu einem Peroxoradikal reagieren. Zwei solche Peroxoradikale können in einer Folgereaktion nach einem Russel-Mechanismus zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und einem Molekül Sauerstoff disproportionieren.<sup>104</sup>

Die Bispidineisen-Komplexe gehören unter den Komplexen in der nicht-Häm Eisenchemie zur katalytischen Oxidation von Alkanen zu den aktivsten, wobei Komplexe mit tetradentaten Bispidinliganden aktiver in der Alkanoxidation sind, als solche mit pentadentaten Liganden.<sup>54, 55</sup>

Hochvalente Eisenoxo-Spezies sind ebenso in der Lage Thioether katalytisch zu oxidieren.<sup>105-109</sup> Dabei ist dieses Verhalten ähnlich den Rutheniumbispidin-Komplexen, die neben Katalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen auch effektive Katalysatoren für die Oxidation von Thioethern, wie beispielsweise Thioanisol, sind.<sup>38, 57</sup> Bei diesen Systemen kann jedoch eine Isomerisierung des Ru-O gebundenen Sulfoxids zu einem Ru-S gebundenen Sulfoxid auftreten. Dies hat zur Folge, dass die Reaktion wesentlich behindert wird, da eine Verdrängung des Sulfoxids in S-gebundener Form durch ein Lösungsmittelmolekül deutlich langsamer abläuft, als bei einem O-gebundenen Sulfoxid.<sup>110</sup> Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe zeigen ähnliche Reaktivität in Bezug auf die Oxidation von Thioethern, wobei Eisenkomplexe mit pentadentaten Bispidinliganden eine höhere Reaktivität zeigen, als solche mit tetradentaten Bispidinliganden.<sup>100</sup> Mit Hilfe von DFT-Rechnungen, in denen gezeigt wurde, dass die Energiebarriere für die Sulfoxidation durch die pentadentaten Eisen(IV)oxo-Bispidine niedriger als die für Komplexe mit tetradentaten Liganden ist, konnte diese Beobachtung erklärt werden.<sup>100</sup>

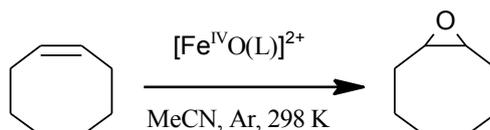


**Abbildung 1.11:** Mechanismus der Sulfoxidation mit Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexen.  
X = Lösungsmittel.

Abbildung 1.11 zeigt den Mechanismus der Sulfoxidation, wie er experimentell gezeigt und mit DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte.<sup>100</sup> Hierbei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Übertragung des Sauerstoffes auf den Schwefel. Eine Bindungsisomerisierung von Fe-O zu Fe-S wurde nicht beobachtet. Es konnte mit Hilfe von gaschromatographischen Untersuchungen gezeigt werden, dass bei der Betrachtung mit deutlichem Überschuss an Substrat ausschließlich das Sulfoxid entsteht und keine weitere Oxidation zum Sulfon stattfindet.<sup>100</sup> Wird jedoch eine längere Reaktionszeit beobachtet, so kann mit einer um den Faktor 400 kleineren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch die Bildung des Sulfons nachgewiesen werden und als weiteres Reaktionsprodukt Methan gefunden werden.

Bisherige Untersuchungen zeigen, dass Eisenbispidinkomplexe zu den aktivsten nicht-Häm Eisenkomplexen bei der Oxidation von Sulfiden zählen.<sup>100, 111</sup>

Andere Heteroatome, wie beispielsweise Phosphor, können ebenfalls mit nicht-Häm Eisenkomplexen katalytisch oxidiert werden.<sup>112</sup> Hierbei spielt wesentlich die Sauerstoffaffinität des Heteroatoms eine Rolle.



**Abbildung 1.12:** Epoxidierung von Cycloocten mit Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexen.<sup>52</sup>

Auch die Epoxidierung von Alkenen, wie etwa Cycloocten, mit Eisenbispidinkomplexen wurde bereits untersucht (Abbildung 1.12). Diese Reaktion kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen, entweder über einen konzertierten oder einen schrittweisen Reaktionsweg ablaufen. Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden weisen unter aeroben Bedingungen das Epoxid als Hauptprodukt auf, wobei der Komplex mit  $L^4$  das Epoxid als einziges Produkt zeigt. Wird unter Argonatmosphäre und mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel gearbeitet, entstehen *trans*-Diol und Epoxid in gleichen Mengen. Dies spricht für einen schrittweisen Mechanismus.<sup>52</sup>

## 1.5. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der bereits bekannten Bispidinligandensysteme, die sich hauptsächlich durch ihre unterschiedlichen Substitutionsmuster auszeichnen, auf die elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum im Bispidinkomplex und der damit zusammenhängenden Reaktivität der entsprechenden Eisenbispidinkomplexe zu untersuchen. Diese Komplexe werden hinsichtlich ihrer Reaktivität in CH-Aktivierungsreaktionen, Sauerstoffübertragungsreaktionen und Alkenoxidationen untersucht. Hierzu werden Kinetiken mit verschiedenen Substraten gemessen. Es wird erwartet, dass die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten mit den  $Fe^{III/IV}$ -Redoxpotentialen korreliert werden können. Da davon ausgegangen wird, dass die unterschiedlichen Substituenten am Bispidin einen Einfluss auf die elektronische Umgebung am zentralen Eisenatom ausüben, wodurch die  $Fe^{III/IV}$ -Redoxpotentiale direkt beeinflusst werden, sollen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten den spektrophotometrisch bestimmten Redoxpotentialen gegenüber gestellt werden, um einen möglichen Trend zu erkennen.

Weiterhin werden zur vollständigen Beschreibung des Elektronentransfers bei den Oxidationsreaktionen die Reorganisationsenergien der Eisenkomplexe bestimmt, um zu untersuchen, welchen Einfluss diese auf die Reaktivität haben.

Dies soll dazu führen, einen plausiblen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität der Eisenbispidinkomplexe herzustellen, damit Vorhersagen getroffen werden können

wie neue Ligandenkomplexe reagieren, beziehungsweise die Ligandensysteme für eine Anwendung in der Katalyse optimiert werden können.

Außerdem sollen die Redoxpotentiale weiterer Metalloxo-Komplexe untersucht und mit den Eisenbispidinkomplexen verglichen werden. Um eine Gegenüberstellung der Eisen(IV)oxo-Spezies im high-spin und intermediate Spinzustand zu ermöglichen, wird der Eisenkomplex mit dem Liganden  $L^5$  herangezogen, da dieser den ersten high-spin Eisen(IV)oxo-Komplex bildet. Mit diesem Liganden sind zudem die Kobalt und Nickel-Komplexe bekannt. Um weitere mechanistische Einblicke zu erhalten, sollen die Oxo-Komplexe der verschiedenen Metallzentren Eisen, Kobalt und Nickel mit dem Liganden  $L^5$  betrachtet und deren Reaktivitäten und Redoxpotentiale bestimmt werden.

Insgesamt wird somit eine Reihe an Substraten eingesetzt und der Einfluss des Liganden, des Spinzustandes und des Metallzentrums auf die Reaktivität untersucht.



## 2. Untersuchungen zur Reaktivität von Bispidineisen(IV)oxo-Komplexen

### 2.1. Kenntnisstand

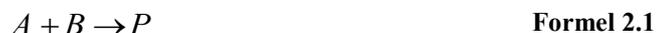
Die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Reaktionen, bei denen Substrate oxidiert werden, steht im Mittelpunkt der Erforschung des Reaktivitätsverhaltens von Eisen(IV)oxo-Komplexen.

Bisher konnte gezeigt werden, dass die Bispidineisenkomplexe im Vergleich mit anderen Eisenkomplexen verwandter Liganden, wie beispielsweise N4Py, Bn-Tpen, TMG3tren, TPA oder TMC (vergleiche Kapitel 1, Abbildung 1.7), die höchste Reaktivität bezüglich verschiedener Oxidationsreaktionen aufweisen.<sup>90, 113</sup> Jedoch sind bisher nur sehr wenig kinetische Daten bekannt.

Damit die verschiedenen bekannten Systeme untereinander verglichen werden können, wird sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, als auch welche Produkte gebildet werden. Insbesondere Substrate, die zum Reagieren einen hohen energetischen Aufwand erfordern, wie beispielsweise Cyclohexan mit einer hohen CH-Bindungsdissoziationsenergie, eignen sich sehr gut um die unterschiedlichen Reaktivitäten der Systeme zu verdeutlichen und zu quantifizieren. Dabei wird, auf Grundlage von Messungen zu kinetischen Isotopeneffekten<sup>114</sup> und DFT-Studien<sup>54</sup>, der erste Schritt der Oxidationsreaktion, nämlich der des Protonen-gekoppelten Elektronentransfers<sup>115</sup>, als geschwindigkeitsbestimmend angenommen und ist daher von besonderem Interesse.<sup>112, 116</sup>

Während der Reaktion wird die Eisen(IV)oxo-Spezies in eine Eisen(II)-Spezies überführt. Dabei kann die Abnahme der typischen d-d-Bande der Eisen(IV)oxo-Spezies verfolgt werden. Die übereinandergelegten UV/Vis-NIR-Spektren zeigen einen isosbestischen Punkt, der darauf hindeutet, dass nur vernachlässigbar kleine Konzentrationen anderer Eisenverbindungen, wie beispielsweise Eisen(III), an der Reaktion beteiligt sind.<sup>117</sup>

Im Allgemeinen ist die Geschwindigkeit der Oxidation organischer Substrate mit Eisenoxo-Komplexen abhängig von der Konzentration des Komplexes A und des Substrates B. Bei der Reaktion entsteht das Produkt P. Daraus folgt nach der Reaktionsgleichung



das Geschwindigkeitsgesetz für die Abnahme der Komplexkonzentration:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \quad \text{Formel 2.2}$$

Es wird angenommen, dass die betrachteten Reaktionen sowohl in A als auch in B erster Ordnung verlaufen. Um die Messung zu vereinfachen und eine Auswertung in Abhängigkeit nur einer Eduktkonzentration durchzuführen, können die Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster Ordnung bestimmt werden. Dazu wird das Substrat (B) in einem deutlichen Überschuss eingesetzt, was zur Folge hat, dass die Konzentration dieses Reaktanden im Verlauf der Reaktion als konstant angenommen werden kann. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch von der Konzentration des anderen Reaktionspartners (A) abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann wie folgt berechnet werden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{obs}[A], \text{ wobei } k_{obs} = k_2[B] \quad \text{Formel 2.3}$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  beschreibt den Einfluss der Konzentration von B auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wird dieses Gesetz integriert wird folgende Formel erhalten:

$$\ln[A] = -k_{obs}t + D \quad \text{Formel 2.4}$$

Hierbei ist D die Integrationskonstante, die sich mit Hilfe der Anfangskonzentration  $[A]_0$  bestimmen lässt

$$D = \ln[A]_0 \quad \text{Formel 2.5}$$

Damit ergibt sich:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_{\text{obs}} t} \quad \text{Formel 2.6}$$

Wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  für verschiedene Konzentrationen  $[B]$  bestimmt, kann aus dem linearen Zusammenhang zwischen den  $k_{\text{obs}}$ -Werten und den Startkonzentrationen des Substrates die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  bestimmt werden.<sup>118</sup> Ist ein solcher linearer Zusammenhang gegeben, kann auch geschlussfolgert werden, dass die beobachtete Reaktion in erster Ordnung von der Konzentration  $[B]$  abhängt. Ist dies nicht der Fall, so liegt der Reaktion ein anderer Mechanismus zu Grunde.

## 2.2. Eisenkomplexe pentadentater Bispidinliganden

Es werden die Reaktivitäten der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit den pentadentaten Bispidinliganden  $L^2$ ,  $L^2$ -ol, MeO- $L^2$ ,  $L^3$  und  $L^4$  (siehe Ligandenverzeichnis) untersucht. Dabei wird auf die CH-Aktivierung, die Sauerstoffübertragung und die Oxidation von Alkenen eingegangen. Als Substrate wurden Cyclohexan, Diphenylcarbinol, Triphenylphosphin ( $\text{PPH}_3$ ), Thioanisol, *cis*-Cycloocten und *Z*-Stilben verwendet.

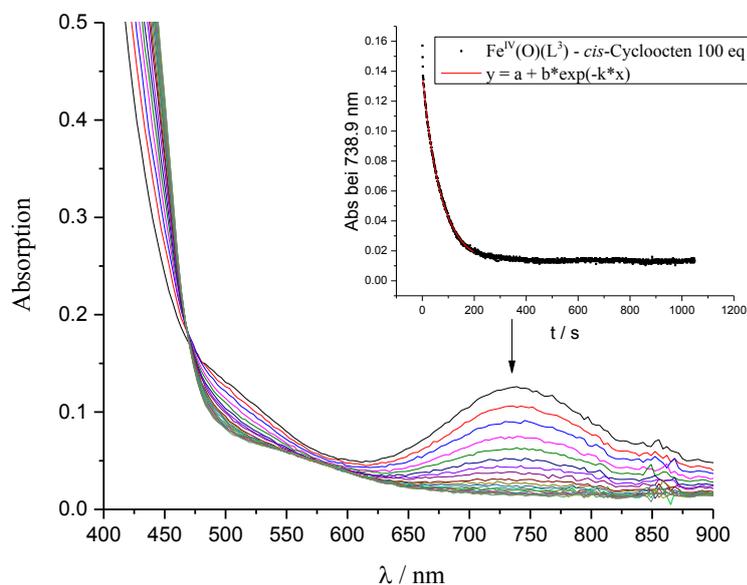
Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter denselben Bedingungen (25 °C, Argonatmosphäre, absolutes Acetonitril) durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit zu erreichen. Jede Reaktion wurde dreimal wiederholt und ein Mittelwert gebildet.

Das Ansetzen des aktiven Bispidineisen(IV)oxo-Komplexes erfolgte unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Für eine Standardreaktion wurden  $2.00 \cdot 10^{-5}$  mol Bispidineisen(II)triflat (Triflat = Trifluormethansulfonat, OTf) mit 5.00 eq Iodosobenzol in 10.00 ml Acetonitril für 2 min im Ultraschallbad durchmischt. Anschließend wurde überschüssiges Iodosobenzol abzentrifugiert und die erhaltene

Lösung im Verhältnis 1 : 1 mit der Substratlösung in der Messkammer vermischt. Bei 100 %-igem Umsatz des Eisen(II) entsteht dadurch eine 1.00 mM Lösung des Bispidineisen(IV)oxo-Komplexes. Die Konzentration  $[S]$  des Substrates beträgt dabei  $10 \text{ mM} < [S] < 200 \text{ mM}$ .

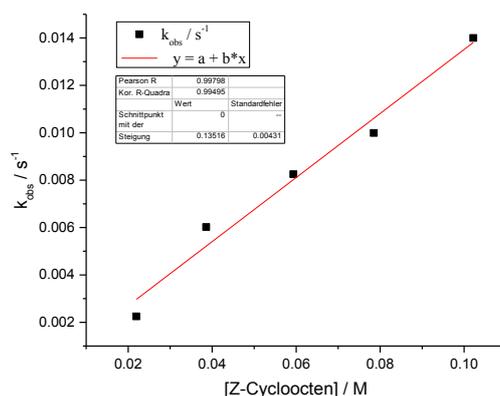
Die zeitabhängigen Spektren wurden in einer Stopped-Flow-Apparatur bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Wird die Abnahme der Absorption bei 730 bis 740 nm der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L})]^{2+}$ -Spezies verfolgt, kann daraus die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Es wurden jeweils fünf Substratkonzentrationen vermessen (Daten siehe Anhang 8.2).

Abbildung 2.1 zeigt den zeitlichen Verlauf eines typischen UV/Vis-NIR-Spektrums der Reaktion der Eisen(IV)oxo-Spezies mit einem Reaktanden. Der Abfall der Absorptionsbande bei 738.9 nm zeigt, dass die Eisen(IV)oxo-Spezies abreagiert. Der isosbestische Punkt, bei Vernachlässigung des ersten Spektrums, deutet auf einen direkten Übergang des Eisen(IV)- zurück zum Eisen(II)-Komplex hin. Der exponentielle Fit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung wurde an die experimentellen Werte bis zu einem maximal 80 %-igen Abfall der Absorptionsbande angepasst.



**Abbildung 2.1:** Zeitabhängiges UV/Vis-NIR-Spektrum (großes Bild) und Abfall der Bande bei 738.9 nm (kleines Bild) der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^3)]^{2+}$  (1 mM) mit 100 eq *cis*-Cycloocten bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN.

Aus den so ermittelnden Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung konnte anschließend mittels einer linearen Anpassung die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung gewonnen werden (Abbildung 2.2). Die Fehler der einzelnen Messungen können im Vergleich zu dem Fehler, der sich aus der Standardabweichung der Ausgleichsgeraden ergibt vernachlässigt werden.



**Abbildung 2.2:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^3)]^{2+}$  (1 mM) mit *cis*-Cycloocten bei 25 °C in MeCN.

Tabelle 2.1 fasst die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion aller fünf Eisen(IV)oxo-Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden zusammen.

**Tabelle 2.1:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in  $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ . Fehler ergeben sich aus den Standardabweichungen der konzentrationsabhängigen Messungen.

	CH-Aktivierung		Oxo-Übertragung		Epoxidierung	
	Cyclohexan <sup>114</sup>	Diphenylcarbinol <sup>114</sup>	PPh <sub>3</sub> <sup>114</sup>	Thioanisol <sup>114</sup>	<i>cis</i> -Cycloocten	Z-Stilben
<b>L<sup>2</sup></b>	$(4.91 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(5.86 \pm 0.07) \cdot 10^{-1}$	$(1.13 \pm 0.04) \cdot 10^4$	$(4.80 \pm 0.02) \cdot 10^2$	$(9.41 \pm 0.36) \cdot 10^{-2}$	$(3.69 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
<b>MeO-L<sup>2</sup></b>	$(5.59 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(5.41 \pm 0.11) \cdot 10^{-1}$	$(1.53 \pm 0.04) \cdot 10^4$	$(3.86 \pm 0.12) \cdot 10^2$	$(1.08 \pm 0.08) \cdot 10^{-1}$	$(4.61 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$
<b>L<sup>2</sup>-ol</b>	$(2.56 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(4.34 \pm 0.07) \cdot 10^{-1}$	$(8.35 \pm 0.15) \cdot 10^3$	$(1.29 \pm 0.02) \cdot 10^2$	$(4.40 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$	$(1.85 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
<b>L<sup>3</sup></b>	$(6.82 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(7.37 \pm 0.12) \cdot 10^{-1}$	$(1.74 \pm 0.04) \cdot 10^4$	$(5.48 \pm 0.11) \cdot 10^2$	$(1.35 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}$	$(5.03 \pm 0.17) \cdot 10^{-2}$
<b>L<sup>4</sup></b>	$(1.30 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	$(2.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	$(1.82 \pm 0.03) \cdot 10^2$	$(5.65 \pm 0.10) \cdot 10^0$	$(2.05 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.15 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$

Wie zu erwarten zeigen die verschieden modifizierten Bispidinkomplexe Unterschiede in ihren Reaktivitäten. Hierbei ist zu bemerken, dass ein allgemeiner Trend in der Reihenfolge der Reaktivität von



bei den drei unterschiedlichen Oxidationsreaktionen erkennbar ist. Diese Reihenfolge bestätigt frühere Arbeiten.<sup>99, 114, 119</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten für den Komplex mit  $\text{L}^4$  sind erwartungsgemäß die kleinsten.<sup>54, 55, 113</sup> Die Oxo-Gruppe in dem Bispidineisenkomplex mit  $\text{L}^2$  (ebenso dessen Derivate, sowie  $\text{L}^3$ ) hat zwei Pyridinringe senkrecht zu der Eisen-Sauerstoff-Bindungsachse stehen, während der Komplex mit  $\text{L}^4$  alle drei Pyridinringe parallel zu dieser Achse stehen hat. Außerdem befindet sich die Oxo-Gruppe im  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)$ -Komplex *trans* zu einer relativ langen und flexiblen Eisen-Stickstoff-Bindung ( $\text{Fe}-\text{N}^7$ ). Dagegen steht der Oxo-Gruppe im  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)$ -Komplex eine relativ kurze und rigide Eisen-Stickstoff-Bindung ( $\text{Fe}-\text{N}^3$ ) gegenüber (Abbildung 1.6). Es wurde ein Energieunterschied zwischen den beiden Eisen(IV)oxo-Komplexen im Grundzustand  $S = 1$  von 11.6 kJ/mol berechnet<sup>50</sup>, wobei der Eisen- $\text{L}^4$ -Komplex der stabilere Komplex ist. Daraus resultiert eine Destabilisierung des Eisen(IV)-Komplexes mit Ligand  $\text{L}^2$ , welche für die erhöhte Reaktivität des Eisen- $\text{L}^2$ -Komplexes verantwortlich sein könnte.<sup>50</sup>

Wird die Arrhenius-Gleichung herangezogen, kann aus dem Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion der Eisen(IV)oxo-Komplexe der Liganden  $\text{L}^2$  und  $\text{L}^4$  mit Cyclohexan eine benötigte Energiedifferenz der Aktivierungsenergien zum Übergangszustand von etwa 10 kJ/mol gefunden werden. Eine vergleichbare Differenz der freien Enthalpie wird gefunden, wenn die Eyring-Gleichung verwendet wird. Ebendiese Differenz von 10 kJ/mol in der Enthalpie der Übergangszustände konnte quantenmechanisch reproduziert werden<sup>120</sup> und bestätigt damit die experimentell gefundenen Werte.

Ebenso ist die kleinere Geschwindigkeitskonstante von  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2-\text{ol})$  gegenüber  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)$  nachvollziehbar, da im Rückgrat des Liganden  $\text{L}^2-\text{ol}$  durch den Ersatz der Carbonylfunktion durch eine Alkoholgruppe die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht wird<sup>121</sup>, was zu einer Stabilisierung der hohen Oxidationsstufe am zentralen Eisenatom und somit zu einer verlangsamten Reaktion führt. Auf Grund der elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen wird für  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO}-\text{L}^2)$  ebenfalls eine

erniedrigte Reaktivität, verglichen mit  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)$ , erwartet. Dies ist für die Reaktion mit Diphenylcarbinol und Thioanisol der Fall. Jedoch bei den Reaktionen mit Cyclohexan, Triphenylphosphin, sowie bei den Epoxidierungsreaktionen ist das Gegenteil der Fall. Jedoch sind die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten gering und es kann kein besonders starker Effekt beobachtet werden.

Das asymmetrische Ligandensystem  $\text{L}^3$  zeigt im  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^3)$ -Komplex wie erwartet die höchsten Geschwindigkeitskonstanten und bestätigt damit frühere Arbeiten.<sup>99, 114</sup> Dieses Ergebnis kann mit Hilfe der Tatsache erklärt werden, dass die Torsion des Pyridylmethylsubstituenten verändert und stabilisiert wird. Im Vergleich zu  $\text{L}^2$  ist dadurch die Starrheit des Ligandengerüsts vergrößert.

Die insgesamt schnellere Reaktion der Komplexe mit *cis*-Cycloocten, im Vergleich zu *Z*-Stilben kann über die zusätzliche Einbindung der Doppelbindung in ein konjugiertes  $\pi$ -System bei *Z*-Stilben, welches mit einem erhöhten Energieaufwand gebrochen werden muss, erklärt werden.

Der Vergleich mit kinetischen Parametern anderer bekannter Eisen(IV)oxo-Komplexe, wie beispielsweise mit N4Py als weiteres pentadentates Ligandensystem, zeigt deutlich, dass die Bispidinsysteme wesentlich reaktiver sind.

So wurde für die Oxidation von Thioanisol ein  $\log k_2 = -1.19$  (allerdings bei 0 °C)<sup>111</sup> und für die Oxidation von Cyclohexan ein Wert von  $\log k_2 = -5.5$  (bei 25 °C)<sup>122</sup> für das N4Py-System gefunden. Dabei reagieren die Bispidineisenkomplexe mit einem  $\log k_2$  zwischen 0.75 und 2.74 in der Thioanisol Oxidation und in der Cyclohexan Oxidation mit  $\log k_2$  zwischen -3.8 und -2.17 um mehrere Größenordnungen schneller.

Ein Erklärungsansatz hierfür sind die Unterschiede im Redoxpotential der Komplexe. Auf eine Korrelation zwischen Redoxpotential und Geschwindigkeitskonstante wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

### 2.3. Eisenkomplexe tetradentater Bispidinliganden

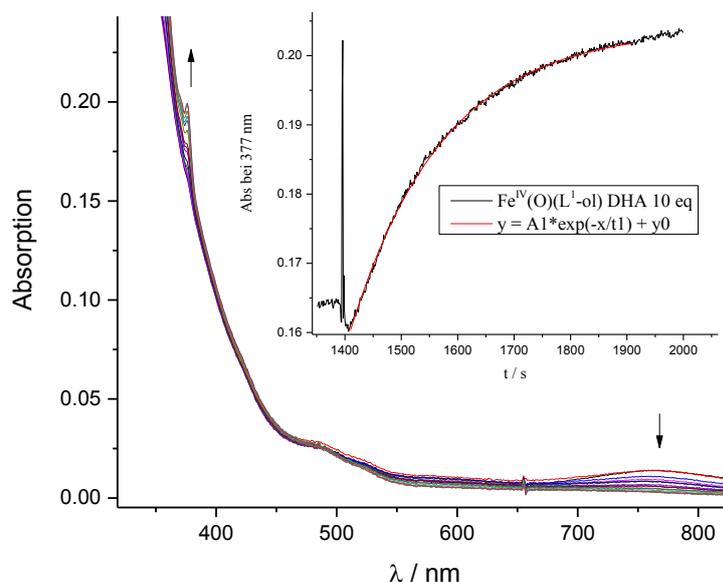
Die Eisen(IV)oxo-Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden  $L^1$ ,  $L^1$ -ol,  $L^1$ -triol,  $MeO-L^1$  und  $Cl-L^1$  (siehe Ligandenverzeichnis) werden hinsichtlich ihrer Reaktivität in CH-Aktivierungsreaktionen und Epoxidierungen untersucht. Cyclohexen, Z-Stilben, Dihydroanthracen, 1,4-Cyclohexadien und Benzylalkohol dienten als Substrate

Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter denselben Bedingungen (-35 °C, Argonatmosphäre, absolutes Acetonitril) durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit zu erreichen.

Der aktive Bispidineisen(IV)oxo-Komplex wurde *in situ* unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit angesetzt, wobei der Anstieg der Absorptionsbande bei etwa 760 nm bis zum Maximum verfolgt wurde. Für eine Standardreaktion wurden  $1.15 \cdot 10^{-6}$  Mol Bispidineisen(II)triflat mit 1.20 eq Iodosobenzoldiacetat in 2.30 ml Acetonitril für 10 min bei -35 °C in einer Küvette oxidiert. Bei 100 %-igem Umsatz des Eisen(II) entsteht dadurch eine 0.50 mM Lösung des Bispidineisen(IV)oxo-Komplexes.

Durch die Verfolgung des Abfall der Absorption bei 760 nm der  $[Fe^{IV}O(L)]^{2+}$ -Spezies nach Zugabe des Substrates, kann die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Alternativ wurde im Fall von Dihydroanthracen der Anstieg des gebildeten Oxidationsproduktes beobachtet (Abbildung 2.3). Gemessen wurde mit jeweils fünf Substratkonzentrationen (die Daten hierfür befinden sich im Anhang 8.3).

Dabei wurde darauf geachtet, dass nur die Daten für die exponentielle Anpassung berücksichtigt wurden, die noch einen isosbestischen Punkt aufweisen.



**Abbildung 2.3:** Zeitabhängiges UV/Vis-NIR-Spektrum (großes Bild) und Anstieg der Bande bei 377.0 nm (kleines Bild) der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit 10 eq Dihydroanthracen bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  in MeCN.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion aller fünf Eisen(IV)oxo-Komplexe mit tetradentaten Bispidinliganden wurden analog zu den Komplexen mit pentadentaten Bispidineisen-Komplexen (siehe Kapitel 2.2) erhalten und sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

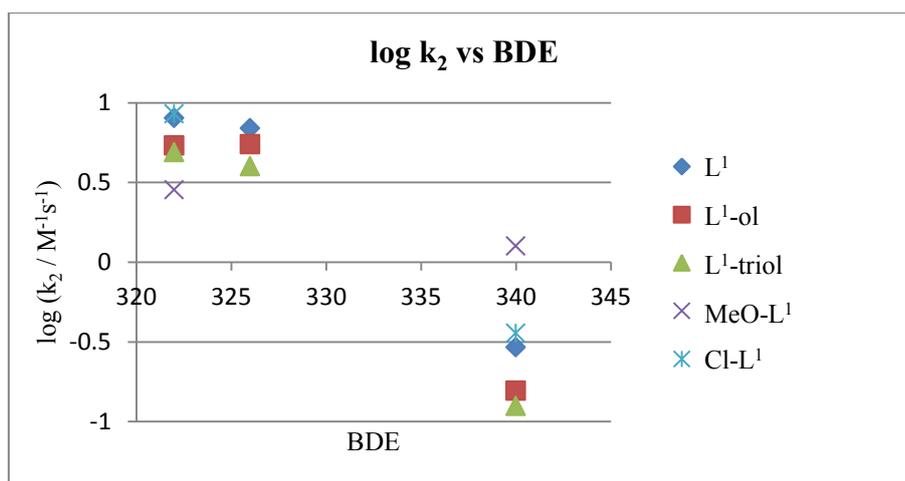
**Tabelle 2.2:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in  $\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ . Fehler ergeben sich aus den Standardabweichungen der konzentrationsabhängigen Messungen.

	Epoxidierung		CH-Aktivierung		
	Cyclohexen	Z-Stilben	Dihydroanthracen	1,4-Cyclohexadien	Benzylalkohol
<b>L<sup>1</sup></b>	$(1.33 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$	$(6.47 \pm 0.88) \cdot 10^{-1}$	$(8.00 \pm 0.30) \cdot 10^0$	$(6.90 \pm 0.20) \cdot 10^0$	$(2.92 \pm 0.14) \cdot 10^{-1}$
<b>L<sup>1</sup>-ol</b>	$(1.30 \pm 0.10) \cdot 10^{-1}$	$(5.08 \pm 0.64) \cdot 10^{-1}$	$(5.40 \pm 0.30) \cdot 10^0$	$(5.50 \pm 0.40) \cdot 10^0$	$(1.56 \pm 0.09) \cdot 10^{-1}$
<b>L<sup>1</sup>-triol</b>	$(9.30 \pm 0.20) \cdot 10^{-2}$	$(2.54 \pm 0.12) \cdot 10^{-1}$	$(4.90 \pm 0.30) \cdot 10^0$	$(4.00 \pm 0.20) \cdot 10^0$	$(1.25 \pm 0.09) \cdot 10^{-1}$
<b>MeO-L<sup>1</sup></b>	$(4.16 \pm 0.09) \cdot 10^{-1}$	$(3.85 \pm 0.18) \cdot 10^{-1}$	$(2.84 \pm 0.42) \cdot 10^1$	-	$(1.26 \pm 0.04) \cdot 10^0$
<b>Cl-L<sup>1</sup></b>	$(2.97 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}$	$(8.08 \pm 0.58) \cdot 10^{-1}$	$(8.50 \pm 0.40) \cdot 10^0$	-	$(3.58 \pm 0.08) \cdot 10^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstanten der Epoxidierungsreaktionen von Cyclohexen und Z-Stilben unterscheiden sich nur geringfügig, wobei die Reaktion mit Z-Stilben etwas schneller abläuft. Zusätzlich wurde eine weitere Messung mit 3-Bromcyclohexen und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  durchgeführt, um den Einfluss der erhöhten Elektronendichte der Doppelbindung im Vergleich zu Cyclohexen zu untersuchen. Mit einer Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung von  $k_2 = (4.36 \pm 0.11) \cdot 10^{-1} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  ist hierbei kein Unterschied erkennbar. Dies liegt vermutlich an dem zu geringen Einfluss des Bromsubstituenten auf die Elektronendichte der Doppelbindung. Jedoch ist der unterschiedliche Elektronenreichtum der Doppelbindungen von Cyclohexen und Z-Stilben für die unterschiedlichen Ratenkonstanten der beiden Reaktionen verantwortlich. Die Doppelbindung in Cyclohexen besitzt eine höhere Elektronendichte und reagiert deshalb in der nukleophilen Addition des Oxo-Sauerstoffs des Eisen(IV)oxo-Komplexes langsamer.

Ebenso wie bei den Eisensystemen mit pentadentaten Bispidinliganden ist auch hier die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bindungsdissoziationsenergie deutlich zu erkennen. Die Reaktionen mit Dihydroanthracen ( $\text{BDE} = 322 \text{ kJ/mol}$ )<sup>123</sup> und 1,4-Cyclohexadien ( $\text{BDE} = 326 \text{ kJ/mol}$ )<sup>123</sup> sind nahezu gleich schnell, da sich die Bindungsdissoziationsenergien kaum unterscheiden. Eine deutlich langsamere Reaktion findet mit Benzylalkohol ( $\text{BDE} = 340 \text{ kJ/mol}$ )<sup>123</sup> statt (Abbildung 2.4). Dies bestätigt die Annahme des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.

Bereits für Komplexe pentadentater Bispidine wurde gezeigt, dass bei einer CH-Aktivierungsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abstraktion eines H-Atoms ist und somit eine stärkere Bindungsdissoziationsenergie zu einer langsameren Reaktion führt.<sup>114</sup> Dieses Konzept kann mit den hier gemessenen Daten ebenso für Komplexe tetradentater Bispidine angewandt werden.



**Abbildung 2.4:** Auftragung der gemessenen  $\log k_2$ -Werte der Reaktion der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  mit verschiedenen Substraten gegen die CH-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der verschiedenen Substrate.

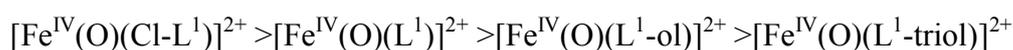
Werden die Komplexe unterschiedlicher Liganden miteinander verglichen, fällt auf, dass die Reduktion der Ketogruppe an C<sup>9</sup>-Position (L<sup>1</sup>-ol und L<sup>1</sup>-triol) eine bedeutende Auswirkung auf die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung hat. Diese Beobachtung ist analog zu den Komplexen mit den pentadentaten Liganden L<sup>2</sup> und L<sup>2</sup>-ol zu sehen. Die durch die Alkoholgruppe im Vergleich zur Ketogruppe erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum führt zu einer Stabilisierung der hohen Oxidationsstufe des Eisens und somit zu einer verlangsamten Reaktion. Im Fall des  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$ -Komplexes wird dieser Effekt durch die zusätzliche Reduktion der Estergruppen zu Alkoholen noch verstärkt und die Geschwindigkeitskonstante wird weiter verringert.

Der positive mesomere Effekt der Methoxygruppen in *para*-Position zum Stickstoff an den zwei Pyridinen bei dem Liganden MeO-L<sup>1</sup> sollte die Elektronendichte des aromatischen Systems ebenfalls erhöhen und in Folge dessen auch eine erhöhte Elektronendichte am komplexierten Metallzentrum hervorrufen. Eine damit verbundene reduzierte Geschwindigkeitskonstante konnte nur bei der Reaktion mit *Z*-Stilben festgestellt werden. Alle anderen Reaktionen mit diesem Komplex zeigten im Vergleich mit dem Komplex des unsubstituierten Liganden L<sup>1</sup> eine erhöhte Reaktivität. Möglicherweise spielen hierbei auch sterische Effekte der Methoxygruppen eine Rolle.

Der Komplex mit dem chlosubstituierten Bispidin zeigt in allen Reaktionen eine erhöhte Reaktivität. Dies kann mit dem negativen induktiven Effekt des Chlosubstituenten

erklärt werden. Dadurch wird die Basizität des Pyridinstickstoff herabgesetzt und folglich die hohe Oxidationsstufe des zentralen Eisen(IV) destabilisiert.

Somit lässt sich ein eindeutiger Trend für die Reaktivitäten der Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe folgendermaßen aufstellen:



Auf Erklärungsansätze dieser experimentell gefundenen Reihenfolge wird in den Kapiteln 3 und 4 näher eingegangen.

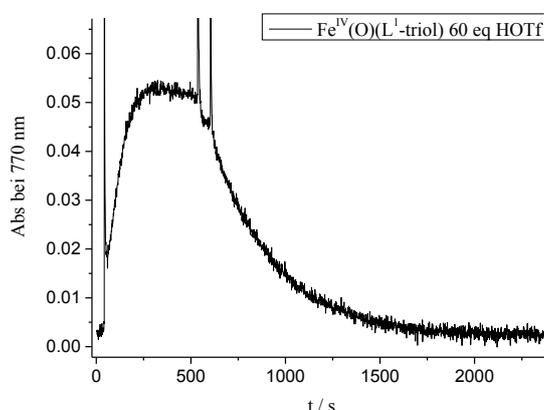
## 2.4. Studien zur Protonenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten

Für Eisenkomplexe pentadentater Bispidinliganden konnte bereits gezeigt werden, dass eine Zugabe von Protonen die Reaktionsgeschwindigkeit negativ beeinflusst. Besonders ausgeprägt ist dieser Einfluss wenn Essigsäure verwendet wird, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um den Faktor zehn verkleinert wird.<sup>114</sup> Im Gegensatz dazu stehen Erkenntnisse von Fukuzumi *et al.*, welche zeigen, dass die Zugabe von Protonen zu CH-Aktivierungsreaktionen mit hochvalenten nicht-Häm Eisenkomplexen eine Beschleunigung der Reaktion bis hin zu einer Sättigung zur Folge hat.<sup>116, 124</sup> Es konnte gezeigt werden, dass in der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$  mit Thioanisol bei Zugabe von Protonen eine Beschleunigung mit dem Faktor  $10^3$  zu beobachten ist. Diese Tatsache wird mit dem erhöhten Reduktionspotential der protonierten Eisen(IV)-Spezies (1.43 V vs. SCE) im Vergleich zur Eisen(IV)oxo-Spezies (0.51 V vs. SCE) erklärt.<sup>116</sup>

Im Folgenden wird beschrieben, welcher Effekt für Eisen(IV)oxo-Komplexe mit tetradentaten Bispidinliganden zu beobachten ist.

Es wurde die Reaktion der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit den Liganden  $\text{L}^1\text{-ol}$ ,  $\text{L}^1\text{-triol}$ ,  $\text{MeO-L}^1$  und  $\text{Cl-L}^1$  mit den Substraten Cyclohexen und Z-Stilben untersucht.

Hierzu wurde vor der Zugabe des zu oxidierenden Substrats zu den jeweiligen Eisen(IV)oxo-Verbindungen Säure in verschiedenen Konzentrationen gegeben. Dabei ist anzumerken, dass bei Säurekonzentrationen von 10 Äquivalenten und mehr, im Verhältnis zur Eisen(IV)oxo-Konzentration, die Eisen(IV)oxo-Bande bereits ohne Zugabe eines Reaktanden abgebaut wird und der Eisenkomplex wahrscheinlich durch Protonierung des Liganden zersetzt wird (Abbildung 2.5). Eine weitere Erklärung für den Abbau der Absorptionsbande ist die Protonierung der Oxo-Gruppe und die Bildung einer  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})$ - oder  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH}_2)$ -Spezies, welche eine geringere Stabilität besitzt und in Folge dessen einen schnellen Zerfall zeigt.



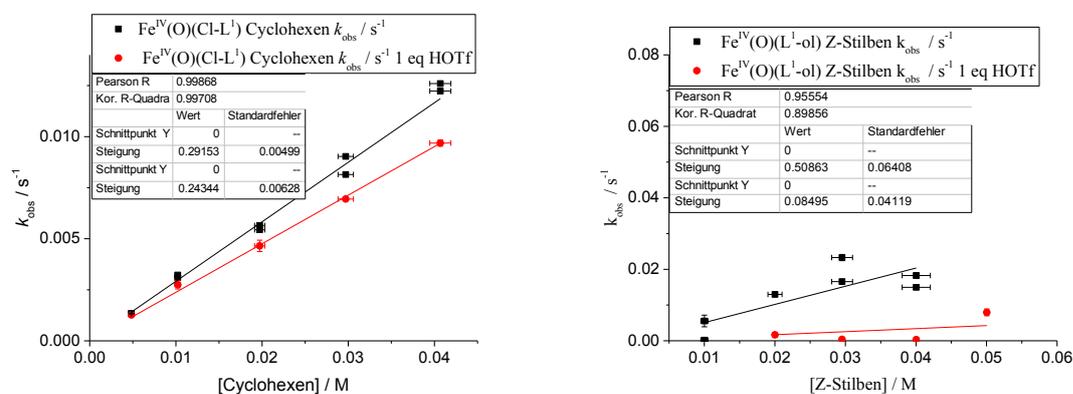
**Abbildung 2.5:** Zerfall der  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ -Bande bei 770 nm des  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$ -Komplexes (0.5 mM) nach Zugabe von 60 eq HOTf und vorheriger Oxidation mit 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ .

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in Abhängigkeit von der zugegebenen Säurekonzentration werden in Tabelle 2.3 aufgeführt.

**Tabelle 2.3:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in  $l/(\text{mol} \cdot \text{s})$  für Epoxidierungsreaktionen mit und ohne Zugabe äquimolarer Mengen Säure. Fehler ergeben sich aus den Standardabweichungen der konzentrationsabhängigen Messungen.

	Cyclohexen	Cyclohexen, HOTf	Z-Stilben	Z-Stilben, HOTf
<b>L<sup>1</sup>-ol</b>	$(1.30 \pm 0.10) \cdot 10^{-1}$	$(1.33 \pm 0.9) \cdot 10^{-1}$	$(5.08 \pm 0.64) \cdot 10^{-1}$	$(4.90 \pm 1.70) \cdot 10^{-2}$
<b>L<sup>1</sup>-triol</b>	$(9.30 \pm 0.20) \cdot 10^{-2}$	$(1.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$	$(2.54 \pm 0.12) \cdot 10^{-1}$	$(2.80 \pm 0.20) \cdot 10^{-2}$
<b>MeO-L<sup>1</sup></b>	$(4.16 \pm 0.09) \cdot 10^{-1}$	$(5.28 \pm 0.99) \cdot 10^{-1}$	$(3.85 \pm 0.18) \cdot 10^{-1}$	$(6.90 \pm 1.10) \cdot 10^{-2}$
<b>Cl-L<sup>1</sup></b>	$(2.97 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}$	$(2.38 \pm 0.03) \cdot 10^{-1}$	$(8.08 \pm 0.58) \cdot 10^{-1}$	$(1.53 \pm 0.36) \cdot 10^{-1}$

Es konnte gezeigt werden, dass bei Zugabe von Trifluormethansulfonsäure die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktionen mit dem Substrat Cyclohexen annähernd gleich bleibt, beziehungsweise im Fall der Oxidation von Z-Stilben die Tendenz zum Abnehmen aufweist. Auffällig ist dabei, dass die Geschwindigkeitskonstante bei der Reaktion mit Z-Stilben stärker beeinflusst wird, als bei der Reaktion mit Cyclohexen (Abbildung 2.6). Da für beide Reaktionen der gleiche Mechanismus angenommen werden kann und eine Protonierung des Eduktes unwahrscheinlich ist, sind die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Reaktanden, die durch eine mögliche Protonierung des Eisen(IV)komplexes und der damit einhergehenden Bildung einer Eisen(IV)-hydroxo-Verbindung verstärkt werden, der wahrscheinlichste Grund für diese Differenzen.



**Abbildung 2.6:** Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) mit Cyclohexen (links) und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit Z-Stilben (rechts) jeweils mit und ohne Zugabe äquimolarer Mengen HOTf in MeCN bei -35 °C.

Diese Beobachtung ist vergleichbar mit der verlangsamten Reaktion der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden bei Zugabe von Protonen. Insgesamt sind somit sowohl Sulfoxidation, CH-Aktivierung und in gleicher Tendenz Epoxidierungsreaktionen von einer Protonenzugabe beeinflusst.

## 2.5. Zusammenfassung

Besonders bei den Komplexen mit pentadentaten Liganden ist ein Einfluss der elektronischen Struktur auf die Reaktionsgeschwindigkeiten gut zu erkennen. Bei den Komplexen mit tetradentaten Bispidinliganden kann zwar auch eine geringe, analoge Tendenz festgestellt werden, jedoch sind die Unterschiede innerhalb einer Zehnerpotenz recht minimal.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei einer CH-Aktivierungsreaktion sowohl bei Komplexen pentadentater Bispidine, als auch bei Komplexen tetradentater Bispidine, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die H-Abstraktion ist und somit die Wahl des Substrates, und damit die Bindungsdissoziationsenergie, einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante besitzt.

Interessant ist das Reaktivitätsverhalten in Anwesenheit von Säure. Im Gegensatz zu der Annahme, dass Protonen die Reaktion beschleunigen, zeigen alle untersuchten Bispidineisen-Systeme in den drei Reaktionsarten (CH-Aktivierung, Sulfoxidation und Epoxidierung) eine verlangsamte Reaktion. Dies deutet auf einen anderen Mechanismus, als bei Fukuzumi *et al.* hin.<sup>98, 105, 116</sup> Dabei ist offensichtlich, dass der H-Atom-Abstraktionsschritt in der CH-Aktivierung durch eine vorherige Protonierung der Oxo-Gruppe beeinflusst wird. So ist eine weitere Protonierung der Hydroxo-Gruppe zu einer Eisen(IV)aqua-Spezies in einem protonengekoppelten Elektronentransferschritt ungünstiger, als eine entsprechende Protonierung der Oxo-Gruppe des Eisen(IV)-Komplexes. Dies sollte in den zugehörigen  $pK_a$ -Werten zum Ausdruck kommen. Die Beobachtung, dass der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)^{2+}]$ -Komplex ausgehend von der Eisen(II)-Vorstufe im sauren Milieu langsamer und mit niedrigeren Ausbeuten gebildet wird und somit auf eine steht mit diesen Erkenntnissen in Einklang.<sup>95</sup>

Die Verlangsamung könnte auf eine Stabilisierung der Eisen(IV)-Spezies, die mit einer längeren Lebensdauer einhergeht, und eine damit verminderte Reaktivität hinweisen. Dabei wird bei hohen Protonenkonzentrationen der Eisenkomplex zersetzt, was eine rasche Abnahme der Eisen(IV)oxo-Absorptionsbande zur Folge hat. Dabei kann einerseits der Ligand an einem Stickstoffatom protoniert werden und damit die Komplexstabilität herabgesetzt werden, oder der Bispidinligand wird durch eine

Protonen-induzierte Retro-Mannich-Reaktion zersetzt. Letzteres sollte für die reduzierten Ligandensysteme L<sup>1</sup>-ol und L<sup>1</sup>-triol nicht der Fall sein.

Insgesamt kann die Aussage getroffen werden, dass eine durch Protonierung entstehende Eisen(IV)hydroxo-Spezies weniger reaktiv ist, als die entsprechende Eisen(IV)oxo-Verbindung.

Auf den Zusammenhang zwischen Reaktivität und Redoxpotential, beziehungsweise den Einfluss der Reorganisationsenergie auf die Geschwindigkeitskonstante der Oxidationsreaktionen soll in den folgenden Kapiteln eingegangen werden.

### 3. Redoxpotentiale hochvalenter Metalloxo-Komplexe

#### 3.1. Kenntnisstand

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die verschieden substituierten Ligandensysteme Einfluss auf die Reaktivität ihrer entsprechenden Eisenkomplexe haben. Da weitestgehend von einer ähnlichen Sterik innerhalb der Komplexe ausgegangen werden kann, liegt eine Erklärung über die elektronische Struktur des Metallkomplexes, welche durch den Liganden hervorgerufen wird, nahe. Um einen Hinweis auf die elektronische Struktur zu erhalten, ist es unter anderem sinnvoll, die Redoxpotentiale der Eisenkomplexe zu bestimmen und mit den gemessenen Reaktivitäten zu vergleichen.

In früheren Studien konnte gezeigt werden, dass die Redoxpotentiale des  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Paares in Acetonitril, die mittels Cyclovoltammetrie gemessen wurden, nicht herangezogen werden können, um zuverlässige Aussagen über die Reaktivität der Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe treffen zu können, sondern höchstens eine Tendenz für die Reaktivität darstellen.<sup>41, 114</sup> Das Gleiche gilt für den Fall, wenn die  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Potentiale in Wasser als Lösungsmittel gemessen werden und somit dem Eisenkomplex koordinierende Sauerstoffliganden zur Verfügung stehen.<sup>41</sup>

Damit ein quantifizierbarer Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Reaktivität der Eisenkomplexe hergestellt werden kann, ist es wichtig das Redoxpotential des  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Übergangs heranzuziehen, da die Elektronenübertragung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vonstattengeht.

Eine Möglichkeit das  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Redoxpotential zu messen ist elektrochemisch mit Cyclovoltammetrie. Jedoch zeigen frühere Arbeiten, dass es sich als schwierig erweist das  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Potential mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen zu bestimmen, da es sich hierbei um einen protonengekoppelten Elektronenübergang handelt.<sup>125</sup> Dabei können in Lösung mehrere Spezies, wie beispielsweise Aqua- oder Hydroxo-Komplexe, vorliegen, welche bei einer Auswertung der Daten berücksichtigt werden müssen und daher eine präzise Aussage über das Redoxpotential erschweren. Des Weiteren wurde bereits gezeigt, dass die cyclovoltammetrisch gemessenen Werte pH- abhängig sind.<sup>41</sup>

Eine weitere Problematik ist, dass cyclovoltammetrische Messungen in einem Zeitabschnitt durchgeführt werden, der schneller als das Einstellen der Gleichgewichtsbedingungen an der Elektrodenoberfläche sein kann.

Die Metallkomplexe des Liganden  $L^5$  wurden cyclovoltammetrisch untersucht. Dabei wurde für den Eisenkomplex ein  $Fe^{IV/III}$ -Redoxpotential von 0.38 V gegen SCE, den Kobaltkomplex ein  $Co^{IV/III}$ -Redoxpotential von 0.70 V gegen SCE und für den Nickelkomplex zwei Redoxpaare bei 1.01 V ( $Ni^{III/I}$ ) und 1.11 V ( $Ni^{III/II}$ ) gegen SCE gemessen.<sup>126</sup>

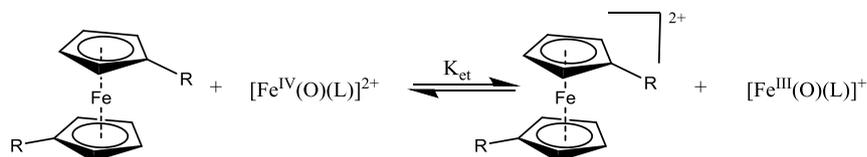
Eine andere Methode zur Bestimmung des  $Fe^{IV/III}$ -Redoxpotential ist die Spektropotentiometrie. Dabei wird eine bulk Elektrolyse durchgeführt und die Bildung der Eisen(IV)oxo-Bande bei 730-760 nm spektroskopisch verfolgt. Aus der Korrelation zwischen angelegtem Potential und Konzentration der Eisen(IV)oxo-Spezies kann mit Hilfe der Nernst-Gleichung auf das  $Fe^{IV/III}$ -Redoxpotential geschlossen werden.<sup>113</sup>

So wurde mittels Spektropotentiometrie in Acetonitril mit Zusatz von 0.1 M Wasser ein  $Fe^{IV/III}$ -Redoxpotential für den Bispidineisenkomplex mit dem Liganden  $L^2$  ein Wert von 1.16 V gegen die Standardkalomelektrode (SCE) für den protonengekoppelten Elektronentransfer gemessen.<sup>113</sup> Für den Bispidineisenkomplex des Liganden  $L^4$  wurde ein  $Fe^{IV/III}$ -Redoxpotential von 1.32 V gegen SCE ermittelt, wobei dieser Wert aus der linearen Korrelation des Peakpotentials, welches cyclovoltammetrisch in Acetonitril gemessen wurde und einen Wert von  $E_{p,c} = -0.10$  V gegen SCE besitzt, bestimmt wurde.

Die spektrophotometrische Redox Titration bietet eine Methode, den reinen Elektronenübergang von Eisen(IV)oxo zu Eisen(III)oxo, unabhängig von einer Protonenübertragung und unter Gleichgewichtsbedingungen, zu messen. Dabei wird das Gleichgewicht zwischen den beiden beteiligten Oxidationsstufen des Metalls genutzt, um das Redoxpotential zu bestimmen. Ein möglicher Zerfall der Eisen(III)oxo-Spezies wird hierbei vernachlässigt und es wird angenommen, dass das Gleichgewicht nur geringfügig von einem solchen Zerfall beeinflusst wird.

Mit Hilfe einer Reihe von Ferrocenderivaten, die dazu dienen, die Eisen(IV)oxo-Verbindung zur entsprechenden Eisen(III)oxo-Spezies zu reduzieren, wird dieser Elektronentransfer untersucht (Abbildung 3.1). Durch unterschiedliche Substituenten an den Cyclopentadienylringen lässt sich das Oxidationspotential der Ferrocenderivate

von -0.13 V bis +0.69 V vs. SCE variieren und somit an den Eisen(IV)-Komplex anpassen. Für die Berechnung des Reduktionspotentials des Eisen(IV)oxo-Komplexes wird das Ferrocenderivat gewählt, das sich gerade noch oxidieren lässt.<sup>43, 127, 128</sup>



**Abbildung 3.1:** Elektronentransfer von Ferrocenderivaten auf Bispidineisen(IV)oxo-Komplexe. R = H, Methyl, Butyl, Acetyl, Br.

Durch die Wahl verschiedener Ferrocenkonzentrationen kann das chemische Gleichgewicht untersucht und die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{et}}$  bestimmt werden.<sup>129</sup> Diese lässt sich folgendermaßen beschreiben:

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

**Formel 3.1**

Es können folgende Annahmen gemacht werden:

- (I)  $[[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^{+}] = [\text{Fc}^{+\bullet}]$
- (II)  $[\text{Fc}]_0 = [\text{Fc}] + [\text{Fc}^{+\bullet}]$
- (III)  $[[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0 = [[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}] + [[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^{+}]$

Durch Umformen wird folgende Formel erhalten:

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

$$= \left( \frac{[\text{Fc}]_0}{[\text{Fc}^{+\bullet}]} - 1 \right) \left( \frac{[[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}]_0}{[\text{Fc}^{+\bullet}]} - 1 \right)$$

**Formel 3.2**

Wird  $\alpha = [Fc^+] / [Fe^{IV}(O)(L)]^{2+}_0$  gesetzt, gelangt man schließlich zu folgender Gleichung:

$$(\alpha^{-1} - 1)^{-1} = K_{et} \left( \frac{[Fc]_0}{\alpha [Fe^{IV}(O)(L)]^{2+}_0} - 1 \right) \quad \text{Formel 3.3}$$

Die Konzentration von  $[Fe^{IV}(O)(L)]^{2+}_0$  wird der eingesetzten  $[Fe^{II}(L)]^{2+}$ -Konzentration gleichgesetzt, da von einem 100 %-igem Umsatz zum Eisen(IV)oxo-Komplex ausgegangen wird. Die Gleichgewichtskonzentration der Ferrocenium-Kationen kann ebenfalls durch Betrachtung des UV/Vis-NIR-Spektrums und Kenntnis des molaren Extinktionkoeffizienten erhalten werden (Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1:** Oxidationspotentiale der Ferrocenderivate mit den Absorptionsmaxima und den zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten der oxidierten Form (Ferroceniumkation) in Acetonitril bei 25 °C.<sup>130, 131</sup>

	$E_{ox} / V \text{ vs. SCE}$	$\lambda_{max} / nm$	$\epsilon / M^{-1}cm^{-1}$
<b>1,1-Dimethylferrocen (Me<sub>2</sub>Fc)</b>	0.27	640	290
<b><i>n</i>-Butylferrocen (<i>n</i>BuFc)</b>	0.31	625	300
<b>Ferrocen</b>	0.38	618	513
<b>Bromferrocen (BrFc)</b>	0.54	674	320
<b>Acetylferrocen (AcFc)</b>	0.62	637	540
<b>1,1-Dibromferrocen (Br<sub>2</sub>Fc)</b>	0.69	705	180

Die Gleichgewichtskonstante kann bei Auftragung von  $(\alpha^{-1} - 1)^{-1}$  gegen  $\frac{[Fc]_0}{\alpha [Fe^{IV}(O)(L)]^{2+}_0} - 1$  aus der Steigung der Geraden gewonnen werden.

Ist die Gleichgewichtskonstante  $K_{et}$  bekannt, kann die freie Enthalpie  $\Delta G$  nach folgender Formel berechnet werden:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E = -RT \cdot \ln K_{et} \quad \text{Formel 3.4}$$

Hierbei ist  $z$  die Zahl der übertragenen Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante und  $\Delta E$  die elektromotorische Kraft.

Durch Auflösen von Formel 3.4 nach der elektromotorischen Kraft und einsetzen in die Formel

$$\Delta E = E_{red} - E_{ox} \quad \text{Formel 3.5}$$

Wird für das Einelektronen-Reduktionspotential  $E_{red}$  folgender Ausdruck erhalten:

$$E_{red} = E_{ox} + \frac{RT}{F} \cdot \ln K_{et} \quad \text{Formel 3.6}$$

Die mit dieser Methode bestimmten Einelektronen-Reduktionspotentiale erlauben, unter der Annahme, dass der Abstand zwischen Oxidations- und Reduktionspeak für die untersuchten Verbindungen nahezu gleich ist, Rückschlüsse auf das Redoxpotential des zugehörigen  $M^{(n/n-1)+}$ -Elektronenübergangs. Dies wird für die strukturell ähnlichen Bispidineisen-Komplexe angenommen, wodurch ein Vergleich dieser Komplexe untereinander möglich ist.

### 3.2. Eisen(IV)komplexe pentadentater Bispidinliganden

Die Redoxpotentiale wurden bei Raumtemperatur (RT, 25 °C) und unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in absolutem Acetonitril bestimmt. Die Eisen(IV)-Spezies wurde *in situ* unter Standardbedingungen generiert und es wurde in Vorexperimenten geprüft, welches Ferrocenderivat sich mit dem jeweiligen Ferryllkomplex gerade noch oxidieren lässt. Alle Eisen(IV)komplexe pentadentater Bispidinliganden können Ferrocen mit einem Oxidationspotential von 0.38 V gegen die Standardkalomelektrode (SCE) in Acetonitril oxidieren. Das Ferroceniumkation weist eine Absorptionsbande bei 618.0 nm mit einem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon = 513.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in Acetonitril unter Argonatmosphäre auf.<sup>131</sup> Diese Absorptionsbande wird betrachtet und damit kann die Konzentration des entstandenen Ferrocenium-Kations bestimmt werden.

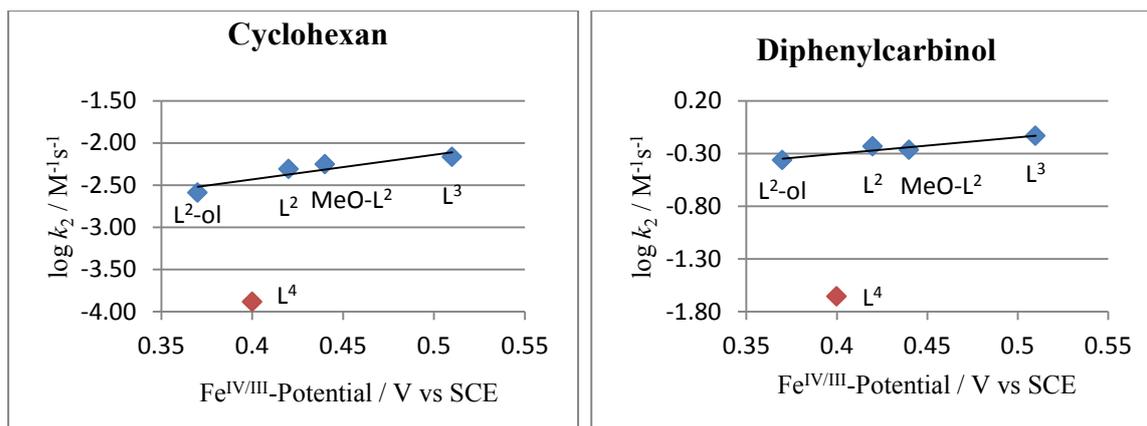
**Tabelle 3.2:** Mit spektrophotometrischer Redoxtitration bestimmte Einelektronen-Reduktionspotentiale von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  zu  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+$  gegen SCE.

	$\text{L}^{299}$	$\text{MeO-L}^2$	$\text{L}^2\text{-ol}$	$\text{L}^{399}$	$\text{L}^{499}$
<b>Redoxpotential / V vs. SCE</b>	0.42	0.44	0.37	0.51	0.40
<b>Gemessen gegen</b>	Fc	Fc	Fc	BrFc	Fc
<b><math>K_{\text{et}}</math></b>	2.95	12.55	0.93	0.55	2.40

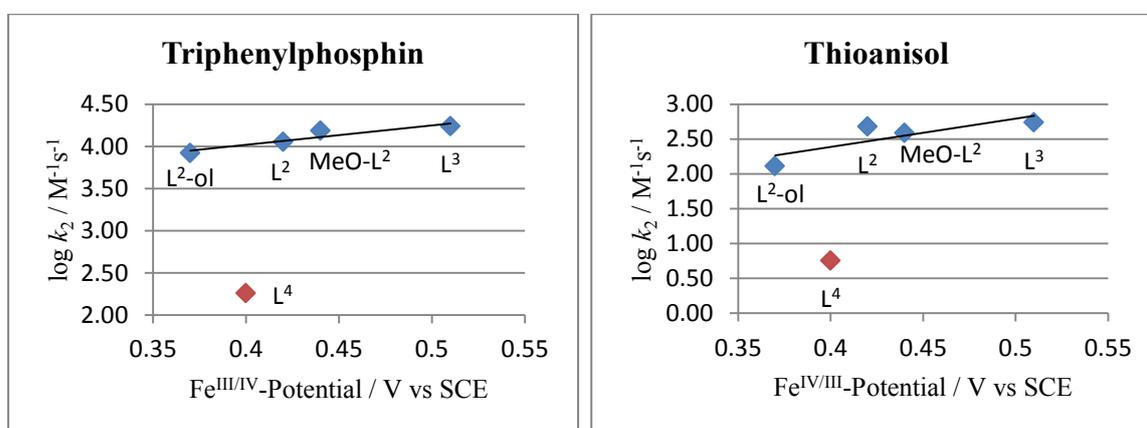
Tabelle 3.2 kann entnommen werden, dass die  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Redoxpotentiale der Eisenkomplexe mit pentadentaten Bispidinliganden im Bereich von 0.37 bis 0.51 V gegen die Standardkalomelektrode (SCE) liegen. Dabei lässt sich eine Reihenfolge folgendermaßen festlegen:



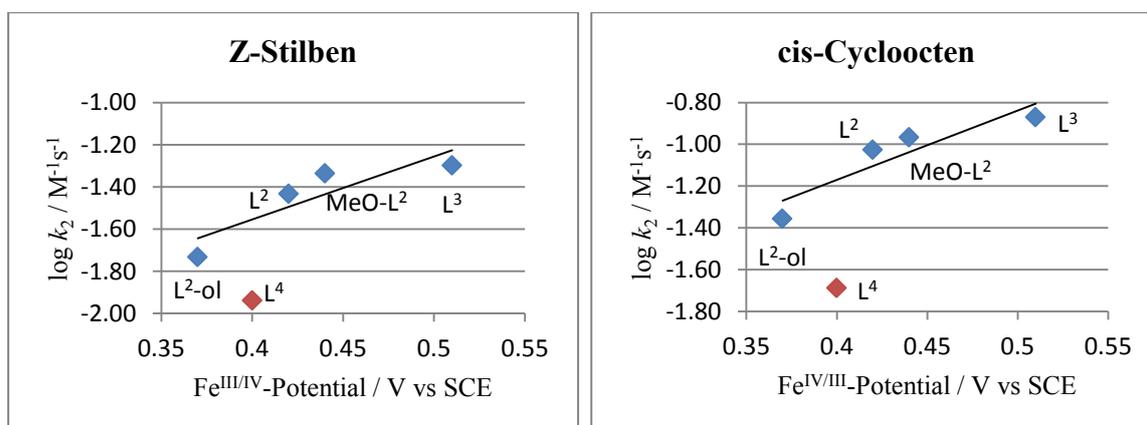
Hierbei zeigt der chirale Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^3)]^{2+}$  das höchste Redoxpotential. Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit den Reaktivitätsstudien (siehe Kapitel 2), in denen dieser Komplex die größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufweist. Ebenso passt das niedrige Redoxpotential des Komplexes mit der reduzierten Ketogruppe an C<sup>9</sup>  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  in die Reihe der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die anderen Komplexe weisen keinen großen Unterschied in den Reduktionspotentialen auf, vor allem, wenn ein Fehler von 0.02 V angenommen werden muss. Jedoch zeigt gerade der Komplex  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  eine deutlich verminderte Reaktivität, unabhängig davon welche Oxidationsreaktion betrachtet wird, die sich nicht über das Reduktionspotential erklären lässt. In Abbildung 3.2 – 3.4 ist der  $\log k_2$ -Wert gegen das gemessene  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Potential aufgetragen. Dabei lässt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei den strukturell ähnlichen Komplexen mit den Bispidinligandensystemen  $\text{L}^2$ , dessen Derivaten  $\text{L}^2\text{-ol}$  und  $\text{MeO-L}^2$ , sowie  $\text{L}^3$  erkennen, während der Komplex mit dem zu  $\text{L}^2$  konfigurationsisomeren Bispidin  $\text{L}^4$  aus dieser Linearität herausfällt. Bei den spektroelektrochemisch bestimmten Redoxpotentialen ist dies nicht der Fall.<sup>113</sup>



**Abbildung 3.2:** Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der CH-Aktivierungsreaktionen mit den gemessenen Fe<sup>IV/III</sup>-Redoxpotentialen der Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden.



**Abbildung 3.3:** Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffübertragungsreaktionen mit den gemessenen Fe<sup>IV/III</sup>-Redoxpotentialen der Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden.



**Abbildung 3.4:** Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Epoxidierungsreaktionen mit den gemessenen Fe<sup>IV/III</sup>-Potentialen der Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden.

Eine mögliche Begründung für das andere Verhalten des  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$ -Komplexes in Oxidationsreaktionen liefert die Reorganisationsenergie (siehe Kapitel 4).

Als weitere Erklärung für dieses Verhalten ist eine unterschiedliche sterische Abschirmung, vergleichbar mit der bei den strukturell ähnlichen Bispidinmangankomplexen computerchemisch berechneten denkbar. Hierbei ist die Oxogruppe des Mangan(IV)oxo-Komplexes des zu  $\text{L}^2$  ähnlichen Liganden stärker abgeschirmt, als die des isomeren Komplexes mit einem  $\text{L}^4$ -analogen Liganden.<sup>132</sup> Im Fall der hier untersuchten Bispidineisen(IV)oxo-Komplexe müsste die Abschirmung aber in umgekehrter Reihenfolge vorhanden sein.

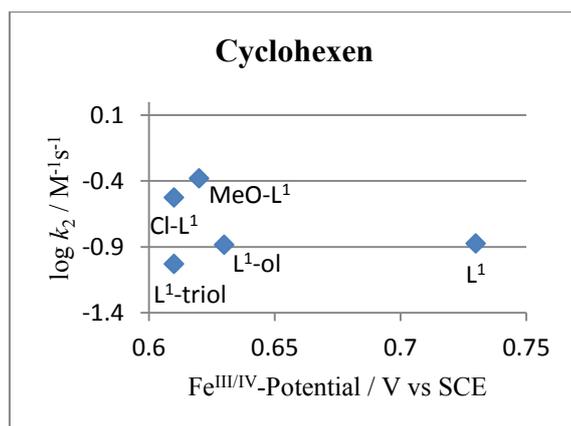
### 3.3. Eisen(IV)komplexe tetradentater Bispidinliganden

Die Redoxpotentiale wurden bei - 35 °C und unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in absolutem Acetonitril bestimmt. Vorexperimente zeigten, dass die *in situ* generierten Eisen(IV)oxo-Spezies gerade noch in der Lage waren Acetylferrocen (AcFc) zu oxidieren. Dieses hat ein Oxidationspotential von 0.62 V gegen die (Standardkalomel-elektrode) SCE in Acetonitril.<sup>130</sup> Das Acetylferroceniumkation besitzt ein Absorptionsmaximum bei 637 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon = 540 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Mit Hilfe dieses Absorptionsmaximum kann bestimmt werden, wieviel Acetylferrocen zu Acetylferrocenium im Verlauf der Reaktion oxidiert wurde.

**Tabelle 3.3:** Mit spektrophotometrischer Redox Titration bestimmte Einelektronen-Reduktionspotentiale von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  zu  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+$  gegen SCE.

	$\text{L}^{199}$	$\text{L}^1\text{-ol}$	$\text{L}^1\text{-triol}$	$\text{MeO-L}^1$	$\text{Cl-L}^1$
<b>Redoxpotential / V vs. SCE</b>	0.73	0.63	0.61	0.62	0.61
<b>Gemessen gegen</b>	$\text{Br}_2\text{Fc}$	AcFc	AcFc	AcFc	AcFc
<b><math>K_{\text{et}}</math></b>	5.86	1.90	0.31	0.98	0.58

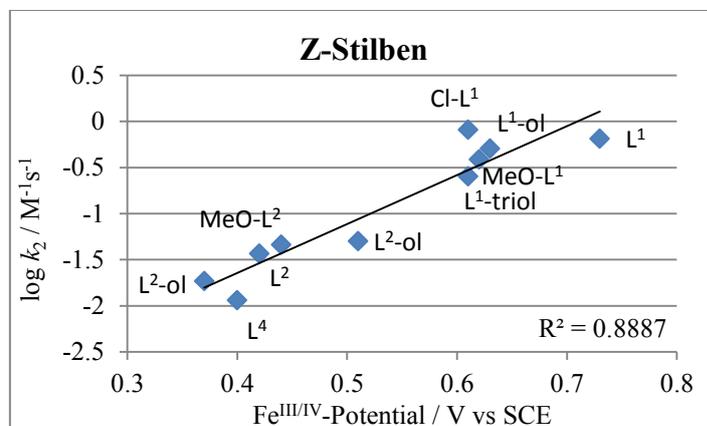
Tabelle 3.3 zeigt, dass die  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotentiale der Eisenkomplexe mit tetradentaten Bispidinliganden im Bereich von 0.61 bis 0.73 V gegen SCE liegen. Dabei ist anzumerken, dass die Komplexe der Liganden  $\text{L}^1\text{-ol}$ ,  $\text{L}^1\text{-triol}$ ,  $\text{MeO-L}^1$  und  $\text{Cl-L}^1$  annähernd das Gleiche Potential aufweisen, besonders da ein Fehler von 0.02 V angenommen werden muss. Somit lässt sich hier keine Reihenfolge festlegen. Dass der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1)]^{2+}$ -Komplex ein wesentlich höheres Reduktionspotential besitzt und im Gegensatz zu den anderen Komplexen auch in der Lage ist Bromferrocen zu oxidieren, kann nicht ausschließlich über den elektronischen Einfluss des Liganden auf das Metallzentrum erklärt werden. Vielmehr sind sterische Hinderungen und eine Abschirmung des Metallzentrums mögliche Gründe hierfür. Dabei könnte es sich um eine Isomerie handeln, bei der der Oxo-Ligand entweder *trans* zu  $\text{N}^3$  oder *trans* zu  $\text{N}^7$  des Bispidinliganden steht und dadurch eine unterschiedliche sterische Umgebung besitzt.



**Abbildung 3.5:** Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Epoxidierungsreaktion von Cyclohexen mit den gemessenen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotentialen der Komplexe der tetradentaten Bispidinliganden.

Abbildung 3.5 ist zu entnehmen, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktivität der Eisen(IV)oxo-Spezies und dem zugehörigen Redoxpotential besteht. Dies ist auch für alle anderen Oxidationsreaktionen der Fall. Jedoch ist hier anzumerken, dass die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb einer Zehnerpotenz sehr nahe beieinander liegen. Auch die Redoxpotentiale der Komplexe mit den Liganden  $\text{L}^1\text{-ol}$ ,  $\text{L}^1\text{-triol}$ ,  $\text{MeO-L}^1$  und  $\text{Cl-L}^1$  liegen im Bereich von  $0.62 \pm 0.01$  V gegen die Standardkalomelektrode sehr nah zusammen und sind innerhalb des Fehlerbereiches als gleich zu betrachten. Nur der Komplex des Bispidinliganden  $\text{L}^1$  weist ein höheres

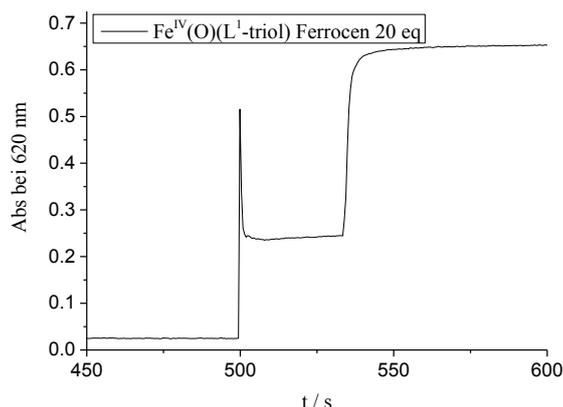
Redoxpotential auf, wobei seine Reaktivität sich nicht deutlich von der der anderen Komplexe unterscheidet.



**Abbildung 3.6:** Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Epoxidierungsreaktion von Z-Stilben mit den gemessenen Fe<sup>IV/III</sup>-Redoxpotentialen der Bispidineisenkomplexe.

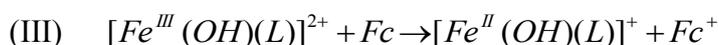
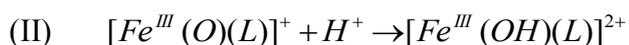
Werden alle vermessenen Bispidineisenkomplexe miteinander verglichen, so zeigt sich, dass die Komplexe pentadentater und tetradentater Bispidinliganden ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Korrelation von Redoxpotential und Reaktivität zeigen (Abbildung 3.6). Somit kann im Allgemeinen ein Zusammenhang zwischen diesen Größen angenommen werden.

Hier konnte des Weiteren gezeigt werden, dass bei Zugabe von Protonen zur Oxidation ein weiteres Äquivalent Ferrocen oxidiert werden kann. Dafür wurden zu der Eisen(IV)oxo-Spezies 20 eq Ferrocen gegeben und die Reaktion anhand der entstehenden Ferroceniumbande bei 620 nm verfolgt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 10 eq Trifluormethansulfonsäure (HOTf) versetzt.



**Abbildung 3.7:** Oxidation von 20 eq Ferrocen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.5 mM) und anschließender Zugabe von 10 eq HOTf (nach etwa 530 s) in Acetonitril bei  $-35\text{ °C}$ .

Das in Abbildung 3.7 gezeigte Verhalten bei Zugabe von Säure legt nahe, dass im ersten Reaktionsschritt eine Fe(III)oxo-Spezies entsteht (I), welche mit einem Proton zu einer Fe(III)-Hydroxo-Spezies reagiert (II). Diese Fe(III)hydroxo-Spezies ist im Anschluss in der Lage ein weiteres Äquivalent Ferrocen zu Ferrocenium zu oxidieren (III). Alternativ kann auch eine Eisen(III)aqua-Spezies gebildet werden. Dieser  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)$ -Komplex wäre demnach ebenfalls fähig Ferrocen zu Ferrocenium zu oxidieren:



Dies zeigt, dass die Stabilität der Fe(III)oxo-Spezies groß genug ist, um ein Gleichgewicht annehmen zu können, welches wesentlich für die Auswertung der spektrophotometrischen Titration ist.

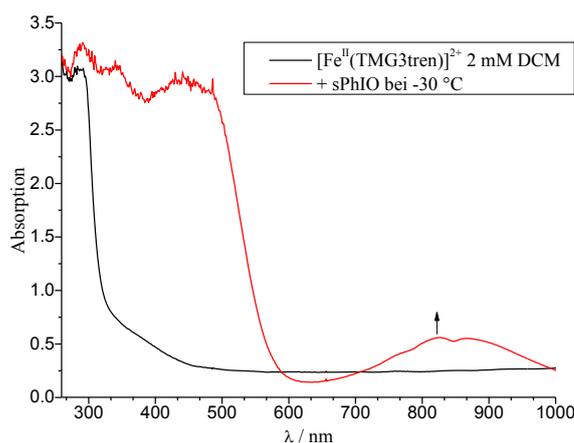
Wird die Kinetik der beiden Oxidationsschritte von Ferrocen zu Ferrocenium betrachtet, so ist der zweite Schritt, die Oxidation durch Eisen(III), langsamer als die erste Oxidation mit Eisen(IV). Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Eisen(IV)-

Spezies reaktiver ist, als die durch Reduktion und Protonierung entstandene Eisen(III)-Spezies. Des Weiteren kann, analog zu der Aussage von Fukuzumi *et al.* zu der Protonierung von Eisen(IV)oxo<sup>116</sup>, die Aussage getroffen werden, dass die Eisen(III)oxo-Verbindung ein niedrigeres Reduktionspotential besitzt als die entsprechende Eisen(III)hydroxo-Verbindung.

### 3.4. Eisen(IV)-Komplex mit L<sup>5</sup>

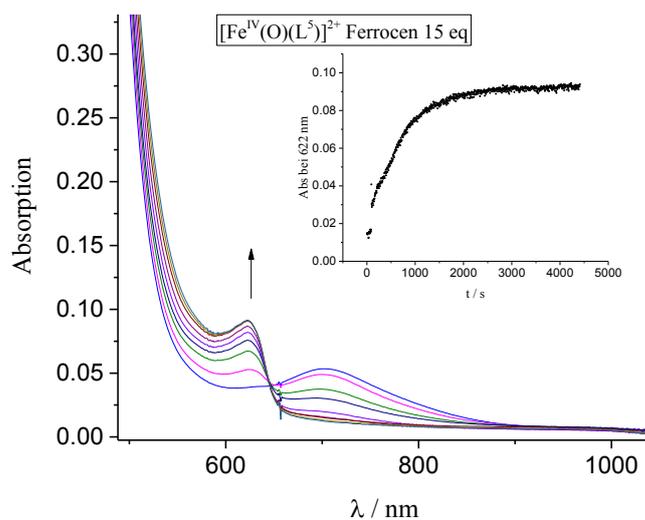
Es wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff, unter Argonschutzgasatmosphäre gearbeitet. Alle Messungen wurden bei -30 °C durchgeführt.

Der zu vermessende Eisen(IV)oxo-Komplex wurde *in situ* angesetzt und nach abgeschlossener Bildung direkt weiter umgesetzt. Dazu wurde zu einer vorgekühlten Eisen(II)-Lösung in Dichlormethan 1.00 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzol (sPhIO) als Oxidationsmittel gegeben. Die Oxidation kann anhand einer Absorptionsbande bei 830 nm ( $\epsilon = 260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) verfolgt werden (Abbildung 3.8). Bei vollständigem Umsatz ergibt sich am Ende eine Konzentration der Eisen(IV)oxo-Spezies von 0.5 mM.



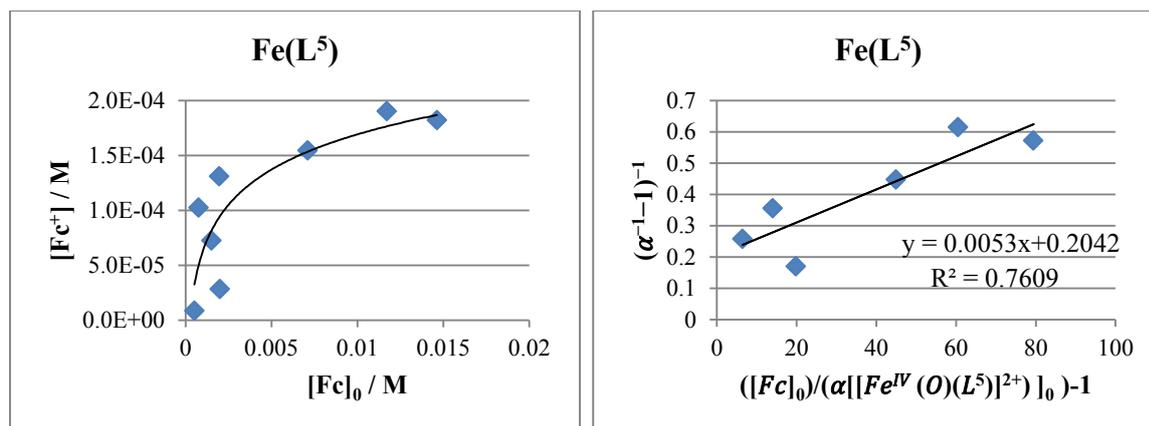
**Abbildung 3.8:** Oxidation von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^5)]^{2+}$  mit 1.00 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzol in Dichlormethan bei -30 °C.

Zur Eisen(IV)oxo-Lösung wurden 0.1 ml Ferrocen-Lösung in verschiedenen Konzentrationen gegeben und die Bildung der Ferrocenium-Bande bei 622 nm beobachtet, bis ein Plateau erreicht wurde. Gemessen wurde alle 5 s, damit das Reaktionsende bestimmt werden konnte. Anhand dieser Absorptionsbande konnte die Konzentration der entstandenen Ferrocenium-Ionen ermittelt werden (Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9:** Zeitabhängiges UV/Vis-NIR-Spektrum (großes Bild) und Anstieg der Bande bei 622.0 nm (kleines Bild) der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (0.5 mM) mit 15 eq Ferrocen in DCM bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Abbildung 3.10 zeigt die Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (0.5 mM) mit Ferrocen in verschiedenen Startkonzentrationen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Dichlormethan. Es wurde jeweils 3000 s gewartet, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat und die Ferroceniumkonzentration konstant blieb.



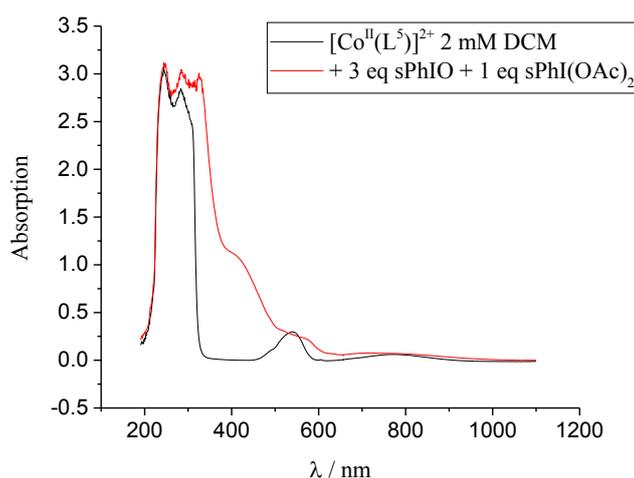
**Abbildung 3.10:** Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (0.5 mM) mit Ferrocen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in DCM.

Im Vergleich zu der eingesetzten Eisen(IV)oxo-Konzentration von 0.5 mM kann nur ein maximaler Umsatz an Ferrocen zu Ferrocenium-Kationen von 40 % erreicht werden. Aus der Steigung und damit der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{et}}$  von 0.0053 (Abbildung 3.10) lässt sich mit der Formel 3.6 das  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Potential berechnen und es ergibt sich ein Wert von 270 mV gegen SCE. Dieser Wert ist deutlich geringer als die Werte der vergleichbaren tetradentaten Bispidineisensysteme, welche zwischen 600 und 700 mV liegen. Diese Beobachtung korreliert mit der gefundenen niedrigen Reaktivität des  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$ -Komplexes.<sup>88</sup> Allerdings wird somit nicht die mögliche Erwartung erfüllt, dass ein high-spin ( $S = 2$ ) Komplex eine höhere Reaktivität zeigt als ein vergleichbarer Komplex in einem intermediate-spin ( $S = 1$ ) Zustand.

### 3.5. Kobalt(IV)-Komplex mit L<sup>5</sup>

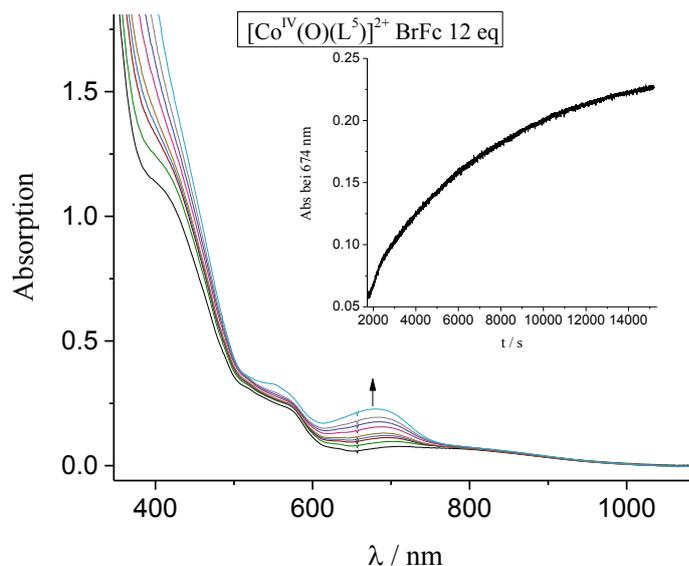
Es wurde bei -60 °C und unter Argonschutzgasatmosphäre, um Wasser und Sauerstoff auszuschließen, gearbeitet.

Der zu vermessende Kobalt(IV)oxo-Komplex wurde *in situ* angesetzt und nach abgeschlossener Bildung direkt mit Bromferrocen weiter umgesetzt. Es wurden zu einer vorgekühlten Kobalt(II)-Lösung aus 5.00 µmol [Co<sup>II</sup>(L<sup>5</sup>)](OTf)<sub>2</sub> in 2.00 ml Dichlormethan 3.00 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzol und 1.00 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzoldiacetat als Oxidationsmittel gegeben (Abbildung 3.11). Bei vollständigem Umsatz ergibt sich nach der Oxidation eine Konzentration der Kobalt(IV)oxo-Spezies von 0.5 mM.



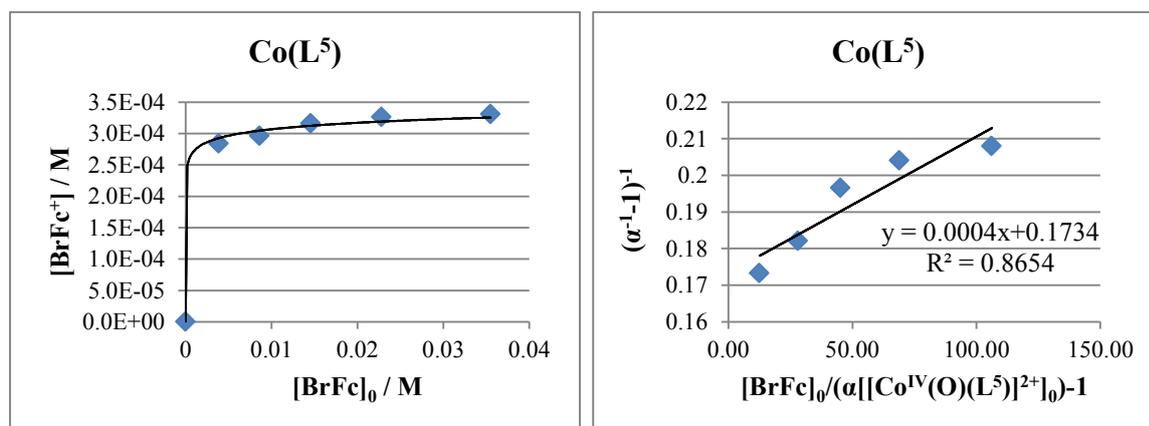
**Abbildung 3.11:** Oxidation von [Co<sup>II</sup>(L<sup>5</sup>)]<sup>2+</sup> mit 1.00 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzol und 3.00 eq 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzoldiacetat in DCM bei -60 °C.

Zu der Kobalt(IV)oxo-Lösung wurden 0.1 ml Bromferrocen-Lösung in verschiedenen Konzentrationen gegeben und die Bildung der Bromferrocenium-Bande bei 674 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 320 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>130</sup>, bis ein Plateau erreicht wurde und sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Gemessen wurde alle 2 s, damit das Reaktionsende bestimmt werden konnte. Anhand dieser Absorptionsbande konnte die Konzentration der entstandenen Bromferrocenium-Ionen ermittelt werden (Abbildung 3.12).



**Abbildung 3.12:** Zeitabhängiges UV/Vis-NIR-Spektrum (großes Bild) und Anstieg der Bande bei 674.0 nm (kleines Bild) der Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit 12 eq Bromferrocen in DCM bei  $-60^\circ\text{C}$ .

Abbildung 3.13 zeigt die Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit Bromferrocen in verschiedenen Startkonzentrationen bei  $-60^\circ\text{C}$  in Dichlormethan. Es wurde jeweils 30000 s gewartet, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat und die Konzentration an Bromferrocenium konstant blieb.



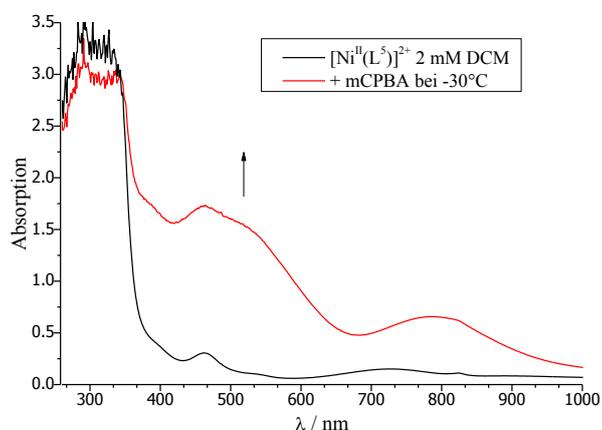
**Abbildung 3.13:** Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit Bromferrocen (BrFc) bei  $-60^\circ\text{C}$  in DCM.

Im Vergleich zu der maximal erreichbaren Bromferrocenium-Konzentration von 0.5 mM konnte nur ein Umsatz von 20 % erreicht werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{et}}$  zu 0.0004 bestimmen (Abbildung 3.13). Daraus lässt sich mit der Formel 3.6 das  $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Reduktionspotential berechnen und es ergibt sich ein Wert von 396 mV gegen SCE.

### 3.6. Nickel(III)-Komplex mit $\text{L}^5$

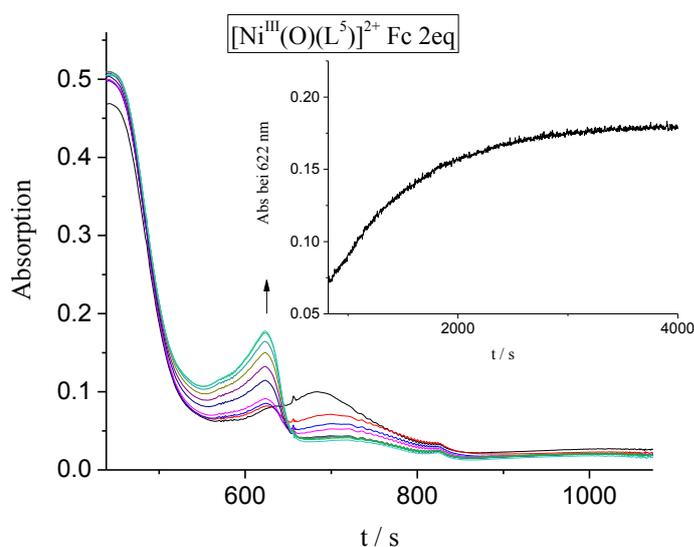
Es wurde unter Argonschutzgas gearbeitet. Alle Messungen wurden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Der zu vermessende Nickel(III)oxo-Komplex wurde *in situ* angesetzt und nach abgeschlossener Bildung direkt mit Ferrocen weiter umgesetzt. Es wurde zu einer vorgekühlten Nickel(II)-Lösung aus  $5.00\text{ }\mu\text{mol}$   $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^5)](\text{OTf})_2$  in 2.00 ml Dichlormethan 1.00 eq *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) als Oxidationsmittel gegeben. Bei vollständigem Umsatz ergibt sich nach der Oxidation eine Konzentration der Nickel(III)oxo-Spezies von 2.0 mM. Die Oxidation lässt sich anhand einer sich aufbauenden Bande bei 520 nm verfolgen (Abbildung 3.14).



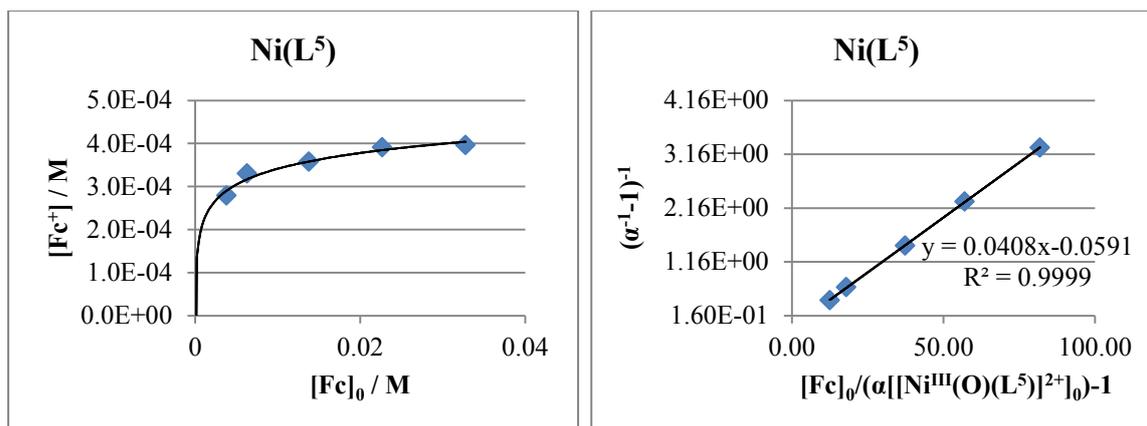
**Abbildung 3.14:** Oxidation von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^5)]^{2+}$  (2 mM) mit 1.00 eq *m*CPBA in DCM bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Zu der Nickel(III)oxo-Lösung wurden 0.1 ml Ferrocen-Lösung in verschiedenen Konzentrationen gegeben und die Bildung der Ferrocenium-Bande bei 622 nm beobachtet, bis ein Plateau erreicht wurde und sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Alle 2 s wurde ein Spektrum aufgenommen, um den Verlauf der Reaktion zu beobachten und das Reaktionsende zu bestimmen. Anhand dieser Absorptionsbande konnte die Konzentration der entstandenen Ferrocenium-Ionen ermittelt werden (Abbildung 3.15).



**Abbildung 3.15:** Zeitabhängiges UV/Vis-NIR-Spektrum (großes Bild) und Anstieg der Bande bei 622.0 nm (kleines Bild) der Reaktion von  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (0.5 mM) mit 2 eq Ferrocen (Fc) in DCM bei -30 °C.

Abbildung 3.16 zeigt die gemessene Ferroceniumkonzentration in der Reaktion von  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit Ferrocen in verschiedenen Startkonzentrationen bei -30 °C in Dichlormethan. Es wurde jeweils 3000 s gewartet, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat und die Konzentration an Ferrocenium konstant blieb.



**Abbildung 3.16:** Reaktion von  $[Ni^{III}(O)(L^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit Ferrocen (Fc) bei -30 °C in DCM.

Im Vergleich zu der maximalen Nickel(III)-Konzentration kann nur ein Umsatz von 20 % erreicht werden.

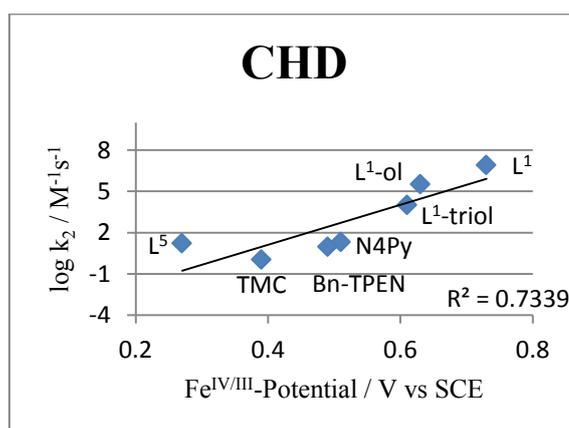
Aus der Steigung von 0.0408 (Abbildung 3.16) lässt sich mit Hilfe der Formel 3.6 das  $Ni^{III}/Ni^{II}$ -Reduktionspotential berechnen und es ergibt sich ein Wert von 321 mV gegen SCE.

### 3.7. Zusammenfassung

Die Einelektronen-Reduktionspotentiale der Bispidineisen(IV)oxo-Komplexe konnten mittels spektrophotometrischer Titration bestimmt werden. Die gefundenen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Potentiale wurden mit den in Kapitel 2 gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verglichen, wobei nur bedingt eine Abhängigkeit gefunden werden konnte.

Insbesondere der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$ -Komplex zeigt ein von der annähernd linearen Korrelation zwischen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotential und Geschwindigkeitskonstante abweichendes Verhalten. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Reorganisationsenergie, auf welche in Kapitel 4 eingegangen werden soll.

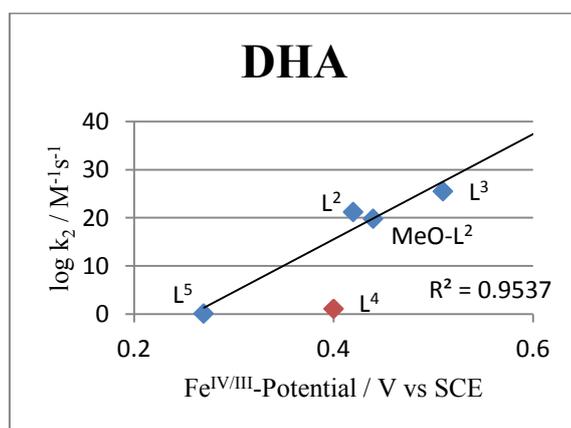
Auch eine Einordnung im Vergleich zu anderen Ligandensystemen ist mit den spektrophotometrisch gemessenen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotentialen nur bedingt möglich und zeigt, wie bereits in früheren Arbeiten gefunden, keine eindeutige lineare Korrelation zu den Geschwindigkeitskonstanten.<sup>113</sup> Allerdings sind bei diesen Arbeiten Redoxpotentiale, die elektrochemisch, beziehungsweise spektropotentiometrisch bestimmt worden sind, verwendet worden.



**Abbildung 3.17:**  $\log k_2$ -Werte der Oxidation von 1,4-Cyclohexadien (CHD) gegen die  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotentiale.<sup>88, 113, 127</sup>

Abbildung 3.17 zeigt die Korrelation zwischen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotentialen und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Reaktion mit 1,4-Cyclohexadien für Eisen(IV)oxo-Komplexe mit verschiedenen Ligandensystemen. Dabei kann eine lineare Abhängigkeit nur unter der Annahme eines größeren Fehlers gefunden werden.

Der high-spin Eisen(IV)oxo-Komplex mit dem Liganden  $\text{L}^5$ , von dem ursprünglich eine hohe Reaktivität und ein hohes Redoxpotential erwartet wurden, zeigt ein vergleichsweise niedriges  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotential. Dies korreliert mit seiner niedrigen Reaktivität in Oxidationsreaktionen.<sup>88</sup> Dabei lässt dieser Komplex sich gut mit den Eisen(IV)oxo-Verbindungen der pentadentaten Bispidinliganden vergleichen und zeigt eine ähnliche Abhängigkeit zwischen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Redoxpotential und Reaktivität (Abbildung 3.18).



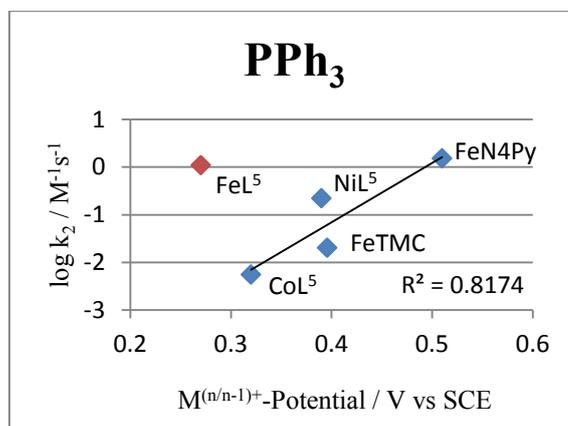
**Abbildung 3.18:**  $\log k_2$ -Werte der Oxidation von Dihydroanthracen (DHA) gegen die spektrophotometrisch gemessenen  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Reduktionspotentiale.<sup>88, 113</sup>

Die anderen beiden Metallkomplexe dieses Liganden zeigen ebenfalls vergleichsweise niedrige Redoxpotentiale. Die spektrophotometrisch gemessenen Eielektronen-Reduktionspotentiale weisen folgende Reihenfolge auf:



Um die bestimmten Reduktionspotentiale mit den Reaktivitäten innerhalb der Gruppe der Metalloxo-Komplexe des Liganden  $\text{L}^5$  zu vergleichen, wird die Reaktion mit Triphenylphosphin bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  herangezogen (Abbildung 3.19).

Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Triphenylphosphin mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  :  $1.1 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ <sup>88</sup>, mit  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  :  $0.02 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ <sup>76</sup> und mit  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  :  $5.49 \cdot 10^{-3} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ <sup>77</sup>.



**Abbildung 3.19:**  $\log k_2$  –Werte der Oxidation von Triphenylphosphin ( $\text{PPh}_3$ ) gegen die spektrophotometrisch gemessenen  $M^{(n/n-1)+}$ -Reduktionspotentiale.

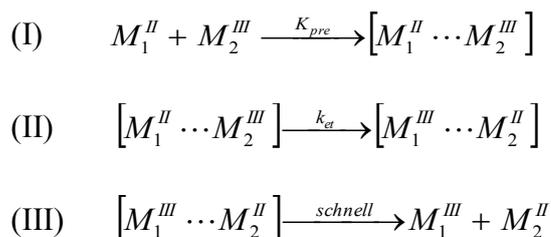
Das höhere Reduktionspotential des Kobalt(IV)oxo-Komplexes im Vergleich zum Nickel(III)oxo-Komplex korreliert mit dem Reaktivitätsverhalten dieser Komplexe. Der high-spin Eisen(IV)oxo-Komplex zeigt jedoch ein niedrigeres Reduktionspotential als die andern beiden Metalloxo-Komplexe. Dies scheint im Widerspruch zu den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu stehen. Jedoch stimmt diese Beobachtung mit der Tatsache überein, dass der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$ -Komplex die Fähigkeit zeigt Ferrocen zu oxidieren, während der  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$ -Komplex sowohl Ferrocen als auch Dibromferrocen oxidieren kann.<sup>76</sup> Dies bestätigt die höhere Oxidationskraft von  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  im Vergleich zum analogen  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$ -Komplex, die im Widerspruch zu der Reaktivität steht. Werden die Eisenkomplexe mit den Liganden TMC und N4Py hinzugenommen, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von Reaktivität und Redoxpotential der Metalloxo-Komplexe, wobei der high-spin  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$ -Komplex dieser Linearität nicht folgt. Eine mögliche Ursache ist die Reorganisationsenergie, die hier im Wesentlichen von der Solvathülle und den Spinübergängen der Metallzentren abhängt.

## 4. Reorganisationsenergien der Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe

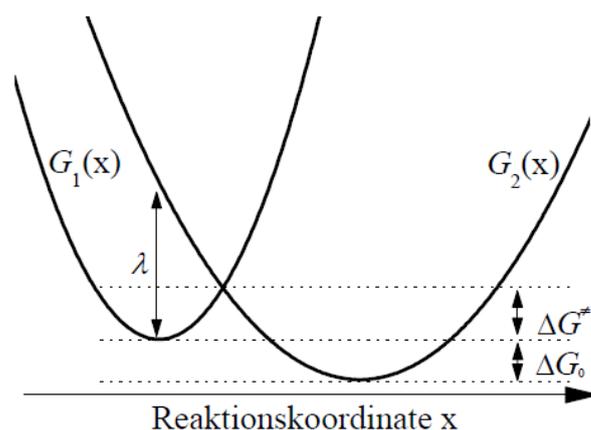
### 4.1. Kenntnisstand

Damit der Elektronentransferschritt, der bei den Oxidationsreaktionen der Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, genau verstanden werden kann, ist neben der Untersuchung des Redoxpotentials der Eisen(IV)-Spezies auch die Kenntnis der Reorganisationsenergie von Bedeutung. Die Marcus-Theorie, welche einen Zusammenhang zwischen der Kinetik und der Thermodynamik von Elektronenübertragungsreaktionen herstellt, kann zur Beschreibung ebendieser heran gezogen werden.<sup>133</sup>

Im Allgemeinen lassen sich Redoxreaktionen in Selbst-Austausch-Redoxprozesse und Kreuzreaktionen unterteilen. Bei ersterem findet der Elektronenaustausch zwischen gleichartigen Redoxpaaren statt. Dabei beträgt die Änderung der freien Enthalpie null, da insgesamt keine Veränderung erfolgt. Im Gegensatz dazu stehen Kreuzreaktionen, die zwischen zwei unterschiedlichen Redoxpaaren ablaufen. Diese können weiter unterteilt werden in Reaktionen, bei denen die beteiligten Metallzentren über mindestens einen gemeinsamen Liganden verbrückt sind (in diesem Fall wird von einem Innensphärenmechanismus) gesprochen, und Reaktionen, bei denen kein Brückenligand vorhanden ist und keine Bindungsbrüche stattfinden. Letztere Reaktionen folgen einem Außensphärenmechanismus und sind wesentlich häufiger. Ein solcher Außensphären-Elektronentransfer kann in drei Schritte unterteilt werden. Der erste Schritt ist die Bildung eines Außensphärenkomplexes durch Diffusion der Reaktanden (I). Der Außensphärenkomplex entsteht durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Reaktanden, die von den Ladungen und vom Lösungsmittel abhängig sind. Anschließend findet innerhalb dieses Komplexes der Elektronentransfer statt (II). Schließlich folgt die schnelle Dissoziation der Produkte (III).



In der Marcus-Theorie wird ein adiabatischer Verlauf der Reaktion angenommen. Das bedeutet, dass im Übergangszustand die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer, der sogenannte Transmissionskoeffizient, gleich eins ist.<sup>134</sup> Gemäß dem Frank-Condon-Prinzip ist der Elektronentransfer so schnell, dass die Änderungen der Kernpositionen vernachlässigt werden können. Da während des Übergangs der Elektronen die Gesamtenergie erhalten bleiben muss, ist eine strukturelle Umorganisation der oxidierten und reduzierten Form, sowie der Lösungsmittelhülle notwendig. Dies muss so geschehen, dass die potentielle Energie der Systeme gleich wird.<sup>135</sup> Abbildung 4.1 zeigt die Potentialkurven zweier Reaktanden für eine Kreuzreaktion. Hierbei ist  $\lambda$  die Reorganisationsenergie,  $\Delta G^0$  die freie Reaktionsenthalpie und  $\Delta G^\ddagger$  die freie Aktivierungsenthalpie.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der freien Enthalpie in einem exergonischen Elektronentransferprozess.

Die freie Aktivierungsenthalpie lässt sich mit folgender Formel beschreiben<sup>133</sup>:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 \quad \text{Formel 4.1}$$

Die Reorganisationsenergie setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der eine Teil ist für die Umorganisation der Molekülstruktur der Reaktanden verantwortlich und wird auch Innensphärenbeitrag  $\lambda_{is}$  genannt. Der andere Teil, der sogenannte Außensphärenbeitrag  $\lambda_{as}$ , beschreibt die durch die Umverteilung der Ladung hervorgerufene Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle und kann, bei der vereinfachten Annahme, dass sich das Lösungsmittel wie ein dielektrisches Kontinuum verhält, folgendermaßen berechnet werden<sup>136</sup>:

$$\lambda_{as} = (\Delta e)^2 \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{R} \right) \left( \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad \text{Formel 4.2}$$

$\Delta e$  ist die übertragene Ladung,  $r_1$  und  $r_2$  sind die Radien der Komplexe mit einer idealisierten sphärischen Ligandenhülle und  $R$  ist der Abstand zwischen den beiden Zentren und wird häufig mit der Summe der beiden Radien  $r_1$  und  $r_2$ , sowie einer Konstanten  $x$  beschrieben. Für die optische ( $D_{op}$ ) und die statische ( $D_s$ ) Dielektrizitätskonstante gilt:

$$D_{op} = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot n^2 \quad \text{Formel 4.3}$$

$$D_s = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad \text{Formel 4.4}$$

Dabei ist  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels (für Acetonitril 1.344),  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums ( $8.854187 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$ ) und  $\epsilon_r$  die Permittivität des Lösungsmittels (für Acetonitril 36.6).

Folgende Formel kann für die zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante  $k$  aufgestellt werden<sup>135</sup>:

$$k = k_{et} \cdot K_{pre} = v \cdot \kappa \cdot K_{pre} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = v \cdot \kappa \cdot K_{pre} \cdot e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda RT}} \quad \text{Formel 4.5}$$

Hier ist  $k_{et}$  die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers,  $K_{pre}$  die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Außensphären-Komplexes,  $v$  die Elektronentransfergeschwindigkeit im Übergangszustand und  $\kappa$  der Transmissionskoeffizient.

Um die Kreuzbeziehung einer Elektronentransferreaktion berechnen zu können, ist die Additivität der Reorganisationsenergien eine wichtige Annahme. Demzufolge kann die Reorganisationsenergie  $\lambda_{12}$  einer Kreuzreaktion als arithmetisches Mittel der Reorganisationsenergien,  $\lambda_{11}$  und  $\lambda_{22}$ , der einzelnen Selbst-Austausch-Reaktionen berechnet werden.

## 4.2. Komplexe pentadentater Bispidinliganden

Zur Bestimmung der Reorganisationsenergie des Elektronenübergangs von Eisen(IV) zu Eisen(III) in den Bispidineisenkomplexen wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit verschiedenen Ferrocenderivaten ermittelt.

Da eine Überlagerung der entstehenden Ferroceniumbande mit der Eisen(IV)oxo-Bande die einfache Verfolgung der spektralen Änderung bei einer Wellenlänge erschwerte, wurden die experimentellen Daten mit dem Kinetikprogramm ReactLab ausgewertet.<sup>137</sup>

Um die Messdaten mit ReactLab auszuwerten, wurden die Extinktionskoeffizienten der d-d-Absorptionsbande der Eisen(IV)oxo-Bispidinkomplexe gemessen (Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Eisen(IV)-oxo-Spezies in MeCN bei 25 °C.

	$L^{2\ 113}$	MeO- $L^2$	$L^2$ -ol	$L^3$	$L^{4\ 113}$
<b>Absorptionsmaximum <math>\lambda</math> / nm</b>	730	736	737	739	730
<b>Extinktionskoeffizient <math>\epsilon</math> / <math>M^{-1}cm^{-1}</math></b>	380	289	239	307	400

Die zeitabhängigen UV/Vis-NIR-Spektren wurden in sauerstofffreiem Acetonitril bei Raumtemperatur aufgenommen (siehe Anhang 8.4). Es wurden fünf Messungen durchgeführt und der Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gebildet. Die so bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

**Tabelle 4.2:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k_2$  /  $M^{-1}s^{-1}$ ) für die Reaktion der  $[Fe^{IV}(O)(L)]^{2+}$ -Komplexe mit unterschiedlichen Ferrocenderivaten in MeCN bei 25 °C.

	$L^{2\ 99}$	MeO- $L^2$	$L^2$ -ol	$L^{3\ 99}$	$L^{4\ 99}$
<b>BrFc</b>	-	-	-	138 ± 7	-
<b>Fc</b>	850 ± 30	81 ± 5	122 ± 3	3700 ± 127	70 ± 4
<b>nBuFc</b>	3229 ± 153	270 ± 13	371 ± 9	-	278 ± 15
<b>Me<sub>2</sub>Fc</b>	4684 ± 238	576 ± 50	824 ± 11	-	586 ± 24

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung lassen sich, mit dem bekannten Oxidationspotential  $E_{ox}$  des Ferrocenderivates und dem in Kapitel 3 bestimmten Reduktionspotential  $E_{red}$  der Eisen(IV)oxo-Spezies, bei Auftragung gegen die Triebkraft  $-\Delta G^0$

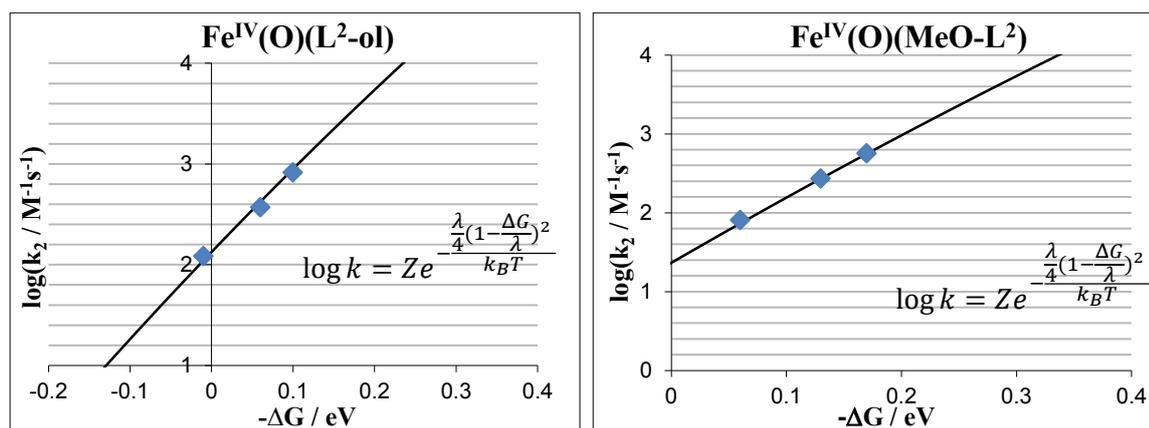
$$-\Delta G^0 = e(E_{red} - E_{ox}) \cdot 96.485 \quad (\text{in kJ/mol}) \quad \text{Formel 4.6}$$

mittels der Marcus-Theorie des adiabatischen Außensphären-Elektronentransfers mit einer Kurve anpassen (Abbildung 4.2).<sup>135</sup>  $Z$  ist hierbei die Kollisionsfrequenz, für die ein Wert von  $1 \cdot 10^{11} M^{-1}s^{-1}$  angenommen wurde,  $\lambda_{12}$  ist die gesuchte Reorganisationsenergie des Elektronentransfers,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur.

$$k = Z \cdot e^{-\frac{(\lambda_{12} + \Delta G^0)^2}{4\lambda_{12}RT}} \quad \text{Formel 4.7}$$

Mit Hilfe dieser Formel kann die Reorganisationsenergie  $\lambda_{12}$  in eV ermittelt werden.

Die hier behandelte Reaktion ist eine Kreuzbeziehung zwischen Eisen(IV)oxo/Eisen(III)oxo und Ferrocen/Ferrocenium. Beiträge zu der Reorganisationsenergie liefern neben strukturellen Änderungen der Reaktanden und der Solvathülle, auch Elektronenübergänge, die nach den Auswahlregeln spinverboten sind. So ist ein Reduktionsschritt von Eisen(IV)oxo ( $S = 1$ ) zu Eisen(III)oxo ( $S = 5/2$ ) spinverboten, während der Übergang zu Eisen(III)oxo ( $S = 3/2$ ) spinerlaubt ist und somit keinen signifikanten Beitrag zur Reorganisationsenergie liefert.



**Abbildung 4.2:** Graphen zur Berechnung der Reorganisationsenergie der  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Elektronenübergänge von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  in MeCN bei 25 °C.

**Tabelle 4.3:** Reorganisationsenergien des  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Übergangs der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden.

	$\text{L}^{2,99}$	$\text{MeO-L}^2$	$\text{L}^2\text{-ol}$	$\text{L}^3$	$\text{L}^{4,99}$
Reorganisationsenergie / (kJ/mol)	199	220	203	200	221

Die gefundenen Reorganisationsenergien sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Dabei muss ein Fehler von 2 kJ/mol, der sich aus der graphischen Auswertung ergibt, angenommen werden.

Es zeigt sich deutlich, dass eine erhöhte Reorganisationsenergie für den Einelektronentransfer auf  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  im Vergleich zu den anderen Eisen(IV)oxo-Komplexen pentadentater Bispidinliganden, vorliegt. Dies beruht auf einer größeren notwendigen Umstrukturierung der Eisen(IV)oxo-Spezies mit dem Liganden  $\text{L}^4$ . Da es sich hierbei um einen Elektronentransfer innerhalb einer Solvathülle handelt, spielt das Lösungsmittel nur eine untergeordnete Rolle. Eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen Reorganisationsenergien sind verschieden ausgeprägte Jahn-Teller-Verzerrungen in den Komplexen. Dabei können sowohl die Jahn-Teller-Achsen eine andere räumliche Orientierung aufweisen, als auch die Verzerrungen in verschieden starker Ausprägung vorliegen.

Die Bispidineisenkomplexe mit den Liganden  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^2\text{-ol}$ , und  $\text{L}^3$  weisen eine ähnliche Reorganisationsenergie auf, während der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+}$ -Komplex ebenfalls eine erhöhte Reorganisationsenergie benötigt. Als mögliche Ursache für diesen Sachverhalt sind die zusätzlichen Methoxy-Gruppen am Bispidinliganden, welche einen erhöhten sterischen Anspruch haben und so einen Mehraufwand bei der Umstrukturierung erfordern.

Die Kenntnis der Reorganisationsenergie erlaubt eine Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten der isomeren Eisenkomplexe mit den Bispidinliganden  $\text{L}^2$  und  $\text{L}^4$ , wobei eine niedrigere Reorganisationsenergie auf eine höhere Reaktivität schließen lässt.

Die Eisen(IV)oxo-Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden weisen eine niedrigere Reorganisationsenergie auf, als andere Systeme mit pentadentaten Stickstoffliganden. So wurde beispielsweise eine Reorganisationsenergie für den  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-Tpen})]^{2+}$ -Komplex von 245 kJ/mol und für den  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ -Komplex von 264 kJ/mol gefunden.<sup>127</sup> Dieser Umstand ist mit der hohen Rigidität der Bispidinliganden im Vergleich zu anderen Ligandensystemen zu erklären. Durch dieses starre Gerüst erfolgt beim Elektronenübergang von Eisen(IV) zu Eisen(III) nur eine geringe strukturelle Umorganisation im Liganden. Somit wird die Reorganisationsenergie hauptsächlich von der Umstrukturierung in der Solvathülle und en Übergang von Spinzuständen beeinflusst.

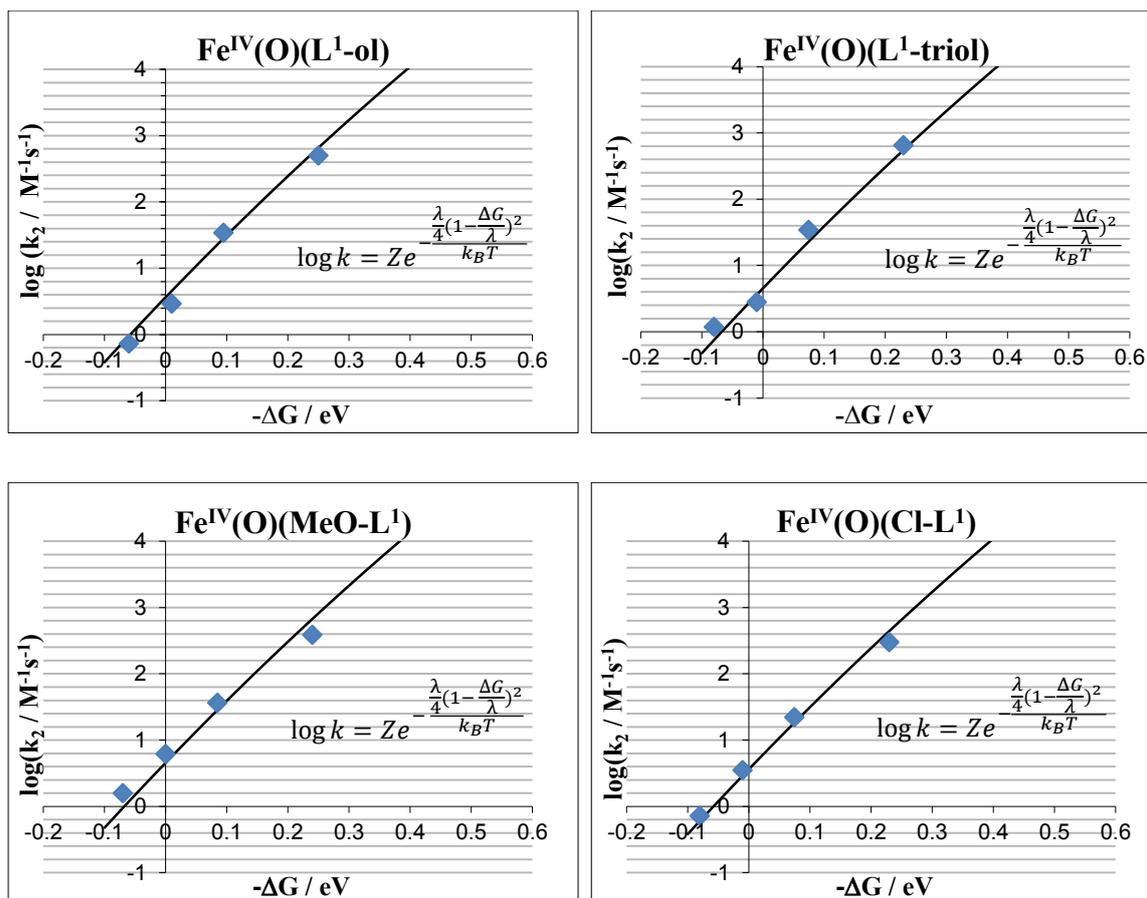
### 4.3. Komplexe tetradentater Bispidinliganden

Es wurden zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren in sauerstofffreiem Acetonitril bei -35 °C aufgenommen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit verschiedenen Ferrocenderivaten wurden bestimmt, indem die experimentellen Daten mit ReactLab angepasst wurden. Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung.

**Tabelle 4.4:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k_2 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) für die Reaktion der  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$ -Komplexe mit unterschiedlichen Ferrocenderivaten in MeCN bei -35 °C.

	$\text{L}^{\text{199}}$	$\text{L}^{\text{1-ol}}$	$\text{L}^{\text{1-triol}}$	$\text{MeO-L}^{\text{1}}$	$\text{Cl-L}^{\text{1}}$
<b>Br<sub>2</sub>Fc</b>	11 ± 8	0.73 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1	0.72 ± 0.1
<b>AcFc</b>	60 ± 25	2.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	6.2 ± 2	3.5 ± 0.5
<b>BrFc</b>	212 ± 42	34 ± 1	34 ± 2	36 ± 2	22 ± 1
<b>Fc</b>	4914 ± 243	500 ± 28	651 ± 10	385 ± 3	299 ± 2

Die Auswertung der Daten (siehe Anhang 8.4) erfolgt analog zu Kapitel 4.2.



**Abbildung 4.3:** Graphen zur Berechnung der Reorganisationsenergie der  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Elektronenübergänge von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  in MeCN bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ .

Abbildung 4.3 zeigt die Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegen die Triebkraft  $-\Delta G^0$ . Die Werte werden mit einer Kurve nach der Marcus-Theorie des adiabatischen Außensphären-Elektronentransfers angepasst (Formel 4.7). Dabei wird die Reorganisationsenergie angepasst.

In Tabelle 4.5 werden die gefundenen Reorganisationsenergien der Eisenkomplexe tetradentater Bispidinliganden aufgelistet. Der Fehler beträgt auf Grund der graphischen Auswertung  $2\text{ kJ/mol}$ .

**Tabelle 4.5:** Reorganisationsenergien des Fe<sup>IV/III</sup>-Übergangs der Eisen(IV)oxo-Komplexe mit tetradentaten Bispidinliganden.

	L <sup>199</sup>	L <sup>1-ol</sup>	L <sup>1-triol</sup>	MeO-L <sup>1</sup>	Cl-L <sup>1</sup>
<b>Reorganisationsenergie / (kJ/mol)</b>	198	210	208	208	210

Die Reorganisationsenergien der Eisen(IV)/Eisen(III)-Einelektronenübergänge zeigen keine großen Veränderungen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters der Bispidinliganden und liegen im Bereich von 198 bis 210 kJ/mol. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Komplexe relativ nah beieinander liegen, war dies auch nicht zu erwarten. Dabei ist anzumerken, dass der Eisenkomplex des Liganden MeO-L<sup>1</sup> keine erhöhte Reorganisationsenergie im Vergleich zu dem Eisenkomplex des Liganden L<sup>1</sup> aufweist und somit die Tendenz der Komplexe mit pentadentaten Bispidinliganden ( $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+} > [\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$ ) hier nicht bestätigt werden kann. Dies deutet darauf hin, dass der sterische Anspruch der Methoxygruppe in *para*-Position an den Pyridinringen nur einen untergeordneten Einfluss auf die Reorganisationsenergie hat.

Die für die Bispidineisen(IV)oxo-Komplexe bestimmten Werte liegen deutlich unter den Werten für die ähnlichen Komplexe mit tetradentaten Stickstoff-Liganden. Beispielsweise liegt die Reorganisationsenergie bei 229 kJ/mol für den  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})]^{2+}$ -Komplex.<sup>127</sup>

Dies ist auf die Rigidität des Bispidinliganden und der damit einhergehenden geringen strukturellen Änderung des Komplexes bei einem Elektronentransfer von Eisen(IV) zu Eisen(III) zurückzuführen. Damit lassen sich auch sehr gut die erhöhten Reaktivitäten der Bispidineisenkomplexe erklären.

#### 4.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Eisenbispidinkomplexe im Allgemeinen eine niedrige Reorganisationsenergie für den Einelektronentransfer von Eisen(IV) zu Eisen(III) haben.

Der Unterschied in den Reaktivitäten der beiden isomeren Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  kann gut mit den Reorganisationsenergien erklärt werden.

Die Reduktion der Ketogruppe an C<sup>9</sup> des Liganden führt nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Reorganisationsenergie in den Komplexen  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$ . Die Substitution an den Pyridinringen zeigt beim Komplex des pentadentaten Liganden MeO-L<sup>2</sup> einen größeren Effekt als bei den vergleichbaren tetradentaten Liganden MeO-L<sup>1</sup> und Cl-L<sup>1</sup>. Jedoch wird in allen drei Fällen eine höhere Reorganisationsenergie gefunden. Dies kann auf sterische Gründe zurückgeführt werden, da die Methoxy- und Chlorsubstituenten die Elektronendichte beeinflussen und somit auch eine Auswirkung auf die Organisation der Solvathülle haben. Die zusätzliche Methylgruppe im Bispidinliganden L<sup>3</sup> zeigt keine Beeinflussung der Reorganisationsenergie des entsprechenden Eisenkomplexes.

Die schnelleren Reaktionsraten dieser Komplexe sind demnach nicht mit den Reorganisationsenergien korreliert, jedoch muss beachtet werden, dass hier auch höhere Redoxpotentiale vorliegen (vergleiche Kapitel 3).



## 5. Fazit und Ausblick

Die Bispidineisen(IV)oxo-Komplexe weisen im Vergleich zu anderen nicht-Häm-Eisen-Systemen hohe Reaktivitäten in verschiedenen Oxidationsreaktionen auf. Ebenso besitzen sie vergleichsweise hohe Redoxpotentiale und niedrige Reorganisationsenergien. Diese Eigenschaften lassen sich durch Variationen des Bispidinliganden beeinflussen.

Dabei kann die Reaktivität in einem gewissen Maß über die  $\text{Fe}^{\text{IV/III}}$ -Potentiale vorhergesagt werden. Da das Redoxpotential nur eine Beschreibung für den Grundzustand darstellt und keine Beschreibung des Übergangszustandes des Elektronentransfers liefert, ist die Reorganisationsenergie des Elektronentransfers ein weiterer wichtiger Faktor, der berücksichtigt werden muss.

Jedoch lässt sich damit nur eine Abschätzung der Reaktivität treffen und kein eindeutiger Zusammenhang feststellen. So führen Substitutionen an den Pyridinringen nur zu geringen Änderungen der Reorganisationsenergie, während größere Auswirkungen auf die Reorganisationsenergien festgestellt werden, wenn im Ligandrückgrat reduziert wurde oder ein isomeres System verwendet wird. Dies macht sich auch in den entsprechenden Reaktivitäten bemerkbar.

Da gezeigt werden konnte, dass sowohl für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)]^{2+}$ , als auch für  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  ein hoher kinetischer Isotopeneffekt vorliegt<sup>114</sup>, kann angenommen werden, dass für beide Reaktionen der gleiche Mechanismus vorliegt und nicht bei einer der beiden die Protonenübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und bei dem anderen Komplex die Übertragung des Elektrons geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bei Bispidinmangan(IV)oxo-Komplexen konnte mit molekülmechanische Rechnungen gezeigt werden, dass die verwandten Liganden mit zusätzlicher Benzylgruppe eine umgekehrte Reaktivität aufweisen und dies mit der unterschiedlichen Abschirmung der Oxo-Gruppe durch den Liganden begründet werden kann.<sup>132</sup> Dies ist auch bei den Bispidineisen(IV)oxo-Komplexen eine mögliche Ursache für die stark voneinander abweichenden Reaktivitäten der beiden Komplexe mit den Liganden  $\text{L}^2$  und  $\text{L}^4$ .

Ein möglicher Erklärungsansatz für die beobachteten Reaktivitäten ist über die Geometrie im Übergangszustand. So ist generell ein  $\sigma$ - oder ein  $\pi$ -Angriff denkbar. Bei einem  $\sigma$ -Angriff

liegt demnach ein linearer Übergangszustand vor, da das Elektron in das freie  $d_z^2$ -Orbital des Eisens übertragen werden kann. Im Gegensatz dazu wird bei einem  $\pi$ -Angriff das Elektron in das  $d_{xz}$ -, beziehungsweise in das  $d_{yz}$ -Orbital übertragen, was zu einem gewinkelten Übergangszustand führt. Wenn die beiden Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)]^{2+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  in unterschiedlichen Reaktionswegen reagieren würden, könnte dies zu den beobachteten unterschiedlichen Reorganisationsenergien und den damit einhergehenden Unterschiede in den Reaktivitäten führen. Um diese Annahme zu verifizieren werden zurzeit quantenmechanische Rechnungen angestellt, bei denen die Übergangszustände der CH-Abstraktion von Cyclohexan untersucht werden. Jedoch konnte dies bisher nicht bestätigt werden<sup>120</sup>

Neben mechanistischen und sterischen Gründen, könnten auch Lösungsmittelleffekte eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten liefern.

Insgesamt konnte das Verständnis der Reaktivitäten von  $S = 1$  Eisen(IV)oxo-Komplexen erweitert werden. Allerdings sind die Reaktivitäten komplex und weitere systematische Studien erscheinen notwendig, damit die mechanistischen Beobachtungen zu einem allgemeingültigen Modell zusammengefasst werden können. Mit diesem Modell soll es möglich sein, eine qualitative Vorhersage der Reaktivität auf Grundlage des Liganden treffen zu können.

In zukünftigen Arbeiten wäre eine genauere Untersuchung der Protonenabhängigkeit, beispielsweise in der Reaktion mit Dihydroanthracen, von Interesse, da hier nicht nur der Abfall der  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Bande beobachtet werden kann, sondern auch ob die Produktbildung eine Abhängigkeit von der Protonenkonzentration zeigt. Dabei kann untersucht werden, ob die gleiche Abhängigkeit besteht und somit die veränderte Reaktivität nicht auf den Abbau, beziehungsweise die Stabilisierung der Eisen(IV)oxo-Spezies zurück zu führen ist.

Ein weiterer noch zu untersuchender Aspekt, wäre der Einfluss deuterierter Säure auf die Oxidationsreaktionen. Damit könnte gezeigt werden, ob bei Zugabe von Säure ein anderer geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorliegt. Somit könnte auch eine mögliche  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})$ -, beziehungsweise  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})_2$ -Spezies identifiziert werden.

Der Eisen(IV)oxo-Komplex des Bispidinliganden  $L^1$  mit Chlorid oder Fluorid als Koligand, sowie der von Biswas *et al.* veröffentlichte Eisen(IV)oxo-Komplex mit einem Tris(2-Quinolylmethyl)amin-Liganden<sup>138</sup>, bieten weiteren Raum für die Untersuchung eines high-spin Eisen(IV)oxo-Systems, wie es auch bei natürlichen nicht-Häm-Eisenenzymen der Fall ist. Hier könnte das Redoxpotential ebenfalls mit spektrophotometrischer Titration bestimmt werden und mit der Reaktivität der Oxidation von, zum Beispiel Dihydroanthracen, verglichen werden.

Mit dem Ligandensystem  $L^5$  konnten die Metalloxo-Komplexe mit Eisen, Kobalt und Nickel untersucht und deren Redoxpotential spektrophotometrisch bestimmt werden. Besonders der high-spin Eisen(IV)oxo-Komplex war von Interesse. Dieser weist jedoch ein verhältnismäßig niedriges Redoxpotential auf. Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Einelektronen-Reduktionspotentialen dieser Metalloxo-Komplexe und deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gefunden werden.

Um die Reihe der Metalloxo-Komplexe mit dem gleichen Liganden weiter zu ergänzen, wäre es interessant, die entsprechenden Mangan- und Chromoxo-Komplexe des Liganden  $L^5$  zu synthetisieren und deren elektronische Eigenschaften zu untersuchen. Dadurch könnte ein tiefer Einblick in die von dem Metall abhängigen Struktur- und Reaktivitätsparameter gewonnen werden und daraus Rückschlüsse auf biologische Systeme, in denen diese Metalle im aktiven Zentrum vorliegen, gezogen werden.



## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Materialien und Methoden

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mittels Spritzen-Septum-Technik unter Verwendung der Inertgase Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die Inertgase wurden aus kommerziell erhältlichen Gasflaschen entnommen und vor Verwendung über Kupferoxid und Phosphorpentoxid auf festem Trägermaterial gereinigt und getrocknet. Die verwendeten Glasgeräte 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 eingesetzten Chemikalien wurden von abcr (Karlsruhe, Deutschland), Acros (Geel, Belgien), Alfa-Aeser (Karlsruhe, Deutschland), Deutero (Kastellaun, Deutschland), Fisher (Hampton, USA), Sigma-Aldrich (Deisenhofen, Deutschland), VWR (Darmstadt, Deutschland) oder der Chemikalienausgabe und dem Theoretikum der Universität Heidelberg erworben. Lösungsmittel wurden mit gängigen Techniken im Arbeitskreis frisch absolutiert, oder bereits absolutiert erworben. Die Chemikalien wurden in der höchsten käuflich zugänglichen Reinheitsstufe erworben und soweit nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung verwendet.

*UV/Vis-NIR-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) aufgenommen. Das UV/Vis-NIR-Spektrum des verwendeten Lösungsmittels wurde dabei gemessen und als Referenz verwendet.

*Stopped-flow Experimente* wurden an einem SX18MV-R stopped-flow Spektrometer der Firma Applied Photophysics (Leatherhead, England) durchgeführt.

*Kinetische Messungen* wurden unter Inertgasatmosphäre und soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur 25 °C (298 K) oder bei – 35 °C (238 K) in MeCN (abs.) verfolgt.

*Geschwindigkeitskonstanten* der Elektronentransfer Reaktionen sowohl von Ferrocenderivaten, als auch von verschiedenen organischen Substraten auf die Eisen(IV)oxo-Komplexe wurden entweder über einen Anstieg einer Produktbande (z.B.  $\text{Fc}^+$  bei 618 nm) oder den Abbau der Eisen(IV)oxo Bande verfolgt. Alternativ wurden die aufgenommenen Spektren mit ReactLab<sup>TM</sup> Kinetics der Firma Jplus Consulting (East Fremantle, Australien) simuliert.<sup>137</sup> Diese Software ist dafür entwickelt Datensets mit mehreren Wellenlängen einem kinetischen oder Gleichgewichts-Modell anzupassen. Um die kinetischen Parameter anzupassen, wurde das „Kinetics“-Werkzeug verwendet. Die experimentellen Daten werden eingelesen und es wird ein Reaktionsschema vorgegeben, nach dem sich das Programm richtet. Alle Rechnungen wurden intern durchgeführt. Die Daten, Reaktionsmodelle und die Ergebnisse werden in vorformatierten Excel<sup>®</sup>-Tabellen zur Verfügung gestellt.<sup>139, 140</sup>

*Elementaranalysen* wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem Elementar (Hanau, Deutschland) vario EL oder vario MICRO cube durchgeführt.

*Massenspektren* wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Dr. J. Gross mit einem JEOL (Tokyo, Japan) JMS-700 oder einem Bruker (Billerica, USA) ApexQe hybrid 9.4 FT-ICR aufgenommen.

## 6.2. Synthesen

Die bereits bekannten Bispidinliganden<sup>26, 27, 34, 41, 141</sup> und ihre Eisenkomplexe<sup>35, 142</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert und mittels Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert und sind daher nicht explizit in den Synthesevorschriften aufgeführt.

Iodosobenzol wurde nach einer literaturbekannten Methode aus Iodosobenzoldiacetat hergestellt.<sup>143</sup>

*m*CPBA wurde mittels einer literaturbekannten Methode vor Verwendung aufgereinigt.<sup>144</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 zur Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden

1.00 eq Pyridinalkohol wurden in 1,4-Dioxan (2.20 ml/mmol Substrat) gelöst und mit 0.50 eq Selendioxid versetzt. Es wurde 5 h bei einer Temperatur von 85 °C gerührt. Ausgefallenes Selen wurde abfiltriert und das Produkt per Vakuumdestillation gereinigt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 zur Synthese von Piperidonen

2.00 eq Pyridinaldehyd wurden in Methanol (500 µl/mmol Substrat) gelöst und bei 0 °C mit 1.00 eq Amin (Methylamin 41 % in Wasser) versetzt. Nach 10 min rühren wurde die Reaktionslösung mit 1.00 eq Dimethyl-1,3-Acetondicarboxylat versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von Diethylether als Niederschlag erhalten. Aufgereinigt wurde das Produkt durch Umkristallisation aus Methanol.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 zur Synthese von Bispidinen

1.00 eq Piperidon wurden in Tetrahydrofuran (3.60 ml/mmol Substrat) vorgelegt und mit 1.20 eq Amin (Methylamin 41 % in Wasser) und 2.40 eq Formaldehyd (37% in Wasser) versetzt. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in Methanol aufgenommen, woraus es durch Zugabe von Diethylether ausgefällt wurde. Durch Umkristallisation aus Methanol konnte das Produkt weiter aufgereinigt werden.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 zur Synthese von Bispidineisen(II)chlorid-Komplexen**

1.00 eq Bispidinligand ( $L^1$  und Derivate) wurden in wasserfreiem Acetonitril (5.00 ml/mmol Ligand) in einem Schlenkrohr unter Schutzgas vorgelegt und mit 1.00 eq Eisen(II)chlorid versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur konnten die Komplexe als gelber bis orangefarbener Niederschlag erhalten werden. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Acetonitril gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 zur Synthese von Bispidineisen(II)triflat-Komplexen**

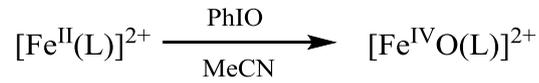
1.00 eq Eisenbispidin(II)chlorid-Komplex wurden in wasserfreiem Acetonitril (3.00 ml/mmol Komplex) in einem Schlenkrohr unter Schutzgas gelöst und mit 2.00 eq Silbertriflat versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung des Silberchlorides wurde die Reaktionslösung 2 h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der Feststoff wurde abdekantiert und die Lösung zentrifugiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 zur Synthese von Bispidineisen(II)triflat-Komplexen**

1.00 eq Bispidinligand wurden in wasserfreiem Acetonitril (10.00 ml/mmol Ligand) in einem Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1.00 eq Eisen(II)triflat versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingengt und mit Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 6.3. Messung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung

#### 6.3.1. Darstellung der Bispidineisen(IV)oxo-Spezies mit $L^2 - L^4$



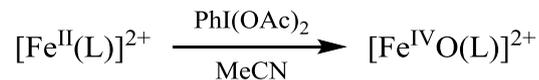
##### Allgemeiner Ansatz:

Eisen(II)L-Komplex:		$2.00 \cdot 10^{-5}$ mol		1.00 eq
Iodosobenzol:	220.01 g/mol	$1.00 \cdot 10^{-4}$ mol	22.00 mg	5.00 eq
Acetonitril:			10.00 ml	

##### Allgemeine Durchführung:

In der glove-box wurden der Eisen(II)triflat-Komplex und das Iodosobenzol in einem Zentrifugenglas in 10.00 ml Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde die Suspension für zwei Minuten in einem Ultraschallbad behandelt, damit sich das schlecht lösliche Iodosobenzol besser verteilt. Überschüssiges Iodosobenzol wurde abzentrifugiert und die Lösung konnte direkt für weitere Messungen eingesetzt werden.

#### 6.3.2. Darstellung der Bispidineisen(IV)oxo-Spezies mit $L^1$ und Derivaten



##### Allgemeiner Ansatz:

Eisen(II)L-Komplex:		$6.00 \cdot 10^{-6}$ mol		1.00 eq
Iodosobenzoldiacetat:	322.09 g/mol	$7.20 \cdot 10^{-5}$ mol	23.19 mg	1.20 eq
Acetonitril:			2.00 ml	

**Allgemeine Durchführung:**

In einer Küvette wurden 2.00 ml Acetonitril vorgelegt, auf - 35 °C gekühlt und ein Referenzspektrum gemessen. Der Eisen(II)-Komplex wurde in 1.00 ml Acetonitril gelöst und 0.20 ml dieser 6.00 mM Lösung wurden dem vorgelegten Lösungsmittel zugespritzt. Es wurde 20 min gewartet, um die Lösung auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Anschließend wurden 0.10 ml einer 14.40 mM Lösung von Iodosobenzol in Acetonitril zugespritzt. Die Oxidation wurde bei etwa 760 nm verfolgt und war nach circa 10 min abgeschlossen. Bei vollständigem Umsatz lag eine 0.52 mM Lösung des Bispidineisen(IV)oxo-Komplexes vor.

Die Eisen(IV)oxo – Spezies wurde *in situ* hergestellt und direkt weiter verwendet.

**6.3.3. Durchführung der kinetischen Messungen**

Die Messungen wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, bei denen die Substratkonzentration in mindestens zehnfachem Überschuss vorlag. Es wurde von einem vollständigen Umsatz der Eisen(IV)oxo-Spezies ausgegangen. Eingesetzt wurden fünf verschiedene Substratkonzentrationen. Hieraus wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe einer exponentiellen Anpassung bestimmt. Mittels derer, bei Auftragung derselben gegen die eingesetzte Substratkonzentration, die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ermittelt wurde.

## 6.4. Spektrophotometrische Titration zur Bestimmung der Reduktionspotentiale

### 6.4.1. Darstellung der Eisen(IV)oxo(L<sup>5</sup>)-Spezies

In einer argongespülten UV/Vis-Küvette wurden 1.90 ml DCM vorgelegt und auf -30 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.30 ml einer 4.00 mM Lösung des Eisen(II)-Komplexes in Dichlormethan zugespritzt und 20 min gewartet. Als Oxidationsmittel wurden 0.10 ml einer 12.00 mM 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzol -Lösung (1.00 eq) eingesetzt. Die Oxidation war innerhalb von 5 min abgeschlossen.<sup>88</sup>

Bei vollständigem Umsatz ergibt sich eine Konzentration der Eisen(IV)oxo-Spezies von 0.50 mM.

### 6.4.2. Darstellung der Kobalt(IV)oxo(L<sup>5</sup>)-Spezies

In einer argongespülten UV/Vis-Küvette wurden 5.00 µmol Co<sup>II</sup>-Komplex in 2.00 ml DCM vorgelegt. Zuvor wurde mit diesem Lösungsmittel die Blank gemessen. Gearbeitet wurde bei -60 °C. Als Oxidationsmittel wurden 0.50 ml einer Lösung von sPhIO (15.00 µmol; 3 eq) und sPhI(OAc)<sub>2</sub> (5.00 µmol, 1 eq) in Dichlormethan, zugespritzt. Nach circa 40 min war die Oxidation von Co<sup>II</sup> zu Co<sup>IV</sup> abgeschlossen.<sup>76</sup>

Bei vollständigem Umsatz ergibt sich eine Konzentration der Kobalt(IV)oxo-Spezies von 0.50 mM.

### 6.4.3. Darstellung der Nickel(III)oxo(L<sup>5</sup>)-Spezies

Alle Messungen wurden bei -30 °C durchgeführt.

In einer argongespülten UV/Vis-Küvette wurden 5.00 µmol Ni<sup>II</sup>-Komplex in 2.00 ml DCM vorgelegt. Zuvor wurde mit diesem Lösungsmittel die Blank gemessen. Anschließend wurde als Oxidationsmittel 0.50 ml einer Lösung von aufgereinigtem *m*CPBA (5.00 µmol; 1 eq) in Dichlormethan zugespritzt. Nach circa 10 min war die Oxidation von Ni<sup>II</sup> zu Ni<sup>III</sup> abgeschlossen. Die Oxidation lässt sich anhand einer sich aufbauenden Bande bei 520 nm verfolgen.

Bei vollständigem Umsatz ergibt sich eine Konzentration der Nickel(III)oxo-Spezies von 0.50 mM.

### 6.4.4. Durchführung der spektrophotometrischen Titrationsen

Zu der Metalloxo-Lösung wurden *in situ* 0.10 ml Ferrocenderivat-Lösung in verschiedenen Konzentrationen gegeben. Die genauen Konzentrationen an Ferrocen wurden verifiziert, indem ein Überschuss Cerammoniumnitrat (CAN) zur Oxidation zugegeben wurde. Die Bildung der zugehörigen Ferrocenium-Bande wurde beobachtet, bis ein Plateau erreicht wurde. Gemessen wurde alle 2 s. Anhand dieser Absorptionsbande konnte die Konzentration der entstandenen Ferrocenium-Ionen ermittelt werden.

## 6.5. Bestimmung der Reorganisationsenergie

### 6.5.1. Messung des Extinktionskoeffizienten

Von dem *in situ* generierten Eisen(IV)oxo-Komplex wurde ein UV/Vis-NIR-Spektrum aufgenommen. Um die genaue Konzentration der  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Spezies zu bestimmen wurde die vermessene Lösung in der UV/Vis-Küvette mit einem Überschuss von mindestens 20 eq Ferrocen versetzt. Da Ferrocen quantitativ zu Ferrocenium umgesetzt, kann mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  von Ferrocenium ( $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 513.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) auf die Eisen(IV)-Konzentration geschlossen werden. Somit kann mit dem gemessenen UV/Vis-NIR-Spektrum der Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum der d-d-Bande bei 730-740 nm bestimmt werden.

### 6.5.2. Durchführung der Messung der Reorganisationsenergie

Die Untersuchung des Elektronentransfers von den Ferrocenderivaten zu den zuvor dargestellten Eisen(IV)oxo-Verbindungen wurde in wasserfreiem Acetonitril unter Argonatmosphäre bei 238.15, bzw. 298.15 K durchgeführt. Dabei wurde die spektrale Änderung in einem UV/Vis-NIR-Spektrophotometer erfasst. Die Konzentration des Ferroceniumions wurde über die Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 615 - 705 \text{ nm}$  anhand der bekannten  $\epsilon$ -Werte ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion der Metalloxo-Spezies mit vier Ferrocenderivaten wurden analog zu 6.3.3. bestimmt. Mittels der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Reorganisationsenergie graphisch berechnet.



## 7. Literaturverzeichnis

1. Costas, M.; Mehn, M. P.; Jensen, M. P.; Que Jr., L., *Chem. Rev.* **2004**, 104.
2. Costas, M.; Tipton, A. K.; Chen, K.; Jo, D.-H.; Que, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123.
3. Riggs-Gelasco, P. J.; Price, J. C.; Guyer, R. B.; Brehm, J. H.; Barr, E. W.; Bollinger Jr., J. M.; Krebs, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126.
4. Shan, X.; Que Jr, L., *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100.
5. Costas, M.; Chen, K.; Que Jr, L., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202.
6. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U., *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim, **2007**; p 1-47.
7. Mannich, C.; Mohs, P., *Chem. Ber.* **1930**, B63.
8. Schmidt, G., *Arch. Toxikol.* **1961**, 19.
9. Pugsley, M. K.; Saint, D. A.; Hayes, E.; Berlin, K. D.; Walker, M. J. A., *Eur. J. Pharmacol.* **1995**, 294.
10. Thies, P. W., *Pharm. Unserer Zeit* **1986**, 15.
11. Körper, S.; Wink, M.; Fink, R. H. A., *FEBS Letters* **1998**, 436.
12. Schauf, C. L.; Colton, C. A.; Colton, J. S.; Davis, F. A., *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1976**, 197.
13. Goetz, H. G., *Pharm. Prax.* **1967**, 9.
14. Hoppe, D.; Christoph, G., Asymmetric deprotonation with alkyllithium(-)-sparteine. In *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Rappoport, Z.; Marek, I., Eds. Wiley: Chichester, **2004**; Vol. 2, pp 1055-1164.
15. Chuzel, O.; Riant, O., *Top. Organomet. Chem.* **2005**, 15.
16. Samhammer, A.; Holzgrabe, U.; Haller, R., *Arch. Pharm.* **1989**, 322.
17. Holzgrabe, U.; Ericyas, E., *Arch. Pharm.* **1992**, 325.
18. Kuhl, U.; Englberger, W.; Haurand, M.; Holzgrabe, U., *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **2000**, 333.
19. Ruenitz, P. C.; Mokler, C. M., *J. Med. Chem.* **1977**, 20.
20. Bailey III, B. R.; Berlin, K. D.; Holt, E. M.; Scherlag, B. J.; Lazzara, R.; Brachmann, J.; Van der Helm, D.; Powell, D. R.; Pantaleo, N. S.; Ruenitz, P. C., *J. Med. Chem.* **1984**, 27.
21. Thompson, M. D.; Smith, G. S.; Berlin, K. D.; Holt, E. M.; Scherlag, B. J.; van der Helm, D.; Muchmore, S. W.; Fidelis, K. A., *J. Med. Chem.* **1987**, 30.
22. Breuning, M.; Hein, D., *Tetrahedron* **2007**, 18.
23. Comba, P.; Kerscher, M.; Schiek, W., *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 55.
24. Bhattacharjee, S. K.; Chako, K. K., *Tetrahedron* **1979**, 35.
25. Norrehed, S.; Erdelyi, M.; Light, M. E.; Gogoll, A., *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11.
26. Comba, P.; Hunoldt, S.; Morgen, M.; Pietzsch, J.; Stephan, H.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2013**, 52.
27. Morgen, M., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2013**.
28. Born, K.; Comba, P.; Ferrari, R.; Kuwata, S.; Lawrance, G. A.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2007**, 46.
29. Bleiholder, C.; Börzel, H.; Comba, P.; Ferrari, R.; Heydt, A.; Kerscher, M.; Kuwata, S.; Laurency, G.; Lawrance, G. A.; Lienke, A.; Martin, B.; Merz, M.; Nuber, B.; Pritzkow, H., *Inorg. Chem.* **2005**, 44.
30. Comba, P.; Haaf, C.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6604.

31. Comba, P.; Schiek, W., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 21.
32. Comba, P.; Kuwata, S.; Linti, G.; Tarnai, M.; Wadepohl, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**.
33. Comba, P.; Kerscher, M.; Merz, M.; Müller, V.; Pritzkow, H.; Remenyi, R.; Schiek, W.; Xiong, Y., *Chem. Eur. J.* **2002**, 8.
34. Comba, P.; Kanellakopulos, B.; Katsichtis, C.; Lienke, A.; Pritzkow, H.; Rominger, F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3997.
35. Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Merz, M.; Lampeka, Y. D.; Lienke, A.; Linti, G.; Pritzkow, H.; Tsymbal, L. V., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337.
36. Comba, P.; Kuwata, S.; Tarnai, M.; Wadepohl, H., *Chem. Commun.* **2006**, 2074.
37. Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Kerscher, M.; Pritzkow, H.; Schatz, M.; Schindler, S.; Walter, O., *Inorg. Chem.* **2002**, 41.
38. Benet-Buchholz, J.; Comba, P.; Llobet, A.; Roeser, S.; Vadivelu, P.; Wadepohl, H.; Wiesner, S., *Dalton Trans.* **2009**, 5910.
39. Cui, H.; Goddard, R.; Pörschke, K.-R.; Hamacher, A.; Kassack, M. U., *Inorg. Chem.* **2014**, 53.
40. Comba, P.; Rudolf, H.; Wadepohl, H., *Dalton Trans.* **2015**, 44.
41. Waleska, A., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2013**.
42. Comba, P.; Kerscher, M.; Roodt, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 23.
43. Comba, P.; Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Wunderlich, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49.
44. Comba, P.; Lang, C.; Lopez de Laorden, C.; Muruganatham, A.; Rajaraman, G.; Wadepohl, H.; Zajaczkowski, M., *Chem. Eur. J.* **2008**, 14.
45. Comba, P.; Haaf, C.; Lienke, A.; Muruganatham, A.; Wadepohl, H., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15.
46. Comba, P.; Merz, M.; Pritzkow, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1711.
47. Juran, S. W., M.; Stephan, H.; Bergmann, R.; Steinbach, J.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Comba, P., *Bioconj. Chem.* **2009**, 20.
48. Born, K.; Comba, P.; Daubinet, A.; Fuchs, A.; Wadepohl, H., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, 12.
49. Börzel, H.; Comba, P.; Pritzkow, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 97.
50. Muruganatham, A., Dissertation, Heidelberg, Dissertation, **2009**.
51. Comba, P.; Martin, B.; Muruganatham, A.; Straub, J., *Inorg. Chem.* **2012**, 51.
52. Bukowski, M. R.; Comba, P.; Lienke, A.; Limberg, C.; Lopez de Laorden, C.; Mas-Balleste, R.; Merz, M.; Que Jr., L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45.
53. Bautz, J.; Comba, P.; Lopez de Laorden, C.; Menzel, M.; Rajaraman, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46.
54. Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P., *J. Phys. Chem. (A)* **2008**, 112.
55. Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P., *Inorg. Chem.* **2009**, 48.
56. Comba, P.; Wunderlich, S., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16.
57. Benet-Buchholz, J.; Comba, P.; Llobet, A.; Roeser, S.; Vadivelu, P.; Wiesner, S., *Dalton Trans.* **2010**, 39.
58. Comba, P.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Waleska, A., *Chem. Commun.* **2014**, 50.
59. Gogoll, A.; Grennberg, H.; Axen, A., *Magn. Res. Chem.* **1997**, 35.
60. Breuning, M.; Hein, D.; Steiner, M.; Gessner, V. H.; Strohmann, C., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15.
61. Breuning, M.; Steiner, M.; Mehler, C.; Paasche, A.; Hein, D., *J. Org. Chem.* **2009**, 74.
62. Ray, K.; Heims, F.; Pfaff, F. F., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 3784.

63. Nehru, K.; Kim, S. J.; Kim, I. Y.; Seo, M. S.; Kim, Y.; Kim, S.-J.; Kim, J.; Nam, W., *Chem. Commun.* **2007**, 4623.
64. Sawant, S. C.; Wu, X.; Cho, J.; Cho, K.-B.; Kim, S. H.; Seo, M. S.; Lee, Y.-M.; Kubo, M.; Ogura, T.; Shaik, S.; Nam, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49.
65. Wu, X.; Seo, M. S.; Davis, K. M.; Lee, Y.-M.; Chen, J.; Cho, K.-B.; Pushkar, Y. N.; Nam, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133.
66. Taguchi, T.; Gupta, R.; Lassalle-Kaiser, B.; Boyce, D. W.; Yachandra, V. K.; Tolman, W. B.; Yano, J.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134.
67. Arunkumar, C.; Lee, Y.-M.; Lee, J. Y.; Fukuzumi, S.; Nam, W., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15.
68. Garcia-Bosch, I.; Company, A.; Cady, C. W.; Styring, S.; Browne, W. R.; Ribas, X.; Costas, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50.
69. Wei Liu, X. H., Mu-Jeng Cheng, Robert J. Nielsen, William A. Goddard III, John T. Groves, *Science* **2012**, 337, 1322.
70. Han, Y.; Lee, Y.-M.; Mariappan, M.; Fukuzumi, S.; Nam, W., *Chem. Commun.* **2010**, 46.
71. Fukuzumi, S.; Fujioka, N.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Lee, Y.-M.; Nam, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131.
72. Yoon, H.; Morimoto, Y.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Fukuzumi, S., *Chem. Commun.* **2012**, 48.
73. Egan, J. W.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L.; Sendlinger, S. C.; Theopold, K. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112.
74. Reinaud, O. M.; Theopold, K. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116.
75. Nam, W.; Kim, I.; Kim, Y.; Kim, C., *Chem. Commun.* **2001**, 1262.
76. Pfaff, F. F.; Kundu, S.; Risch, M.; Pandian, S.; Heims, F.; Pryjomska-Ray, I.; Haack, P.; Metzinger, R.; Bill, E.; Dau, H.; Comba, P.; Ray, K., *Angew. Chem.* **2011**, 123.
77. Pfaff, F. F.; Heims, F.; Kundu, S.; Mebs, S.; Ray, K., *Chem. Commun.* **2012**, 48.
78. Himes, R. A.; Karlin, K. D., *P. Natl. Acad. Sci.* **2009**, 106.
79. Fox, J. P.; Ramdhanie, B.; Zareba, A. A.; Czernuszewicz, R. S.; Goldberg, D. P., *Inorg. Chem.* **2004**, 43.
80. Cho, K.-B.; Kang, H.; Woo, J.; Park, Y. J.; Seo, M. S.; Cho, J.; Nam, W., *Inorg. Chem.* **2014**, 53.
81. Meunier, B., "Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations". In *Structure & Bonding*, B. Meunier, E., Ed. Springer: Berlin, **2000**; Vol. 97.
82. Schröder, D.; Schwarz, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34.
83. Gray, H.; Hare, C. R., *Inorg. Chem.* **1962**, 1.
84. O'Halloran, K. P.; Zhao, C.; Ando, N. S.; Schultz, A. J.; Koetzle, T. F.; Piccoli, P. M. B.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Bobyr, E.; Kirk, M. L.; Knottenbelt, S.; Depperman, E. C.; Stein, B.; Anderson, T. M.; Cao, R.; Geletii, Y. V.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Neiwert, W. A.; Fang, X.; Morokuma, K.; Wu, S.; Kögerler, P.; Hill, C. L., *Inorg. Chem.* **2012**, 51.
85. McDonald, A. R.; Que Jr, L., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257.
86. Comba, P., Oxidation catalysis with high-valent nonheme iron complexes. In *Molecular Catalysis*, Gade, L. H.; Hofmann, P., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; pp 123-145.
87. England, J.; Martinho, M.; Farquhar, E. R.; Frisch, J. R.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Que Jr, L., *Angew. Chem.* **2009**, 121.

88. England, J.; Martinho, M.; Farquhar, E. R.; Frisch, J. R.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Que Jr, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48.
89. Pierpont, A. W.; Cundari, T. R., *Inorg. Chem.* **2010**, 49.
90. Nam, W., *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40.
91. Meunier, B.; de Visser, S. P.; Shaik, S., *Chem. Rev.* **2004**, 104.
92. Denisov, I. G.; Makris, T. M.; Sligar, S. G.; Schlichting, I., *Chem. Rev.* **2005**, 105.
93. Lacy, D. C.; Gupta, R.; Stone, K. L.; Greaves, J.; Ziller, J. W.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132.
94. Pestovsky, O.; Stoian, S.; Bominaar, E. L.; Shan, X.; Münck, E.; Que Jr., L.; Bakac, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44.
95. Bautz, J.; Bukowski, M.; Kerscher, M.; Stubna, A.; Comba, P.; Lienke, A.; Münck, E.; Que Jr, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45.
96. Decker, A.; Rohde, J. U.; Que Jr., L.; Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126.
97. Bukowski, M. R.; Comba, P.; Limberg, C.; Merz, M.; Que Jr., L.; Wistuba, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43.
98. Kerscher, M., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2003**.
99. Wunderlich, S., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2010**.
100. Jaccob, M., P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu and P. Venuvanalingam, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 11276.
101. Comba, P.; Costas, M.; Fillol, J.; Waleska, A., *In preparation*.
102. Althoff, F.; Benzing, K.; Comba, P.; McRoberts, C.; Boyd, D. R.; Greiner, S.; Keppler, F., *Nat Commun* **2014**, 5.
103. Benzing, K.; Comba, P.; Martin, B.; Keppler, F., *In preparation*.
104. Russel, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79.
105. Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L., *Chem. Rev.* **2004**, 104.
106. Egami, H.; Katsuki, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129.
107. Mekamouche, Y.; Hummel, H.; Ho, R. Y. N.; Que, J. L.; Schünemann, V.; Thomas, F.; Trautwein, A. X.; Lebrun, C.; Gorgy, K.; Leretre, J.-C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Fontecave, M.; Ménage, S., *Chem. Eur. J.* **2002**, 8.
108. Sastri, C. V.; Seo, S. M.; Park, J. M.; Kim, M. K.; Nam, W., *Chem. Comm.* **2005**.
109. Sastri, C. V.; Oh, K.; Lee, Y. J.; Seo, M. S.; Shin, W.; Nam, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45.
110. Root, M. J.; Deutsch, E., *Inorg. Chem.* **1985**, 24.
111. Park, M. J.; Lee, J.; Suh, Y.; Kim, J.; Nam, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128.
112. Sastri, C. V., 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, and W. Nam, *PNAS* **2007**, 104, 19181.
113. Wang, D.; Ray, K.; Collins, M. J.; Farquhar, E. R.; Frisch, J. R.; Gomez, L.; Jackson, T. A.; Kerscher, M.; Waleska, A.; Comba, P.; Costas, M.; Que, L., *Chem. Sci.* **2013**, 4.
114. Rensland, A.-M., Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2011**.
115. Cukier, R. I.; Nocera, D. G., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49.
116. Park, J.; Morimoto, Y.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134.
117. Oh, N. Y.; Suh, Y.; Park, M. J.; Seo, M. S.; Kim, J.; Nam, W., *Angew. Chem.* **2005**, 117.

118. Jordan, R. B., *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*. B. G. Teubner: Stuttgart, **1994**.
119. Mehlhose, S., Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, **2011**.
120. Straub, J., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2016**.
121. Gleiter, R.; Kobayashi, M.; Kuthan, J., *Tetrahedron* **1976**, 32.
122. Kaizer, J.; Klinker, E. J.; Oh, N. Y.; Rohde, J.-U.; Song, W. J.; Stubna, A.; Kim, J.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126.
123. McMillen, D. F.; Golden, D. M., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33.
124. Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Prokop, K. A.; Goldberg, D. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133.
125. Comba, P.; Wadepohl, H.; Waleska, A., *Aust. J. Chem.* **2014**, 67.
126. Pfaff, F. F.; Ray, K.; Humboldt-Universität Berlin; **2012**, *Unpublished Work*.
127. Lee, Y.-M.; Kotani, H.; Suenobu, T.; Nam, W.; Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130.
128. Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Suenobu, T.; Hong, S.; Lee, Y.-M.; Nam, W., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16.
129. Fukuzumi, S.; Kondo, Y.; Mochizuki, S.; Tanaka, T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1753.
130. Nakanishi, T.; Ohkubo, K.; Kojima, T.; Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131.
131. Kirchner, K.; Dang, S. Q.; Stebler, M.; Dodgen, H. W.; Wherland, S.; Hunt, J. P., *Inorg. Chem.* **1989**, 28.
132. Barman, P.; Vardhaman, A. K.; Martin, B.; Wörner, S. J.; Sastri, C. V.; Comba, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54.
133. Marcus, R. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32.
134. Sutin, N., *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 104.
135. Marcus, R. A.; Sutin, N., *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811.
136. Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1957**, 26.
137. Jplus Consulting Pty Ltd, [www.jplusconsulting.com](http://www.jplusconsulting.com): Palmyra, WA 6957, Australia.
138. Biswas, A. N.; Puri, M.; Meier, K. K.; Oloo, W. N.; Rohde, G. T.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Que, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137.
139. Maeder, M.; Neuhold, Y.-M., *Practical Data Analysis in Chemistry*. Elsevier: Amsterdam, **2007**.
140. Maeder, M.; King, P.; Varmuza, K., *Analysis of Chemical Processes, Determination of the Reaction Mechanism and Fitting of Equilibrium and Rate Constants*. In Techs: **2012**.
141. Benzing, K., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2015**.
142. Wiesner, S., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2009**.
143. Newman, M. S.; Gill, N., *Org. Synth.* **1973**, 5.
144. K. Aggarwal, V.; Gultekin, Z.; S. Grainger, R.; Adams, H.; L. Spargo, P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2771.



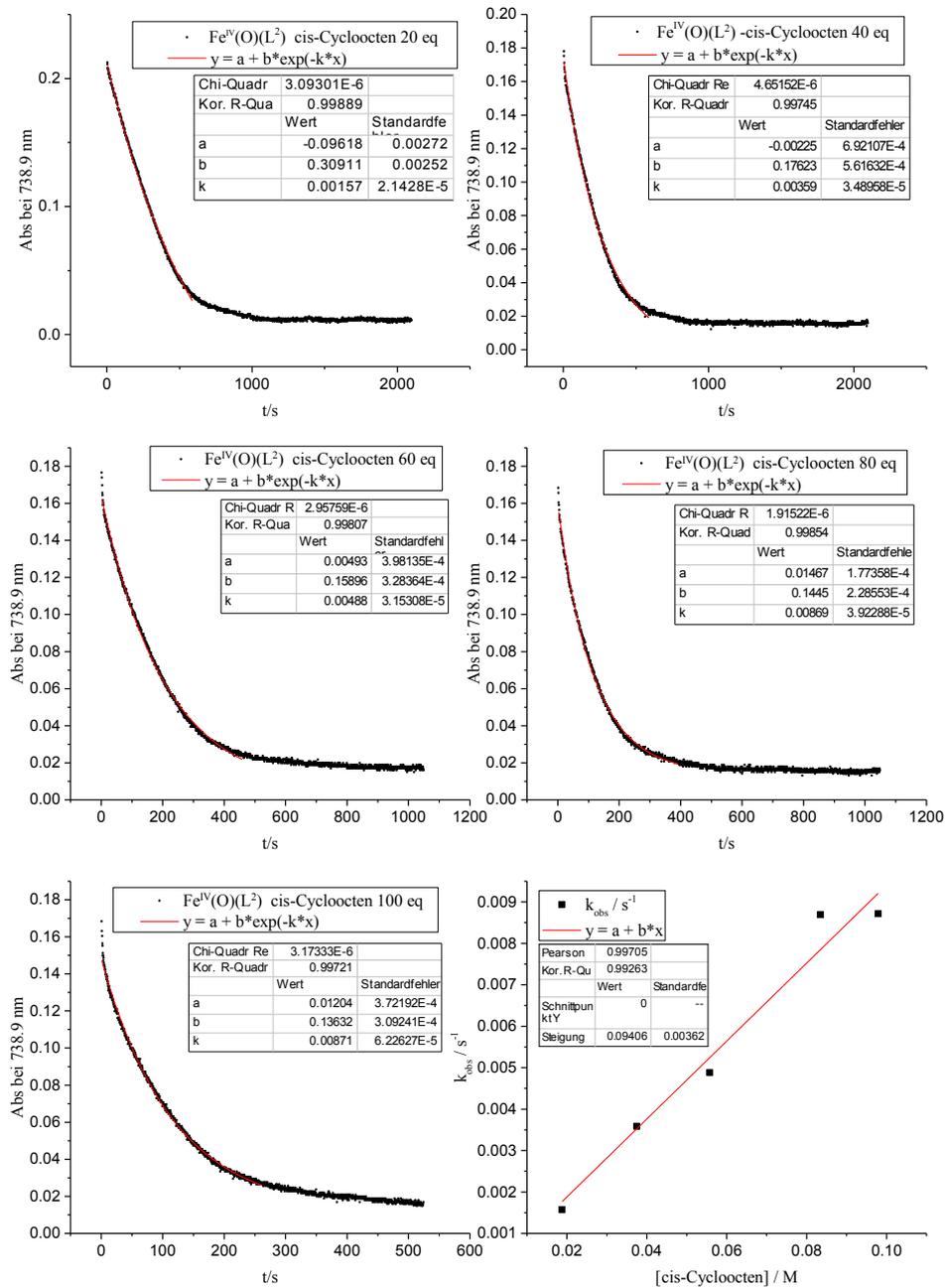
## 8. Anhang

### 8.1. Abkürzungsverzeichnis

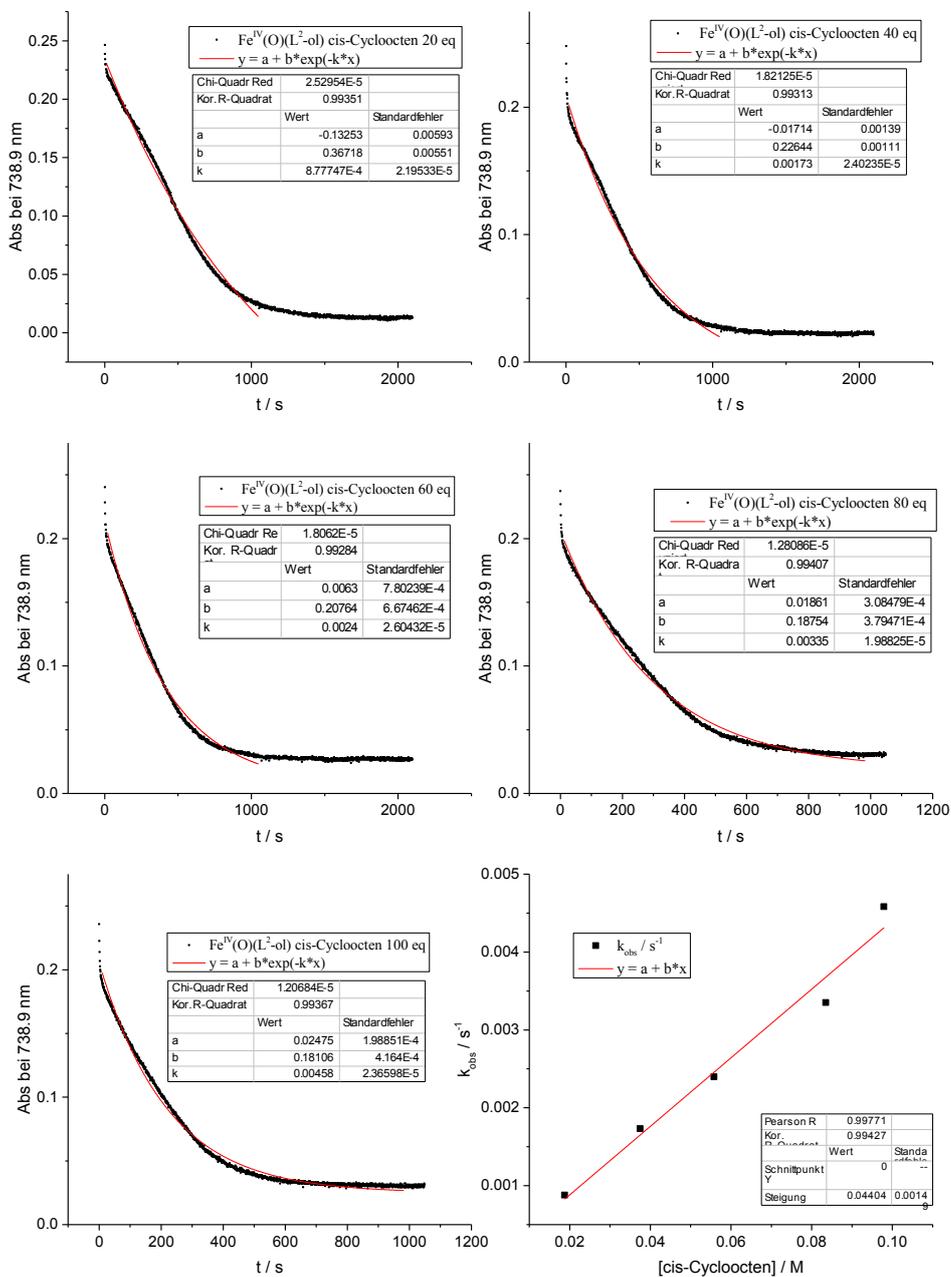
abs.	absolut
Abs.	Absorption
AcFc	Acetylferrocen
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bn-Tpen	N-Benzyl-N,N',N'-tris(2-Pyridylmethyl)-1,2-diaminoethan
Br <sub>2</sub> Fc	1,1'-Dibromferrocen
BrFc	Bromferrocen
CAN	Cerammoniumnitrat
CHD	1,4-Cyclohexadien
DCM	Dichlormethan
DHA	Dihydroanthracen
eq	Äquivalente
Fc	Ferrocen
Fc <sup>+</sup>	Ferroceniumion
h	<i>hour</i> , Stunde/n
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
k <sub>2</sub>	Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung
k <sub>B</sub>	Boltzmann Konstante: $1.3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K
k <sub>obs</sub>	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung
mCPBA	3-Chlorperbenzoesäure
Me <sub>2</sub> Fc	1,1'-Dimethylferrocen
MeCN	Acetonitril
min	Minute/n
N4Py	N,N-bis(2-Pyridylmethyl)-bis(2-Pyridyl)methylamin
nBuFc	<i>n</i> -Butylferrocen
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NIR	nahes Infrarot
OTf	Trifluormethansulfonat
PhIO	Iodosobenzol

PhI(OAc) <sub>2</sub>	Iodosobenzoldiacetat
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
RT	Raumtemperatur = 25 °C
s	Sekunde/n
SCE	saturated calomel electrode, Standardkalomelelektrode
sPhIO	1-( <i>tert</i> -Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzol
sPhI(OAc) <sub>2</sub>	1-( <i>tert</i> -Butylsulfonyl)-2-Iodosobenzoldiacetat
t	<i>time</i> , Zeit
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
TPA	Tris(2-Pyridylmethyl)amin
Triflat	Trifluormethansulfonat
UV	Ultraviolett
Vis	<i>visible</i> , sichtbar
vs.	<i>versus</i>

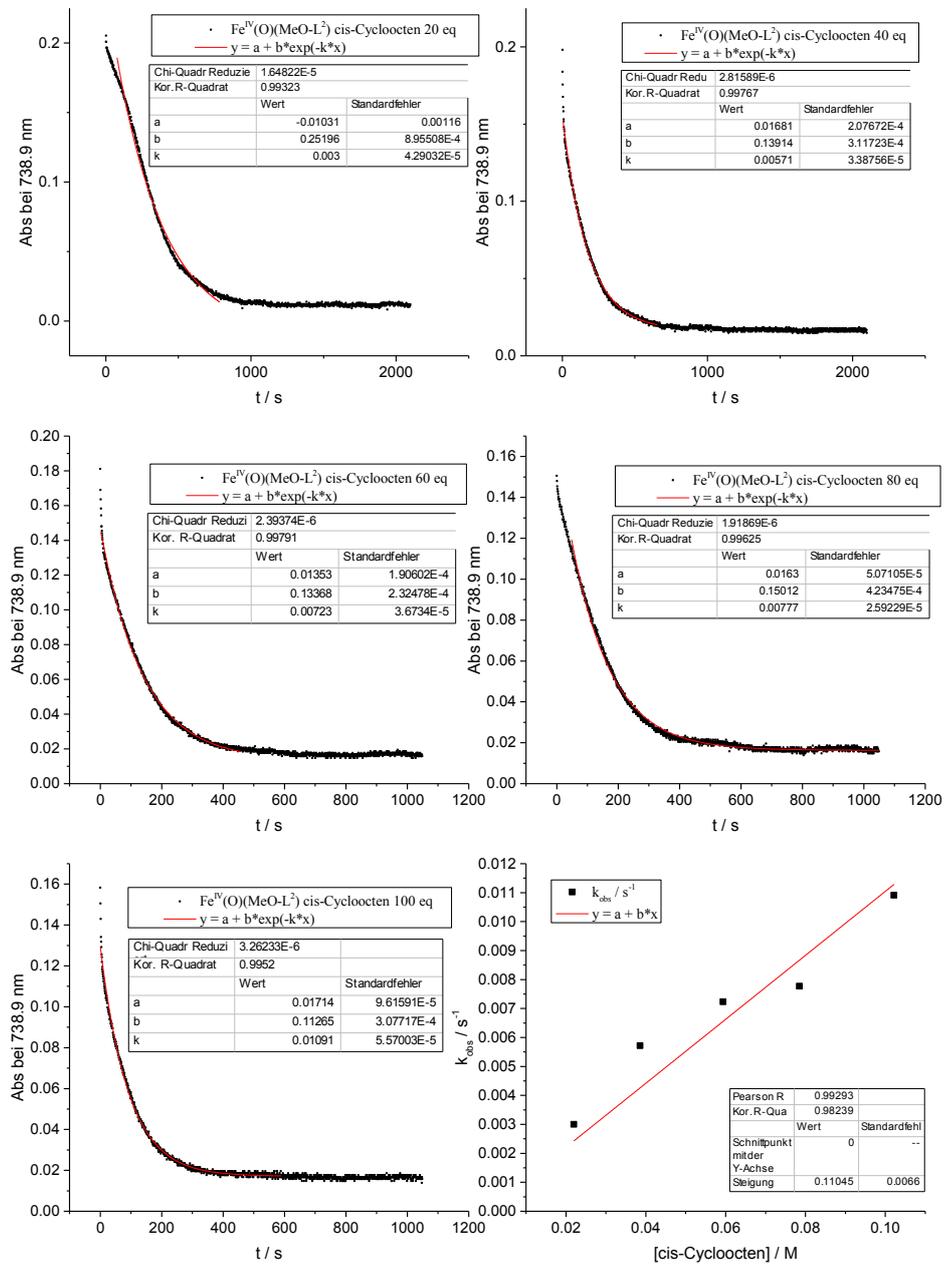
## 8.2. Anhang Kapitel 2



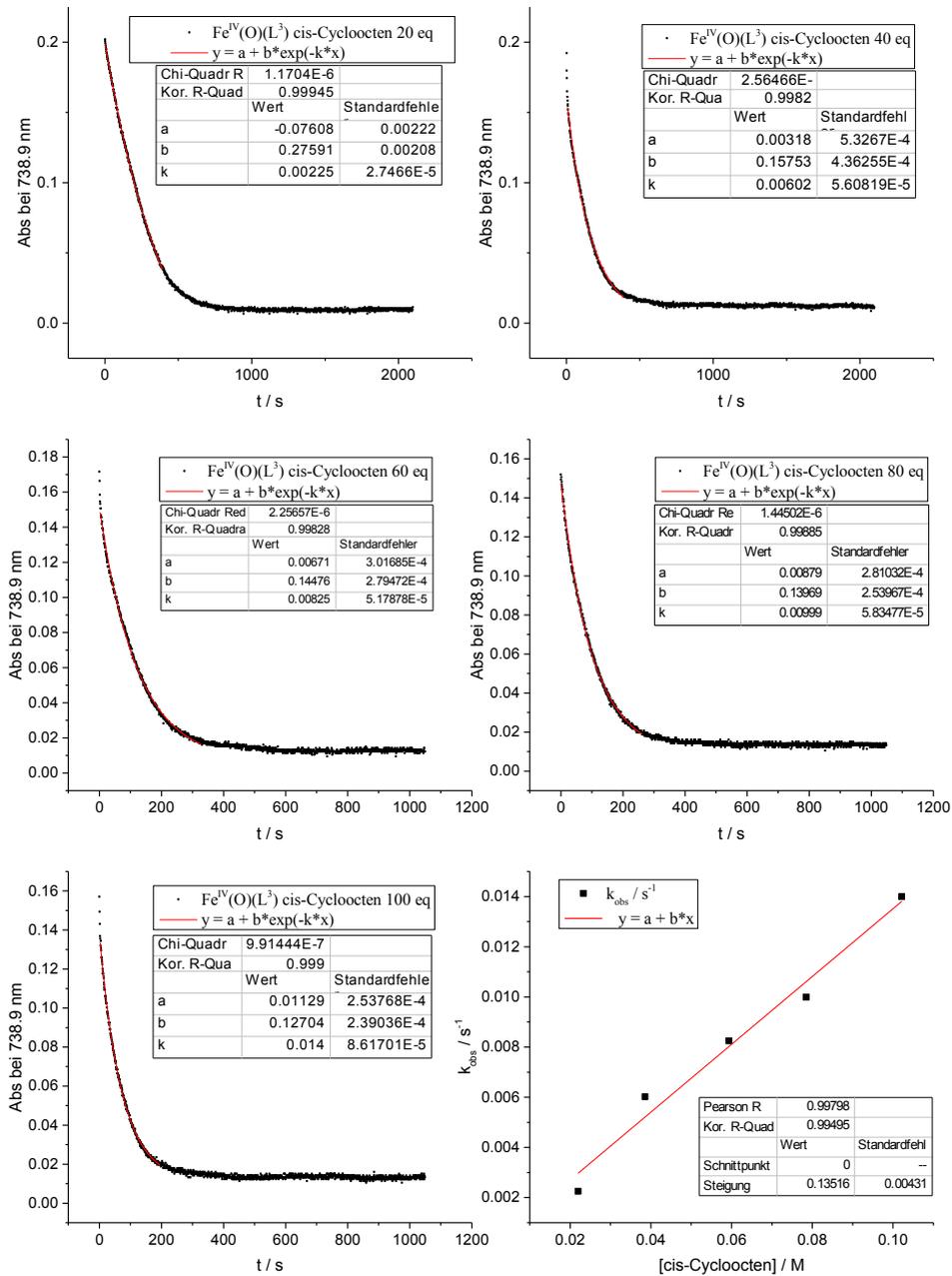
**Abbildung 8.1:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von cis-Cycloocten mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



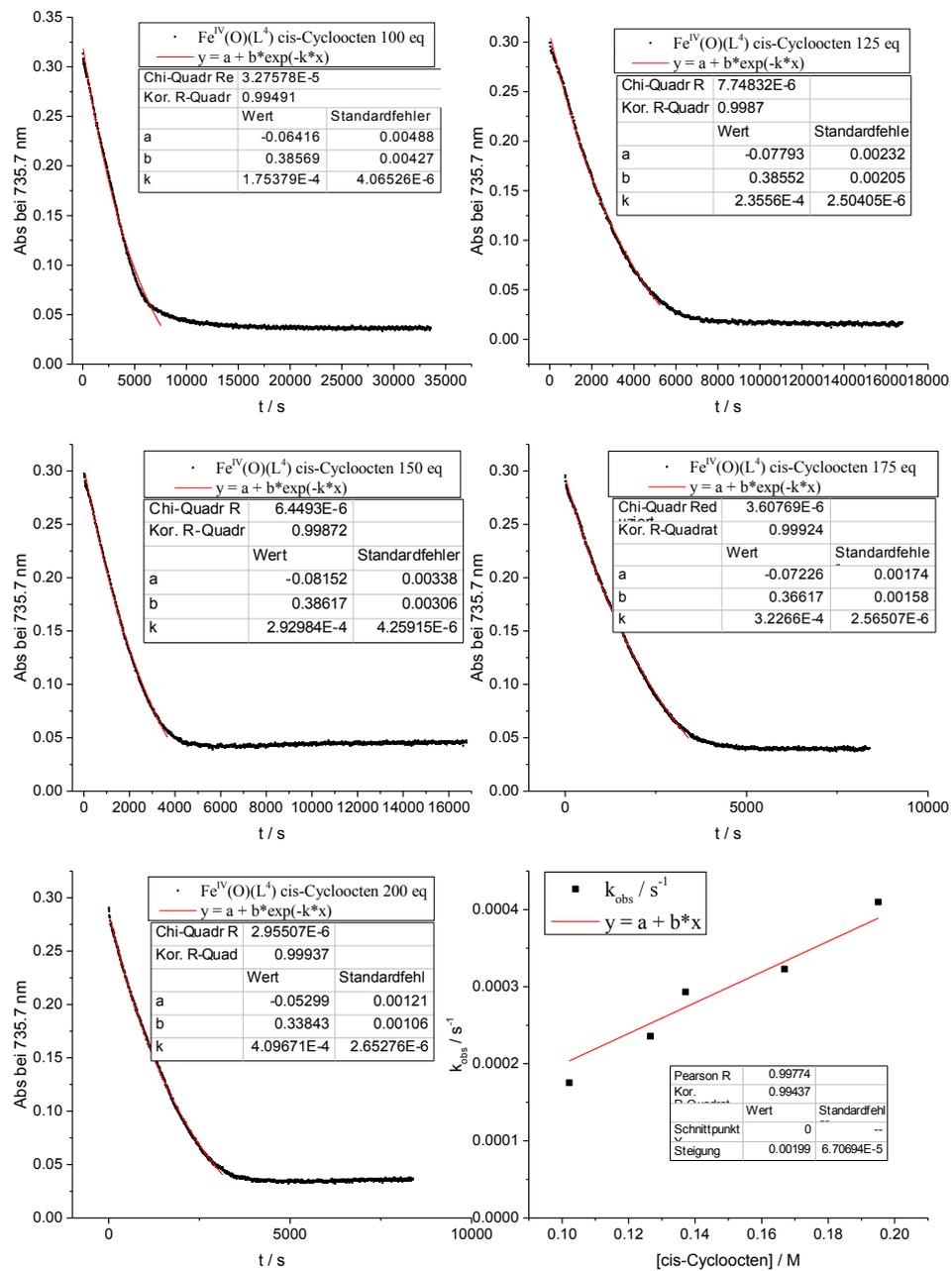
**Abbildung 8.2:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von cis-Cycloocten mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



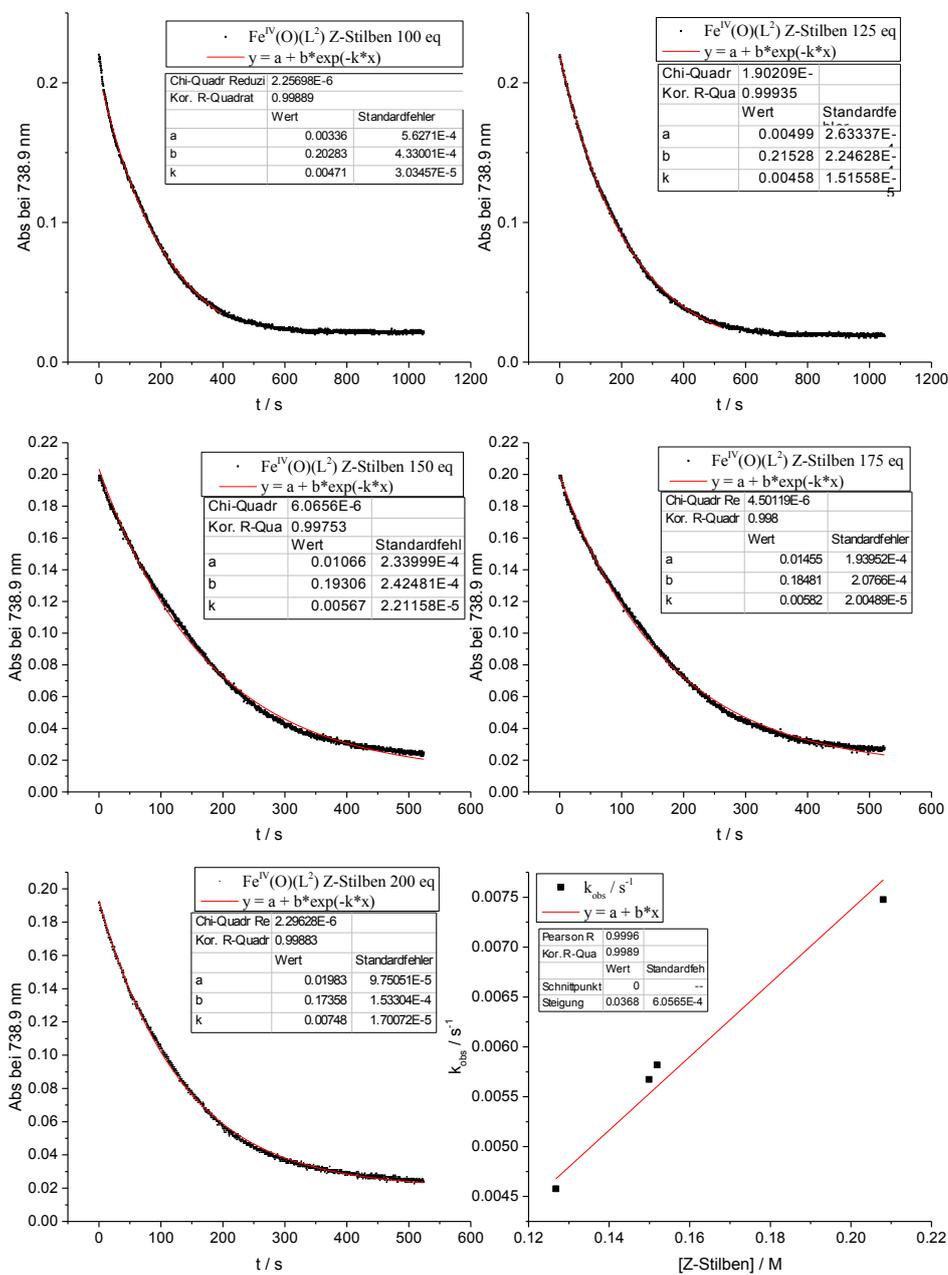
**Abbildung 8.3:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von cis-Cycloocten mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



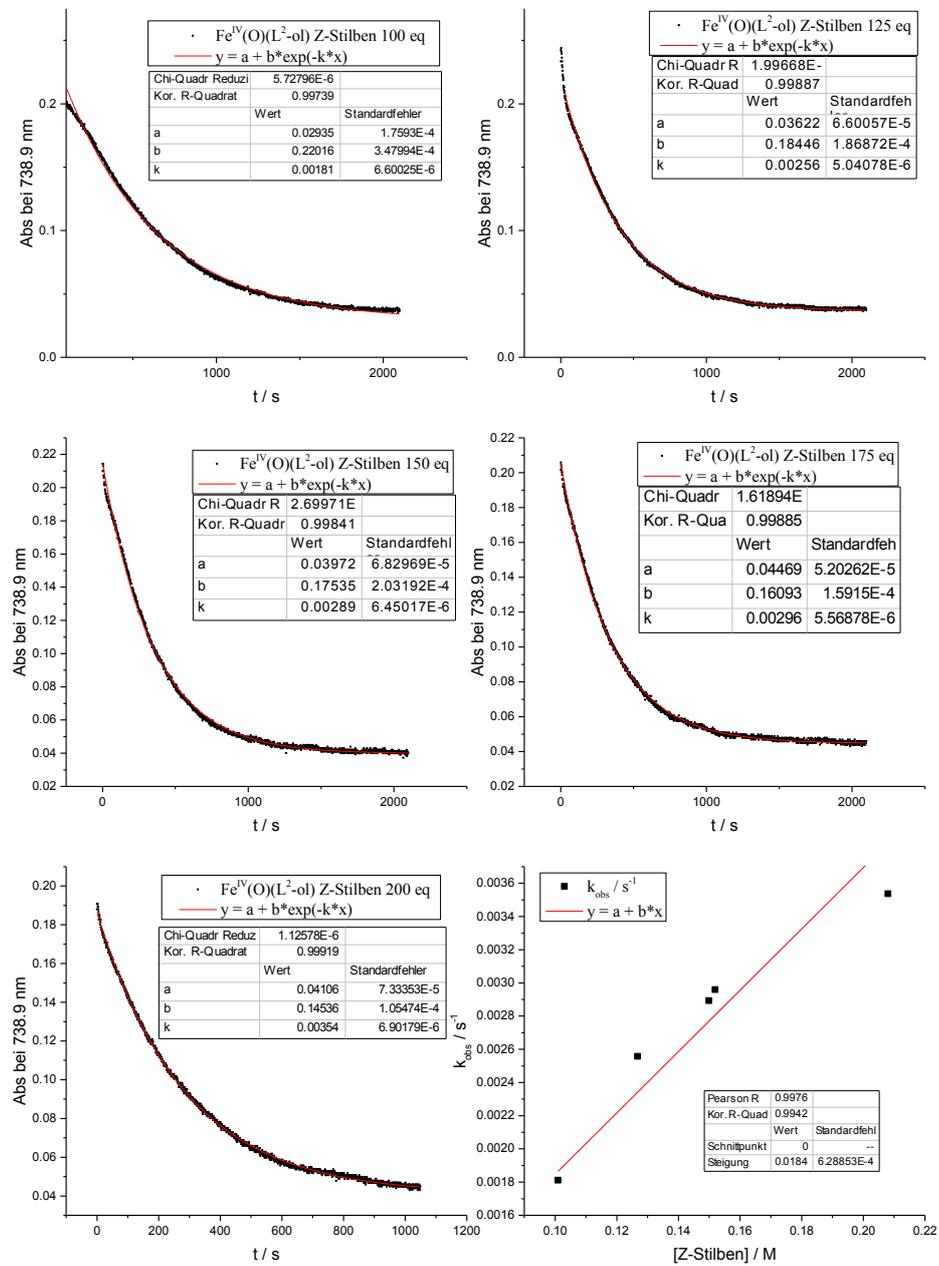
**Abbildung 8.4:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von cis-Cycloocten mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^3)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



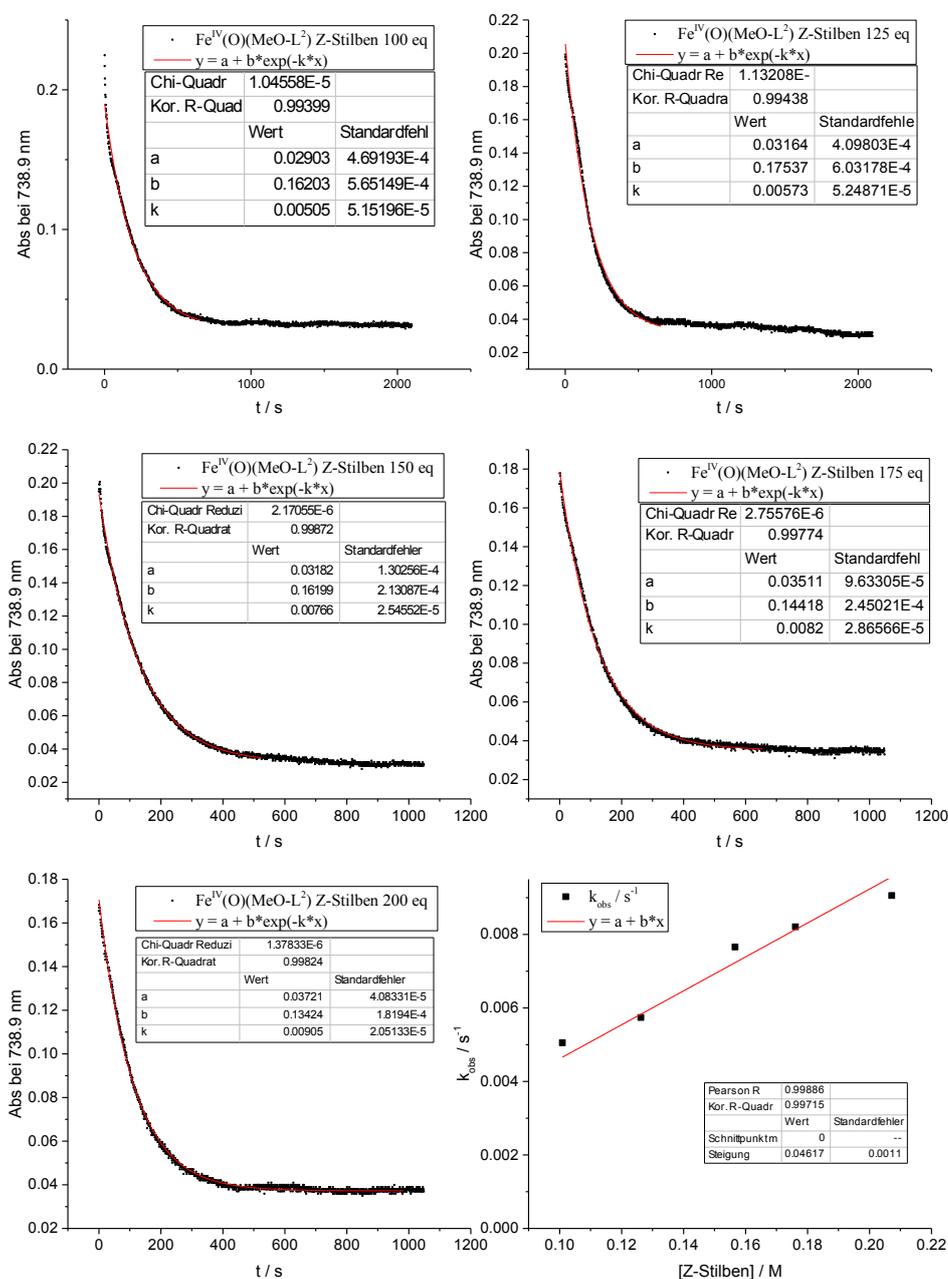
**Abbildung 8.5:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von cis-Cycloocten mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^4)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 735.7 nm bei 25 °C in MeCN.



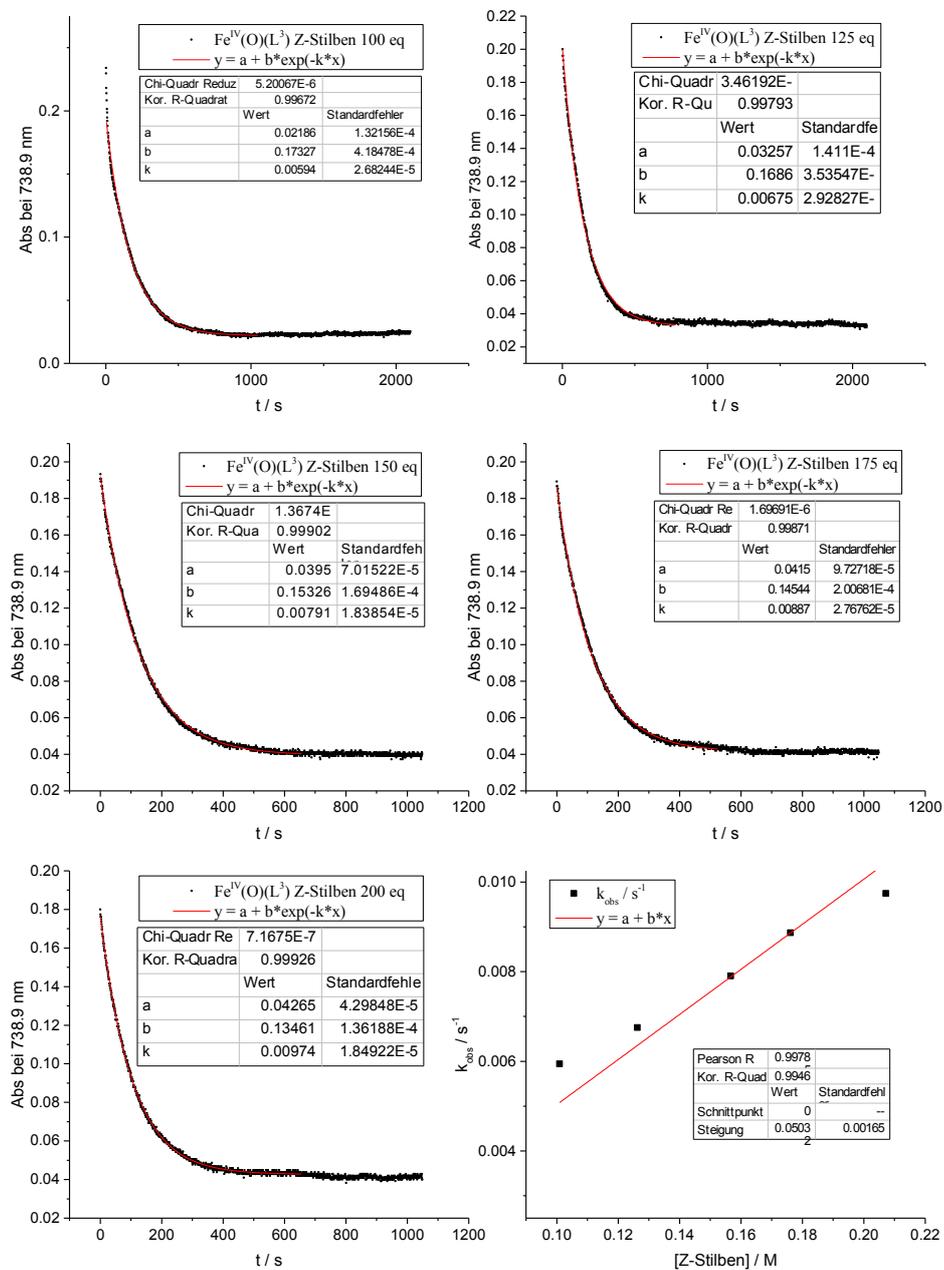
**Abbildung 8.6:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



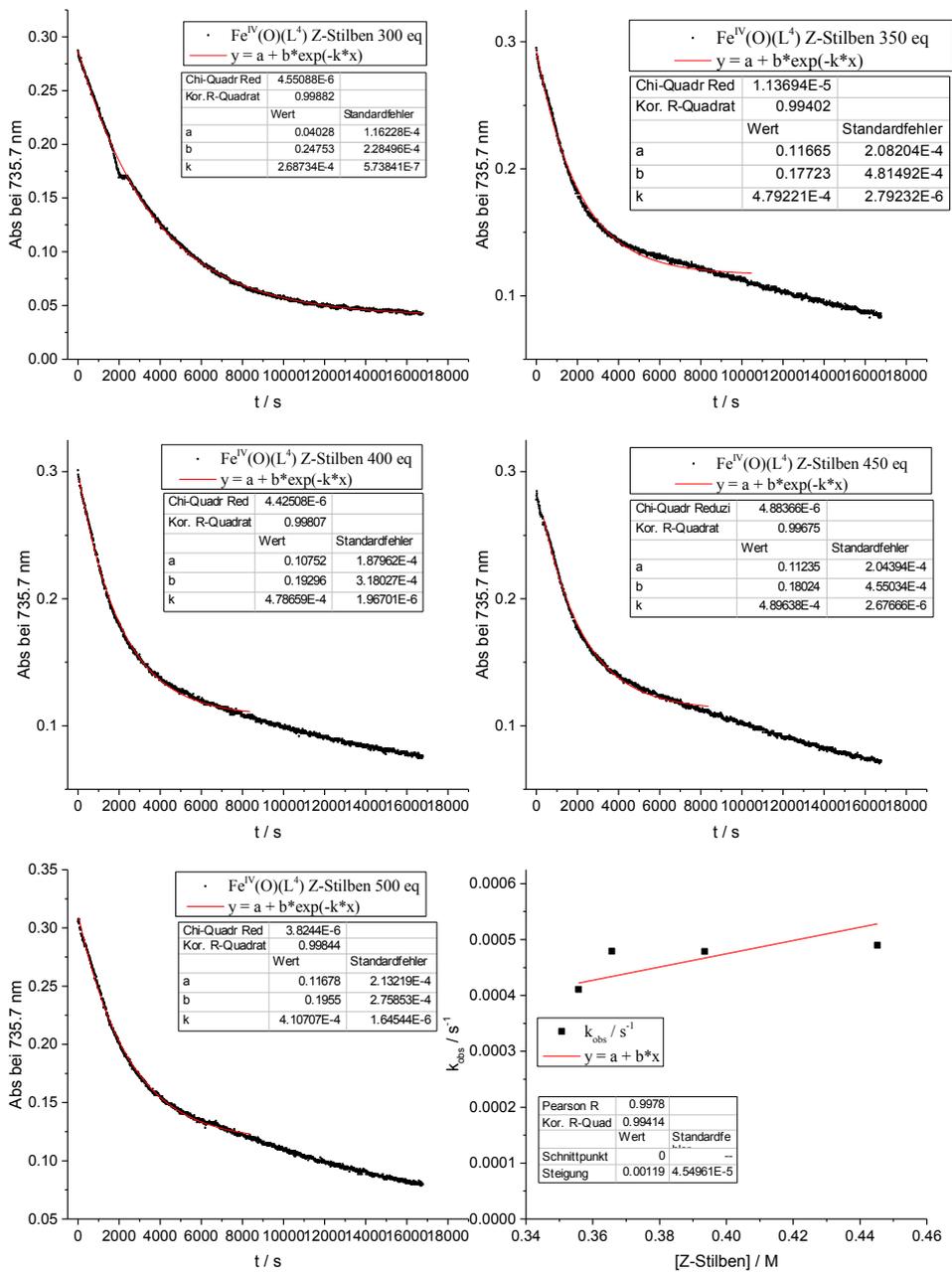
**Abbildung 8.7:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



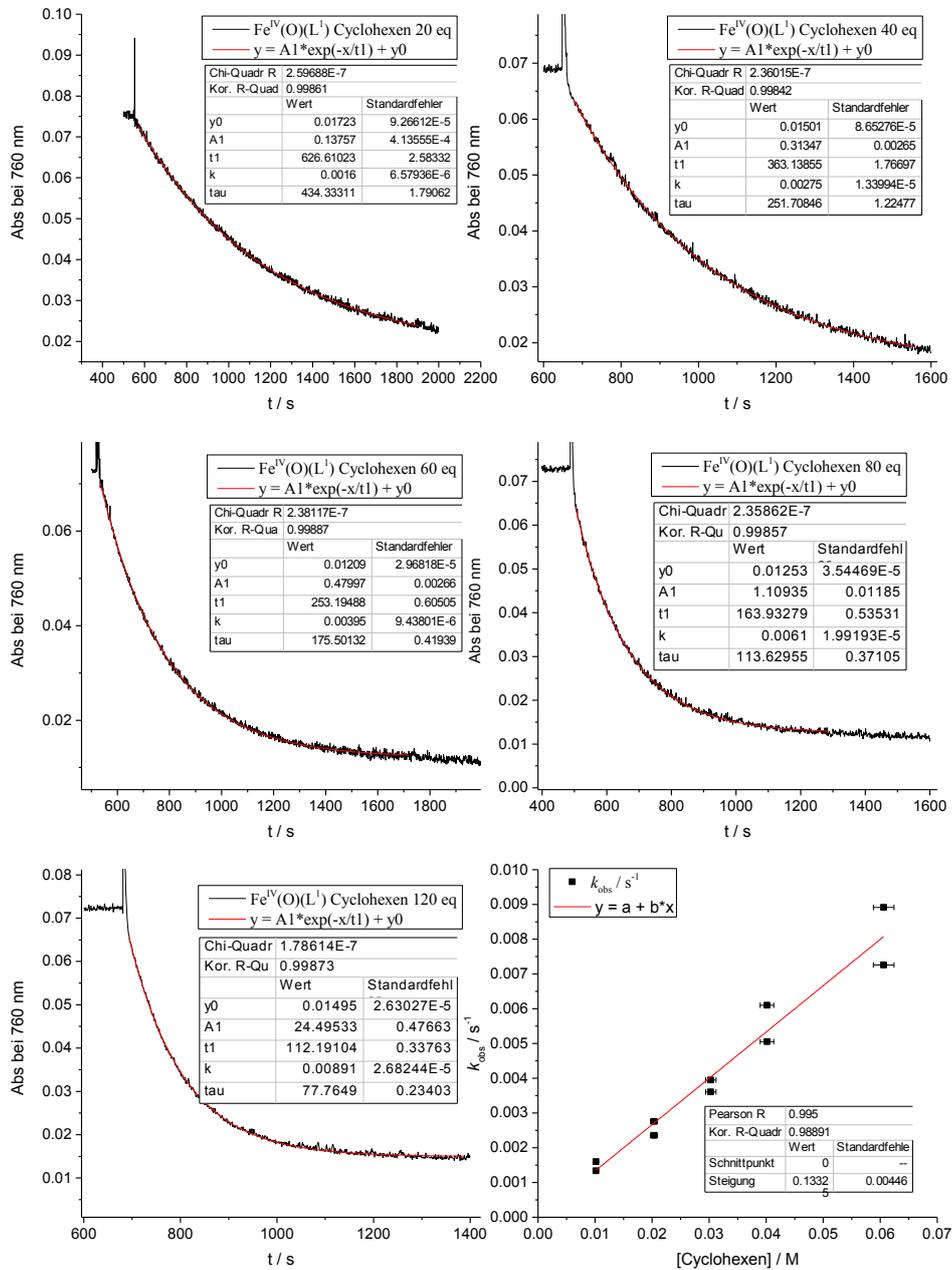
**Abbildung 8.8:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



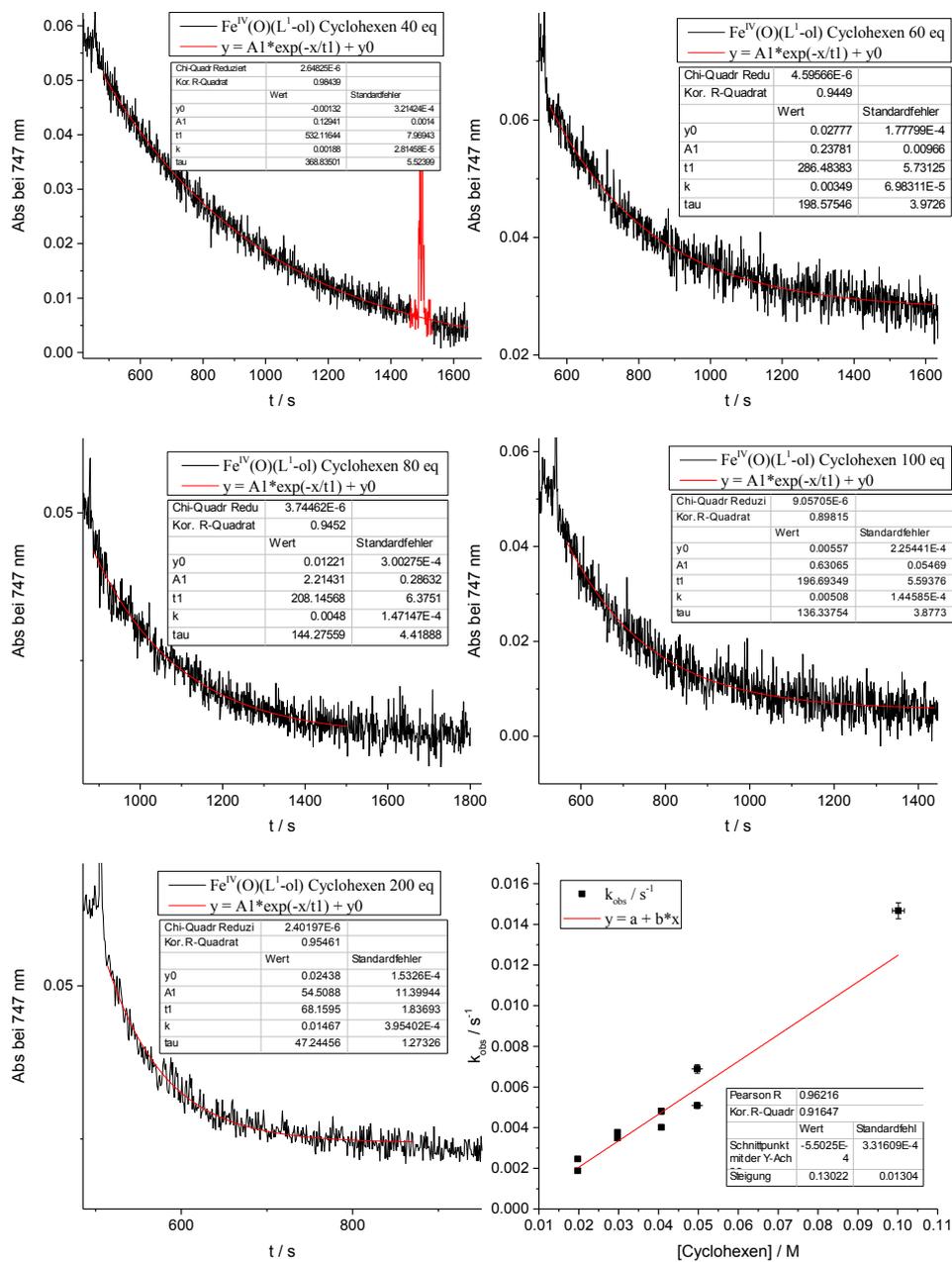
**Abbildung 8.9:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^3)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 738.9 nm bei 25 °C in MeCN.



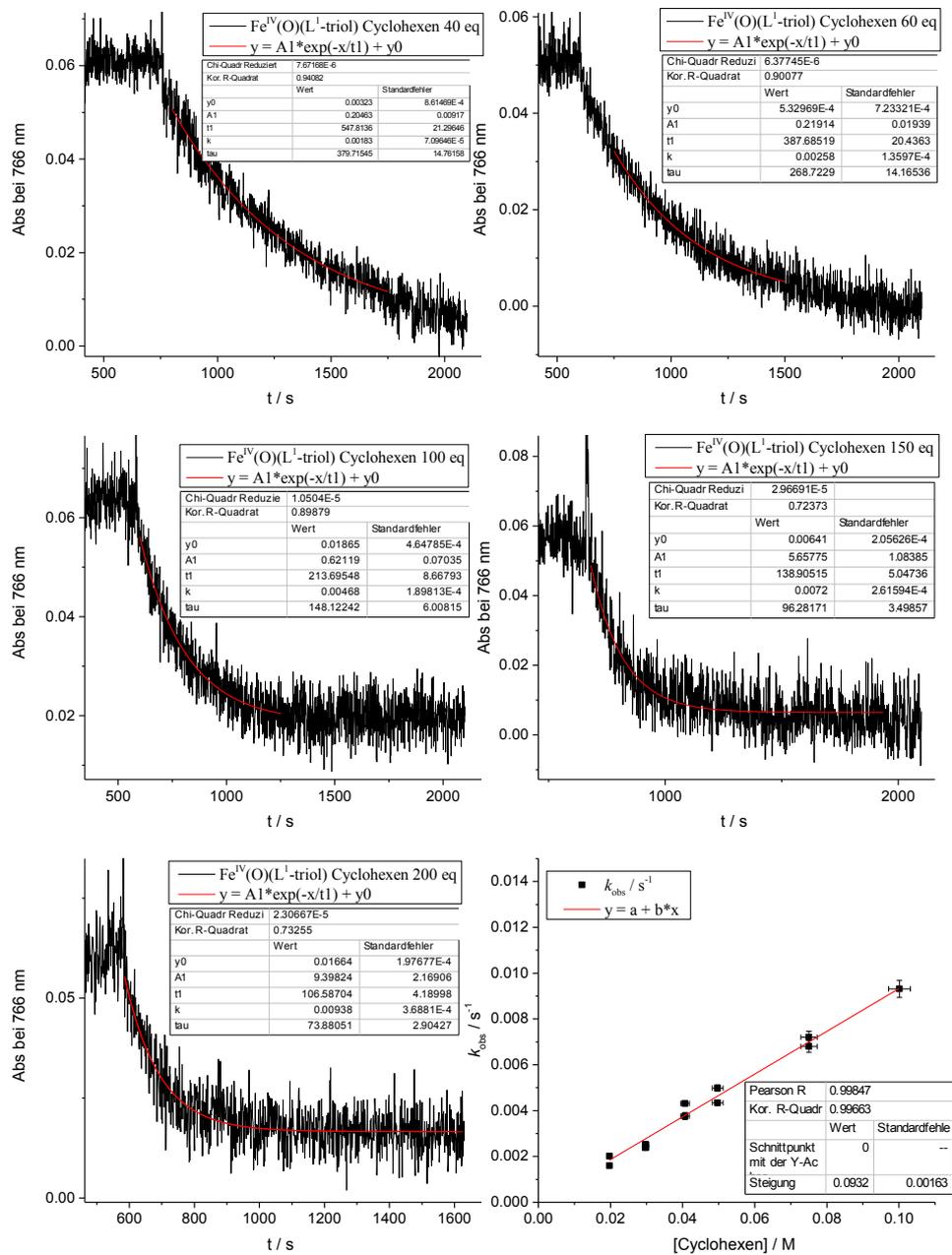
**Abbildung 8.10:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[Fe^{IV}(O)(L^4)]^{2+}$  (1 mM) aus der Absorption bei 735.7 nm bei 25 °C in MeCN.



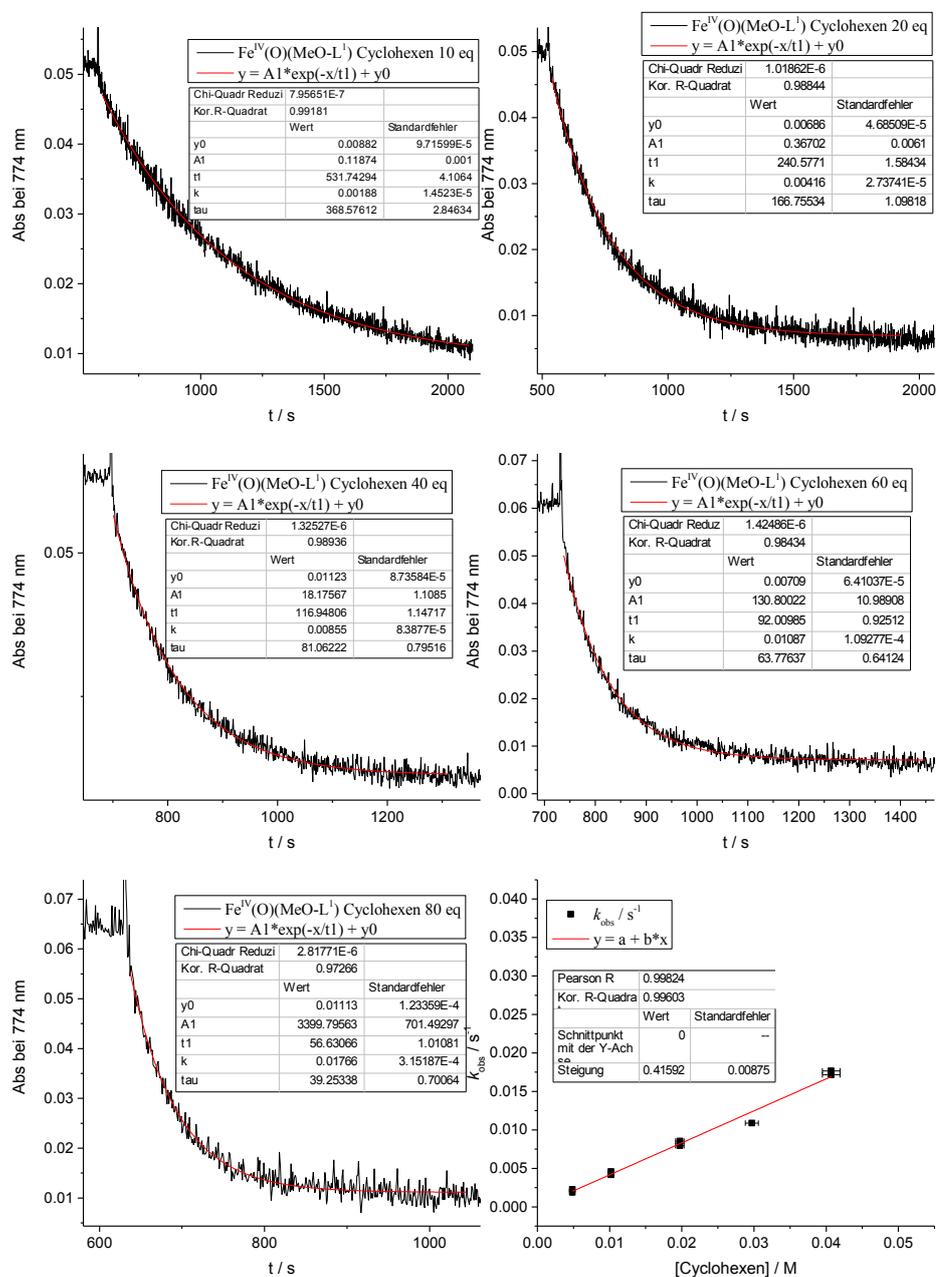
**Abbildung 8.11:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 760.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.



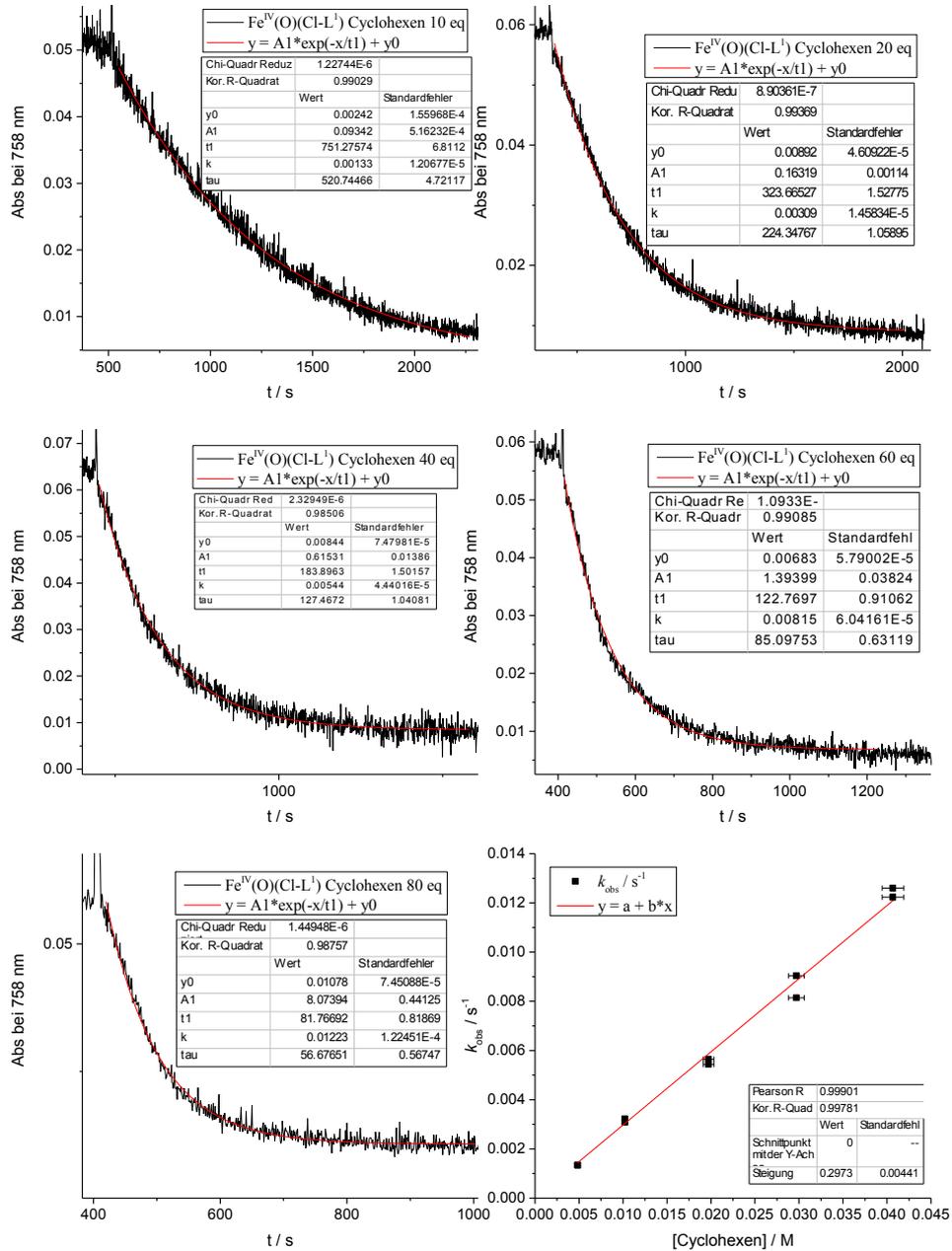
**Abbildung 8.12:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 747.0 nm bei -35 °C in MeCN.



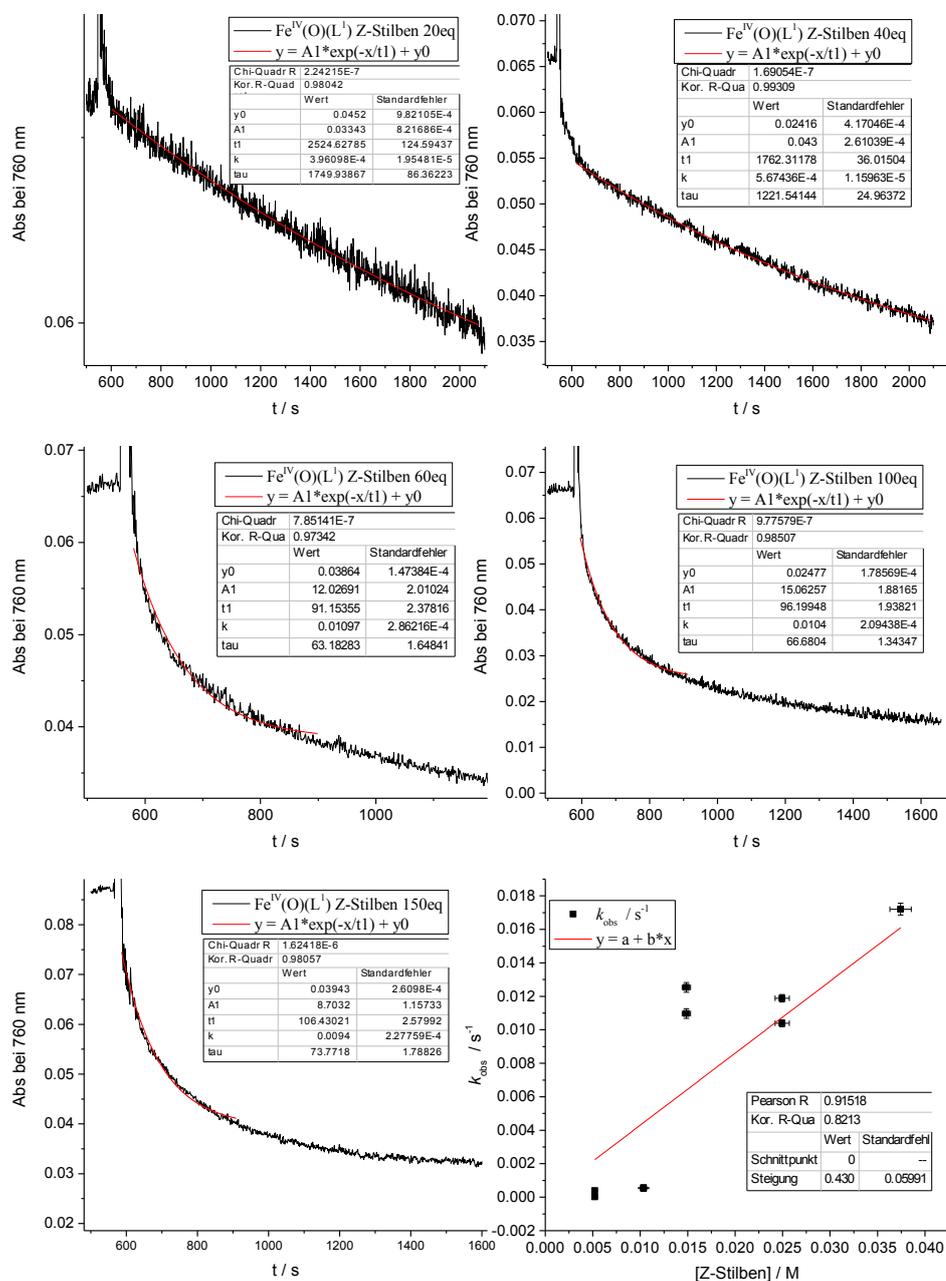
**Abbildung 8.13:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 766.0 nm bei -35 °C in MeCN.



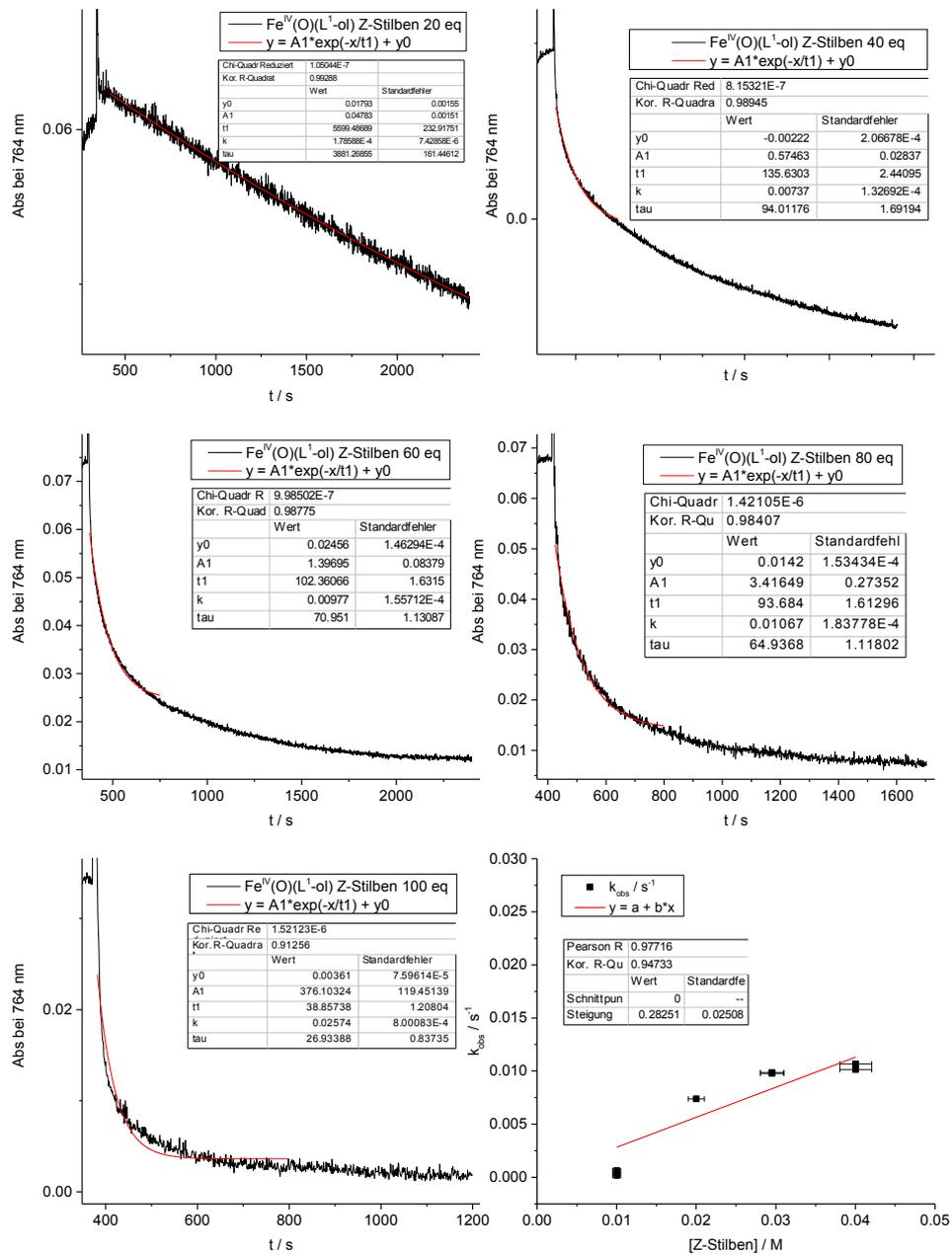
**Abbildung 8.14:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L})^1]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 774.0 nm bei -35 °C in MeCN.



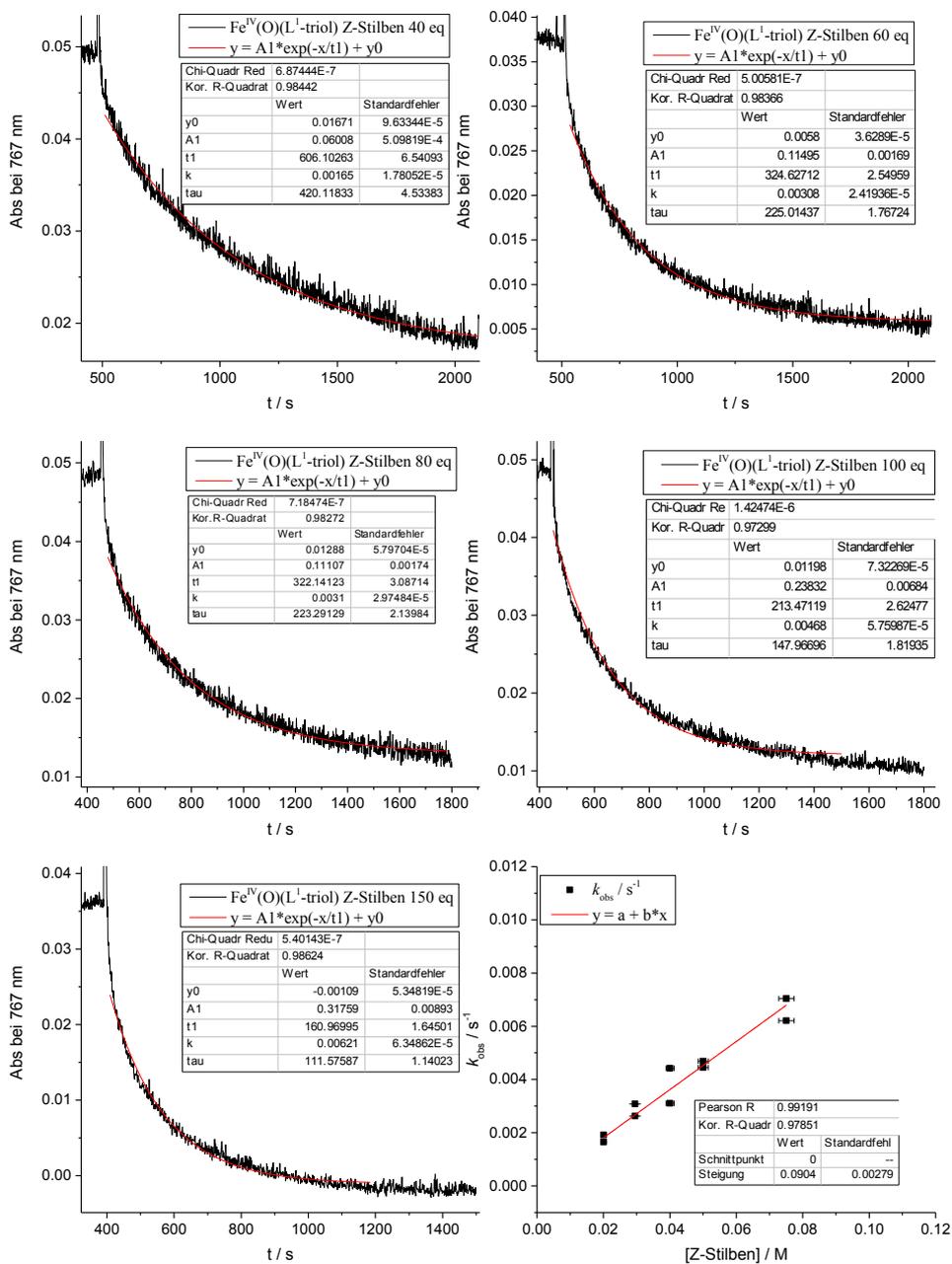
**Abbildung 8.15:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 758.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.16:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 760.0 nm bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.17:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})_2^{2+}]$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.18:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 767.0 nm bei -35 °C in MeCN.

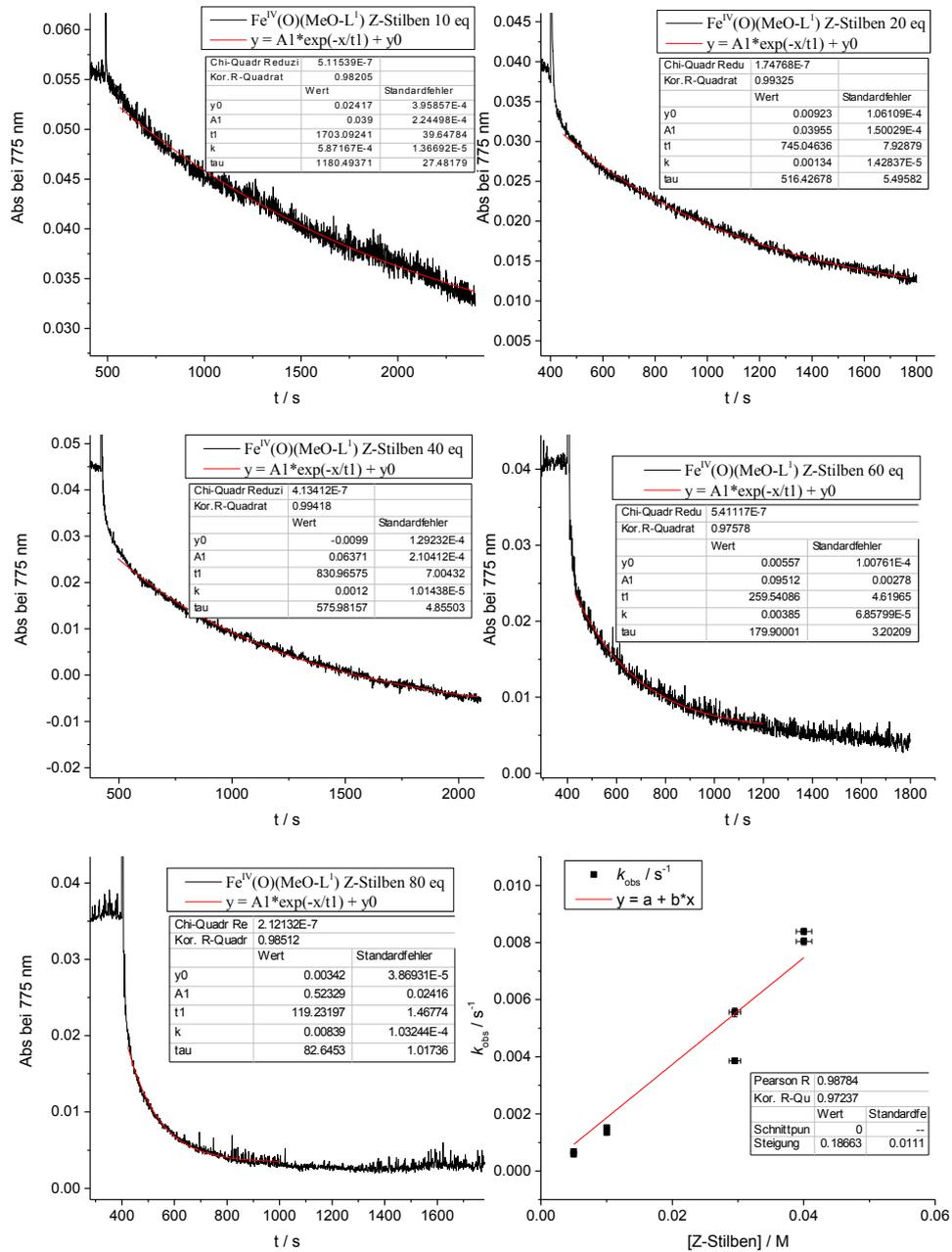


Abbildung 8.19: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 775.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.

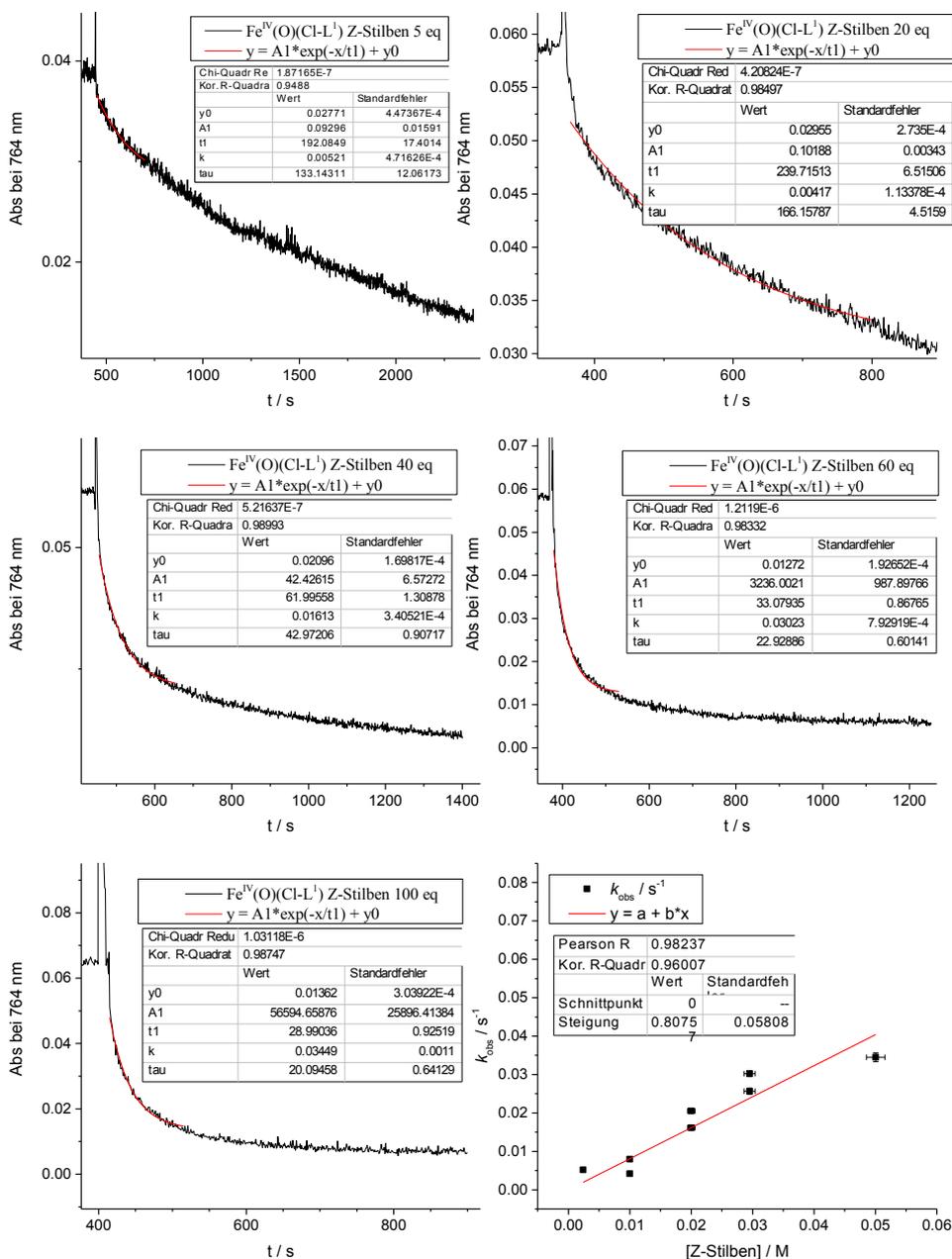
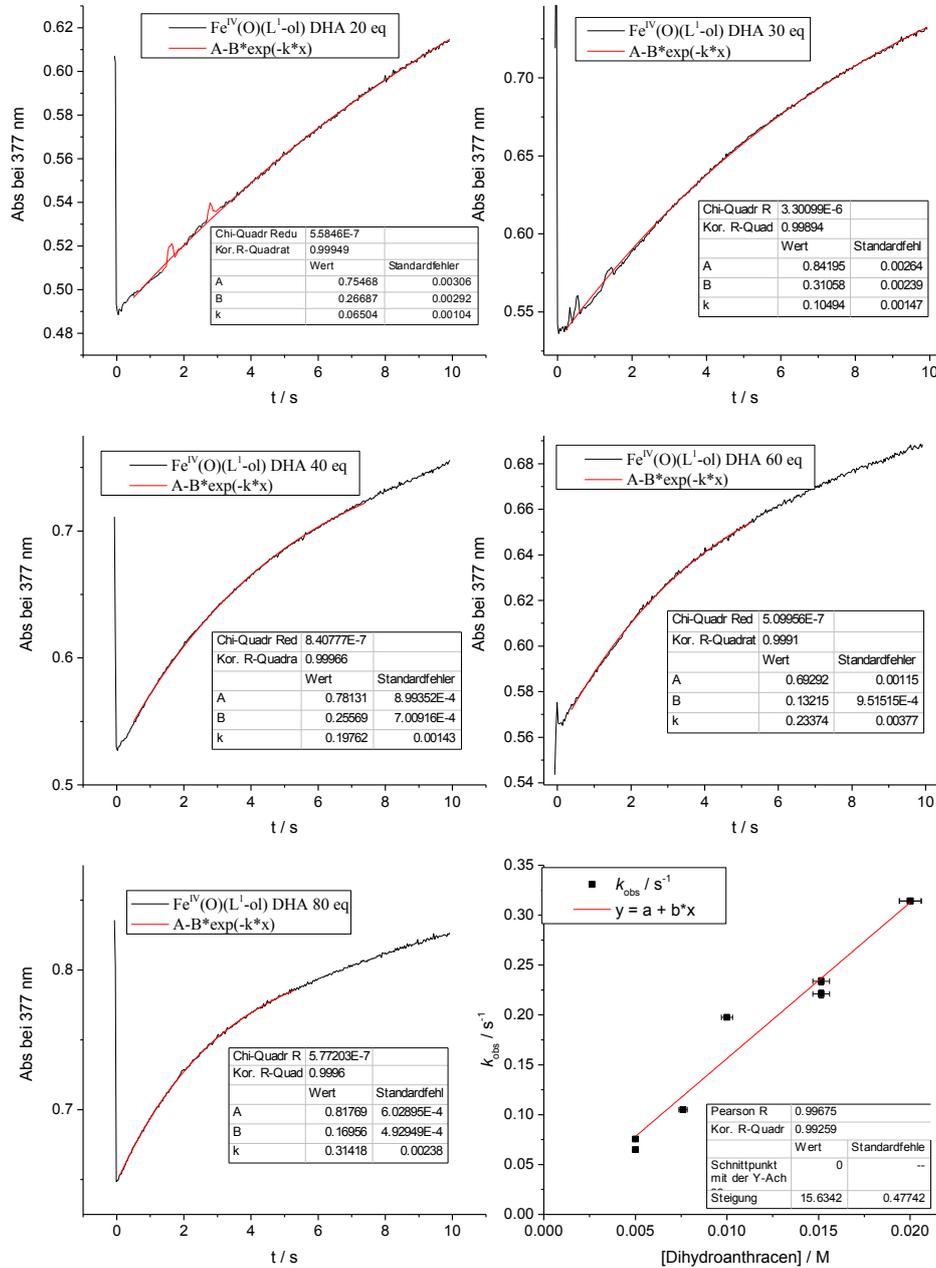
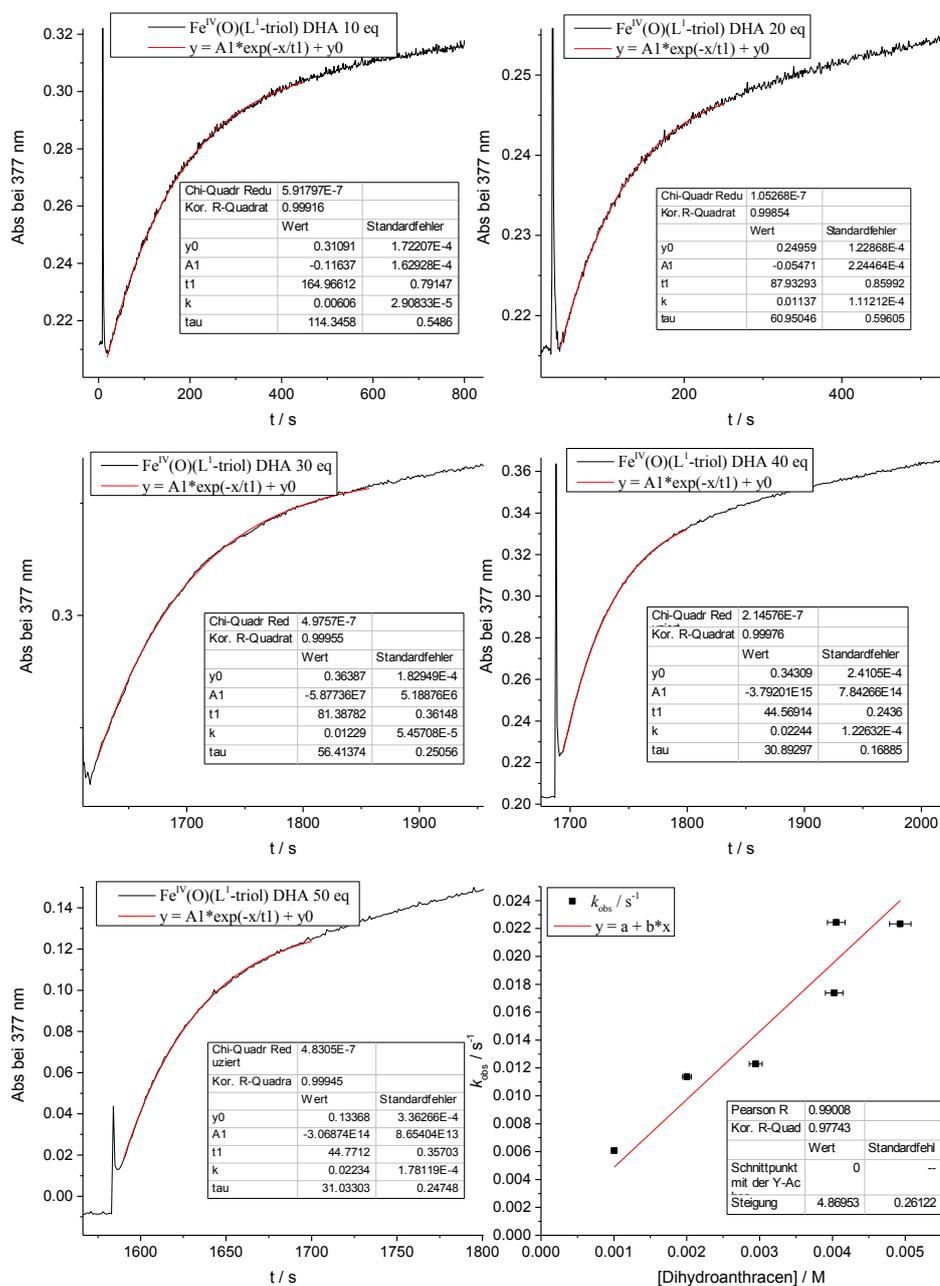


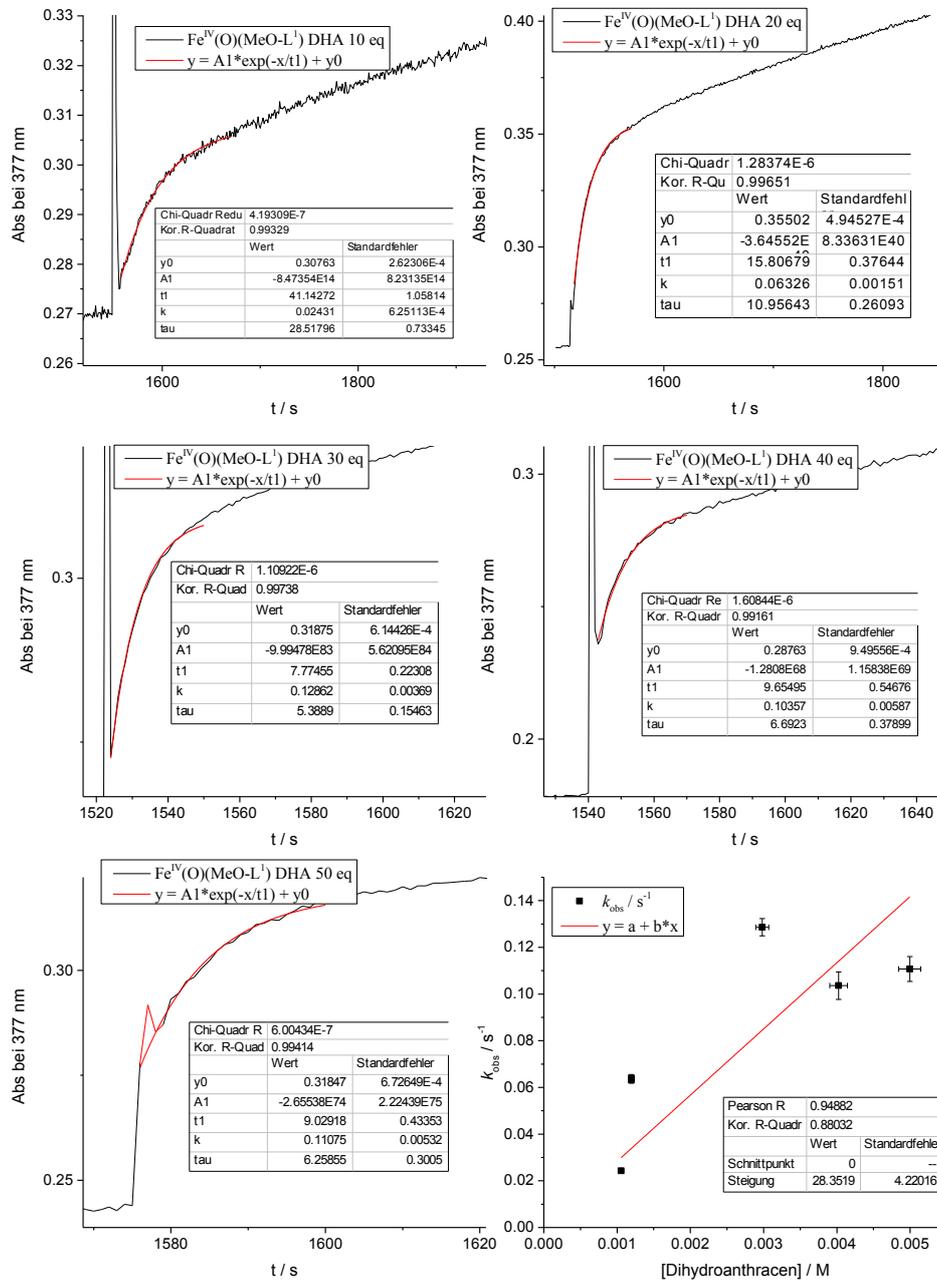
Abbildung 8.20: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei -35 °C in MeCN.



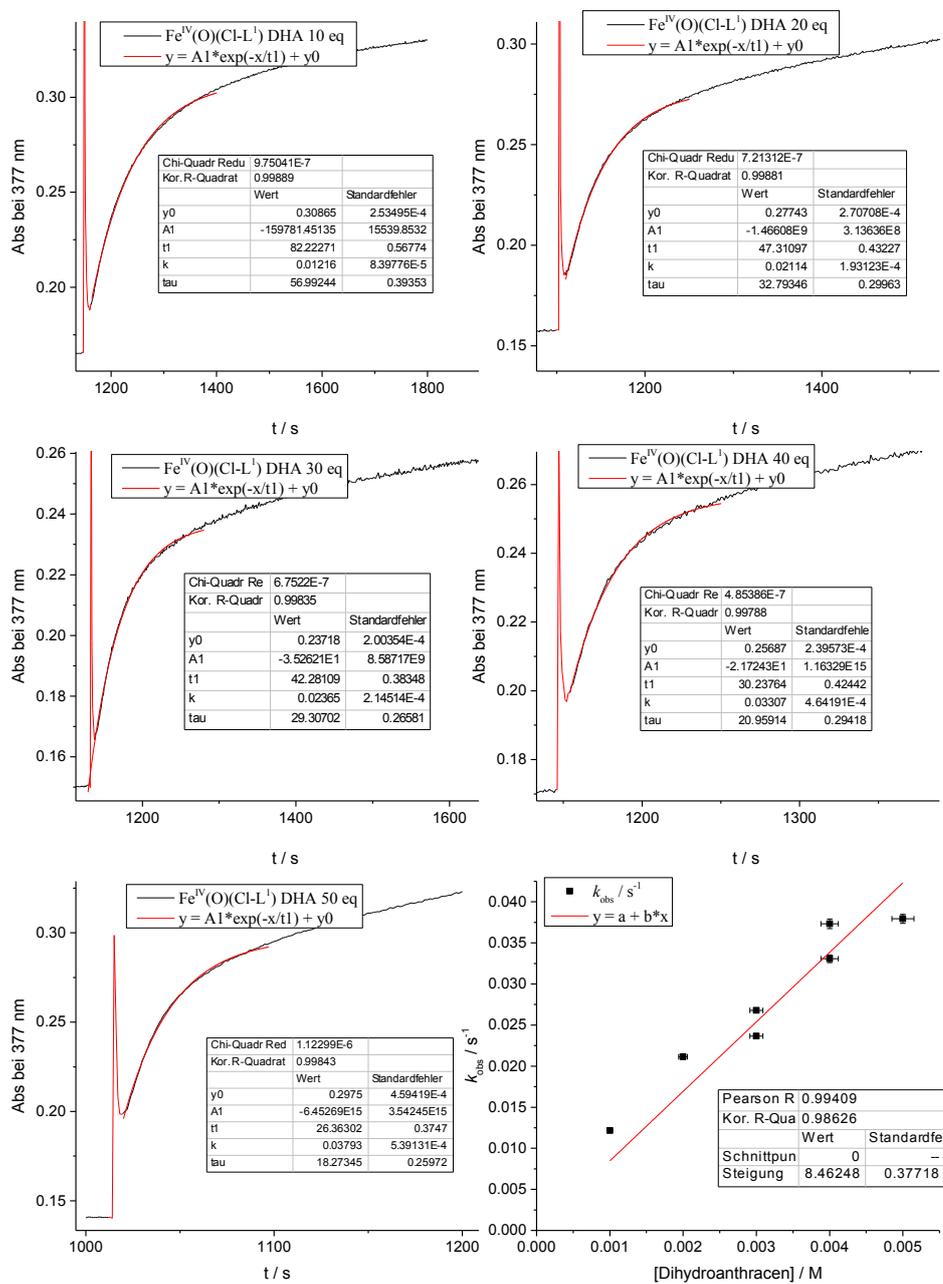
**Abbildung 8.21:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Dihydroanthracen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.1 mM) aus der Absorption bei 377.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.



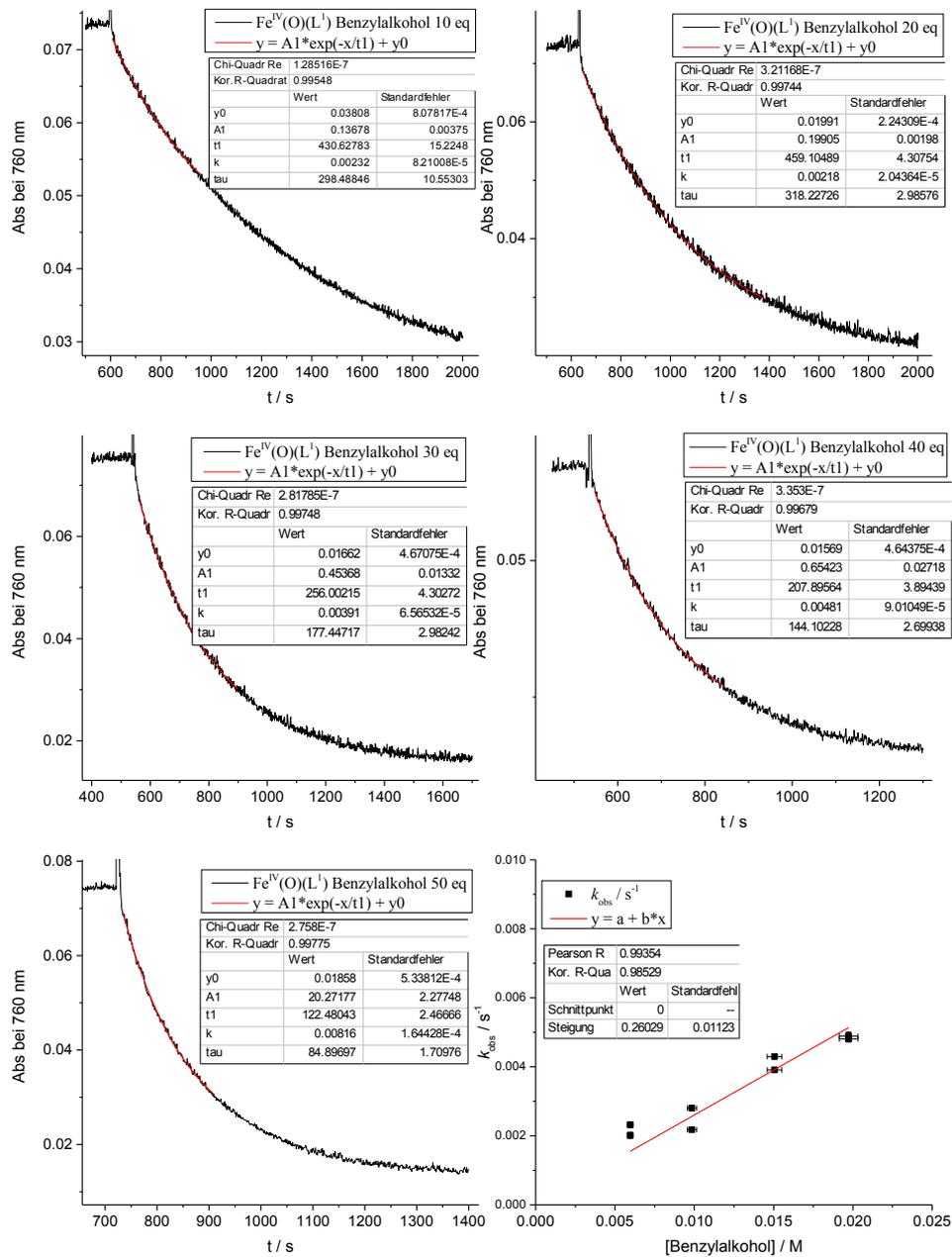
**Abbildung 8.22:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Dihydroanthracen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.1 mM) aus der Absorption bei 377.0 nm bei -35 °C in MeCN.



**Abbildung 8.23:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Dihydroanthracen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  (0.1 mM) aus der Absorption bei 377.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.24:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Dihydroanthracen mit  $[Fe^{IV}(O)(Cl-L^1)]^{2+}$  (0.1 mM) aus der Absorption bei 377.0 nm bei -35 °C in MeCN.



**Abbildung 8.25:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Benzylalkohol mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L})_1]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 760.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.

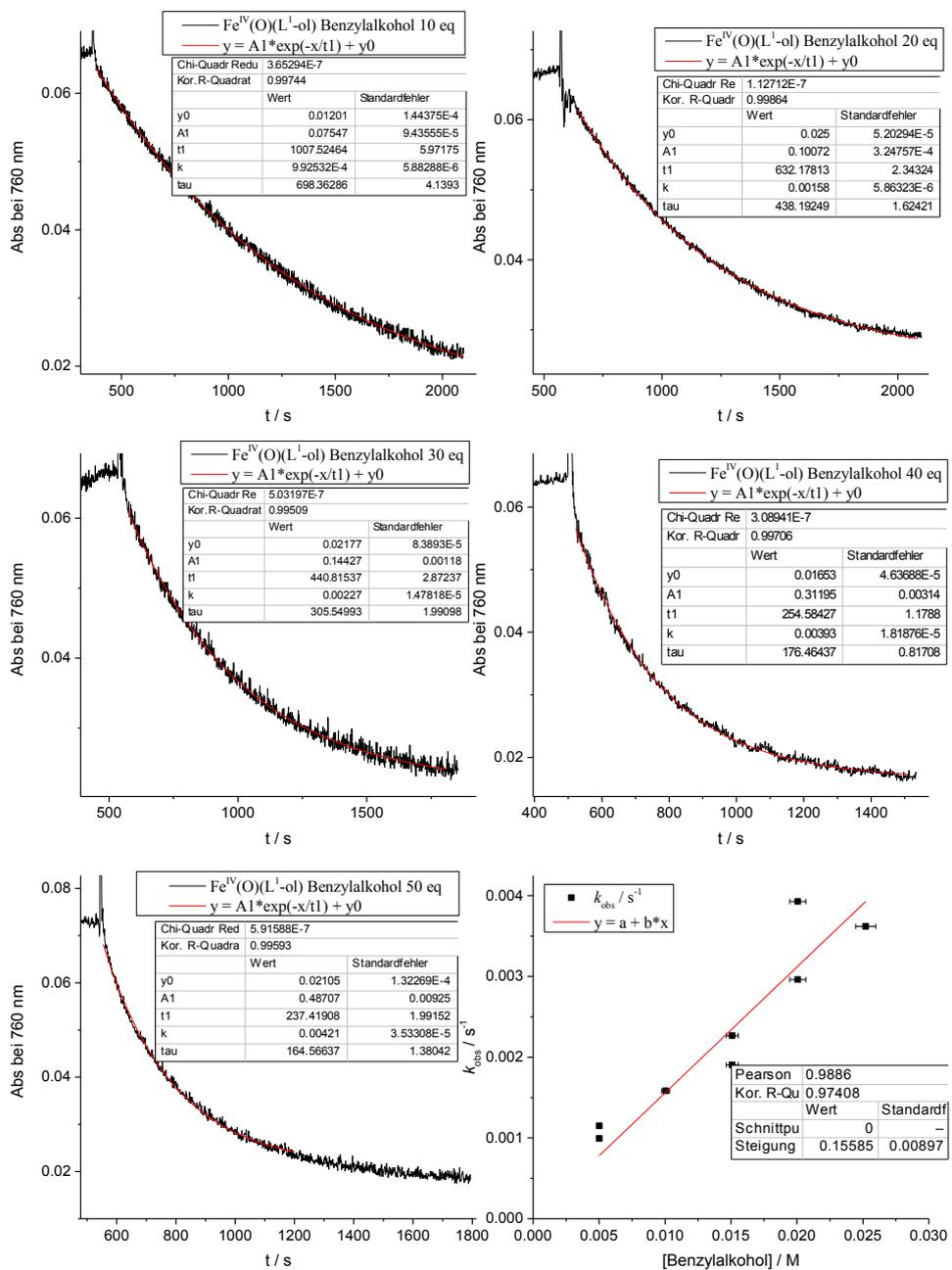
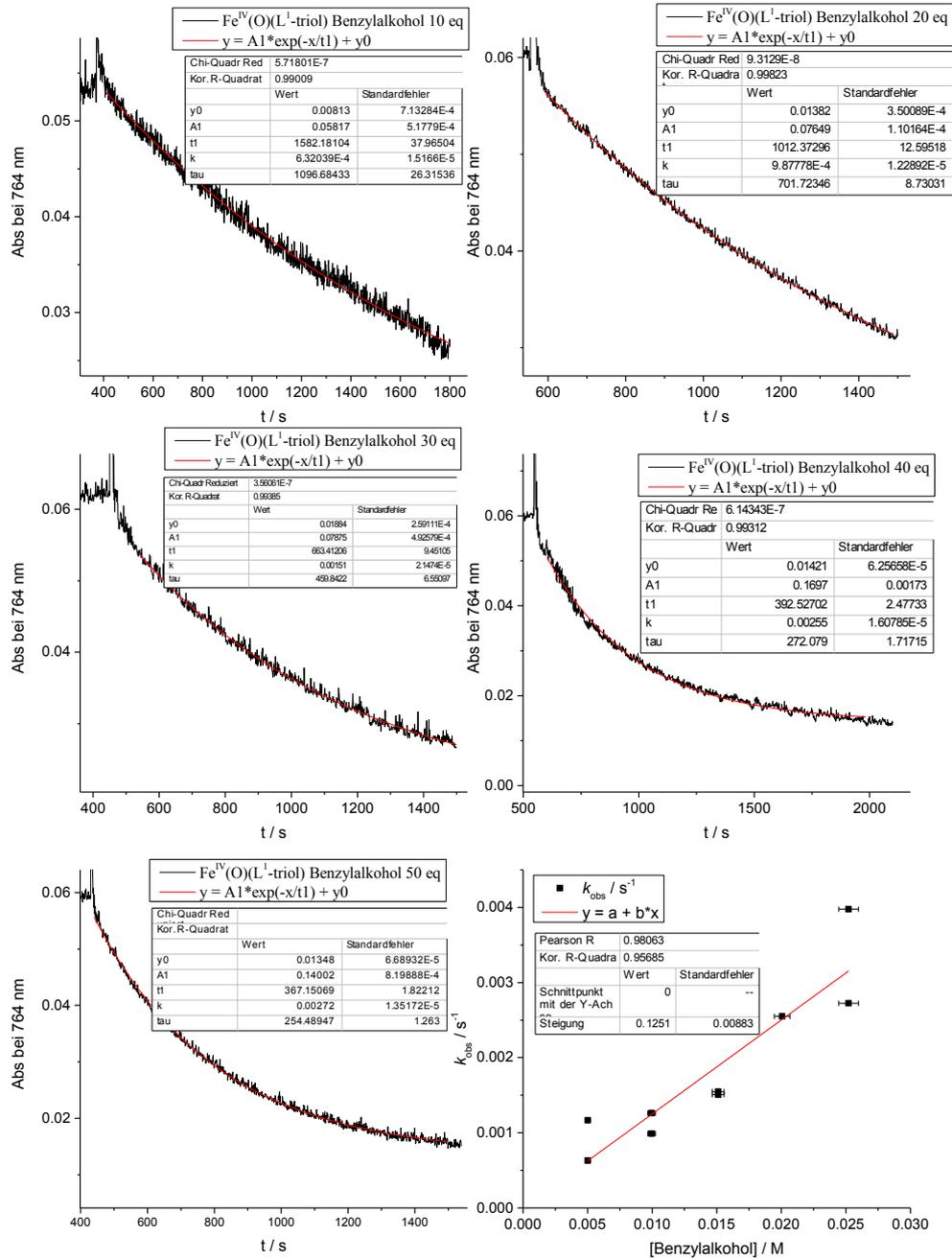
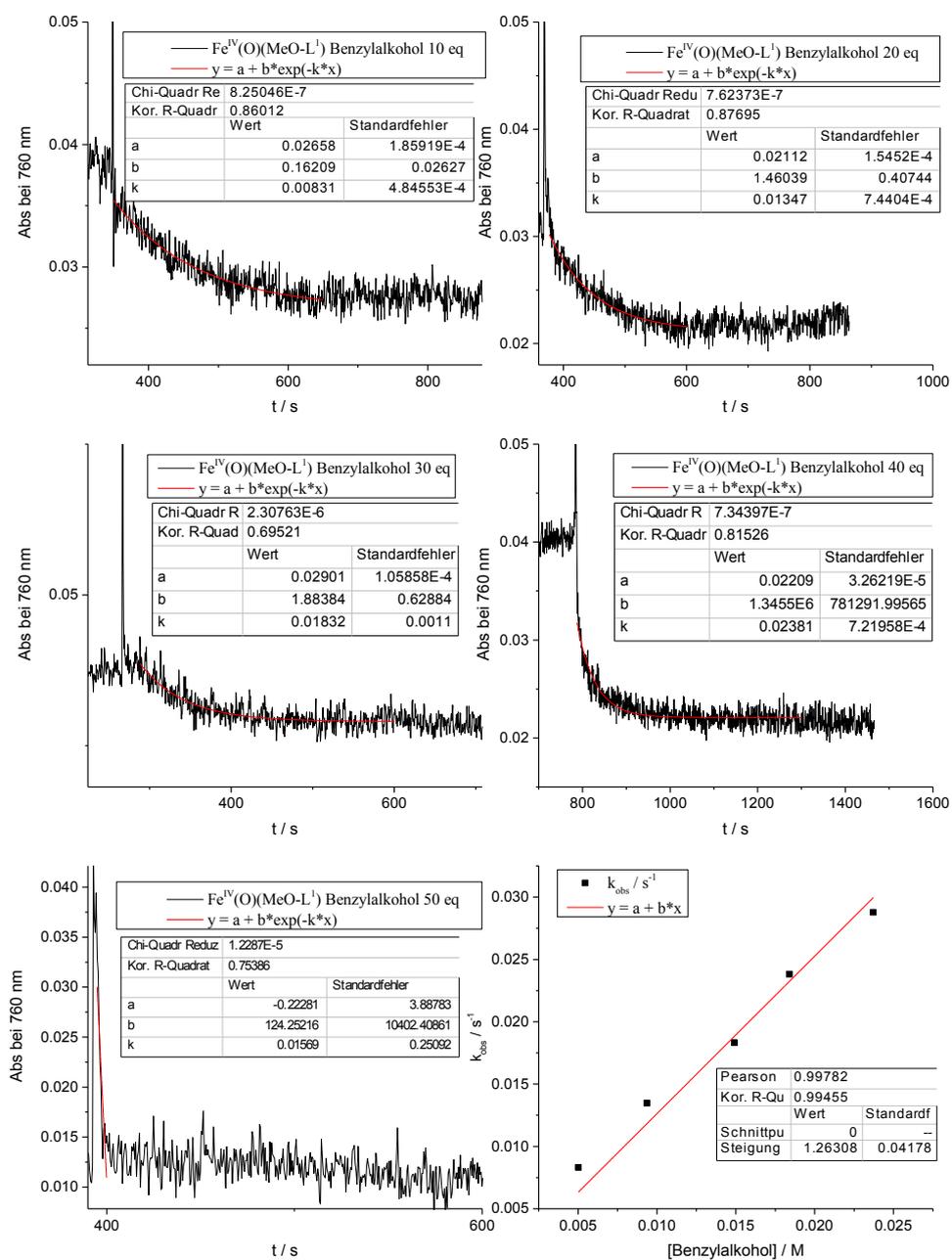


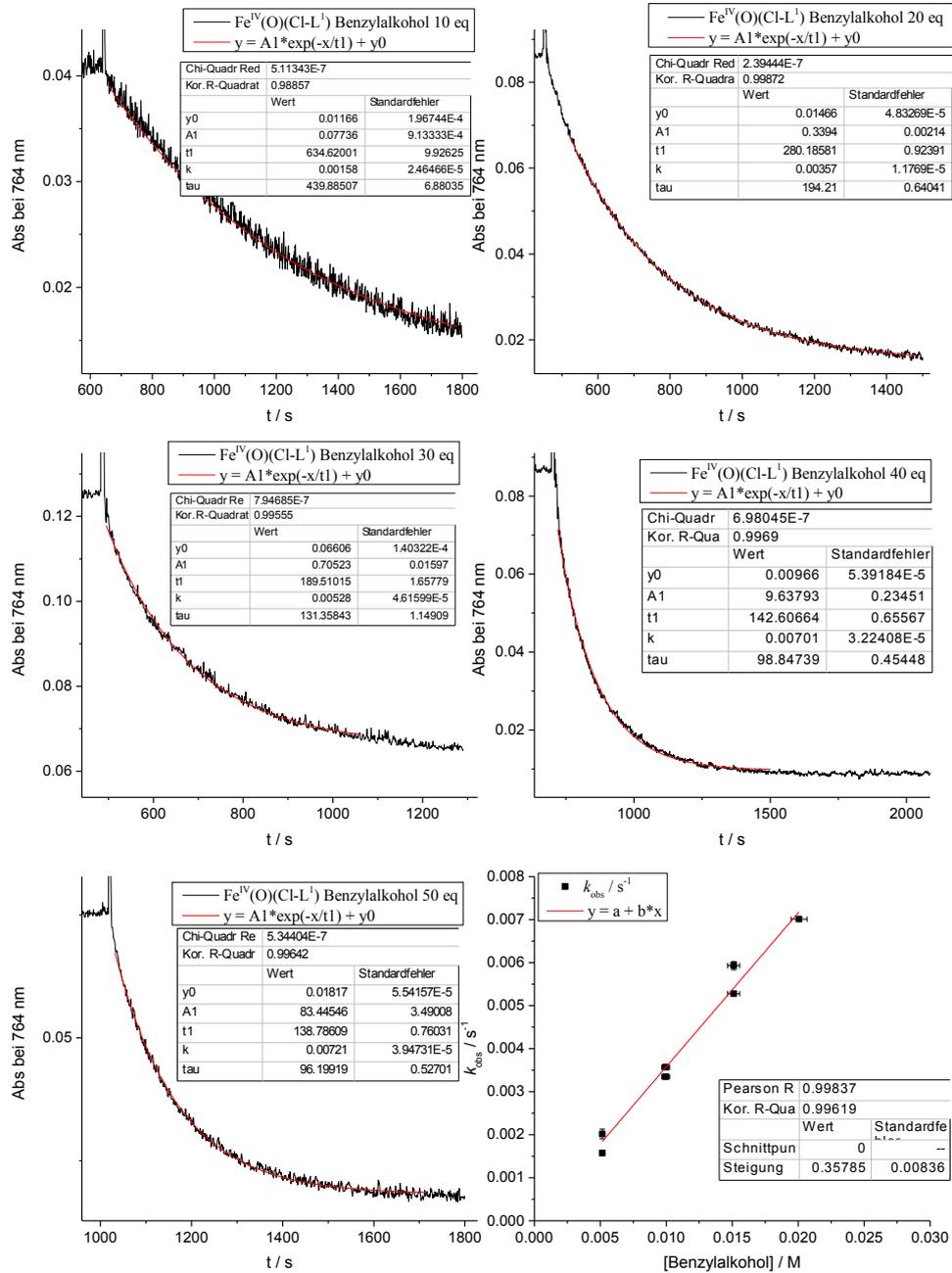
Abbildung 8.26: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Benzylalkohol mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 760.0 nm bei -35 °C in MeCN.



**Abbildung 8.27:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Benzylalkohol mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{triol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.28:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Benzylalkohol mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L})_1]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 760.0 nm bei -35 °C in MeCN.



**Abbildung 8.29:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Benzylalkohol mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN.

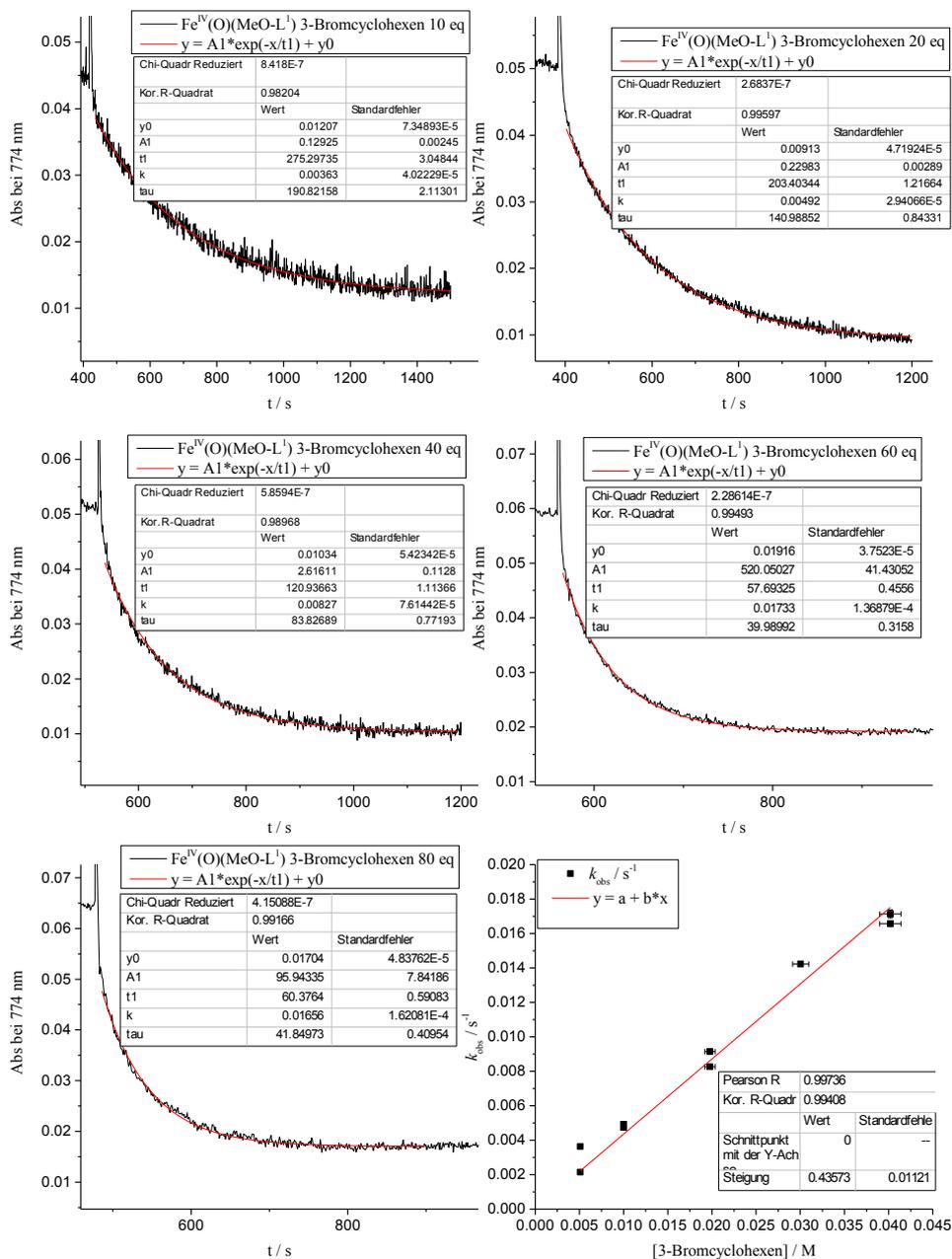
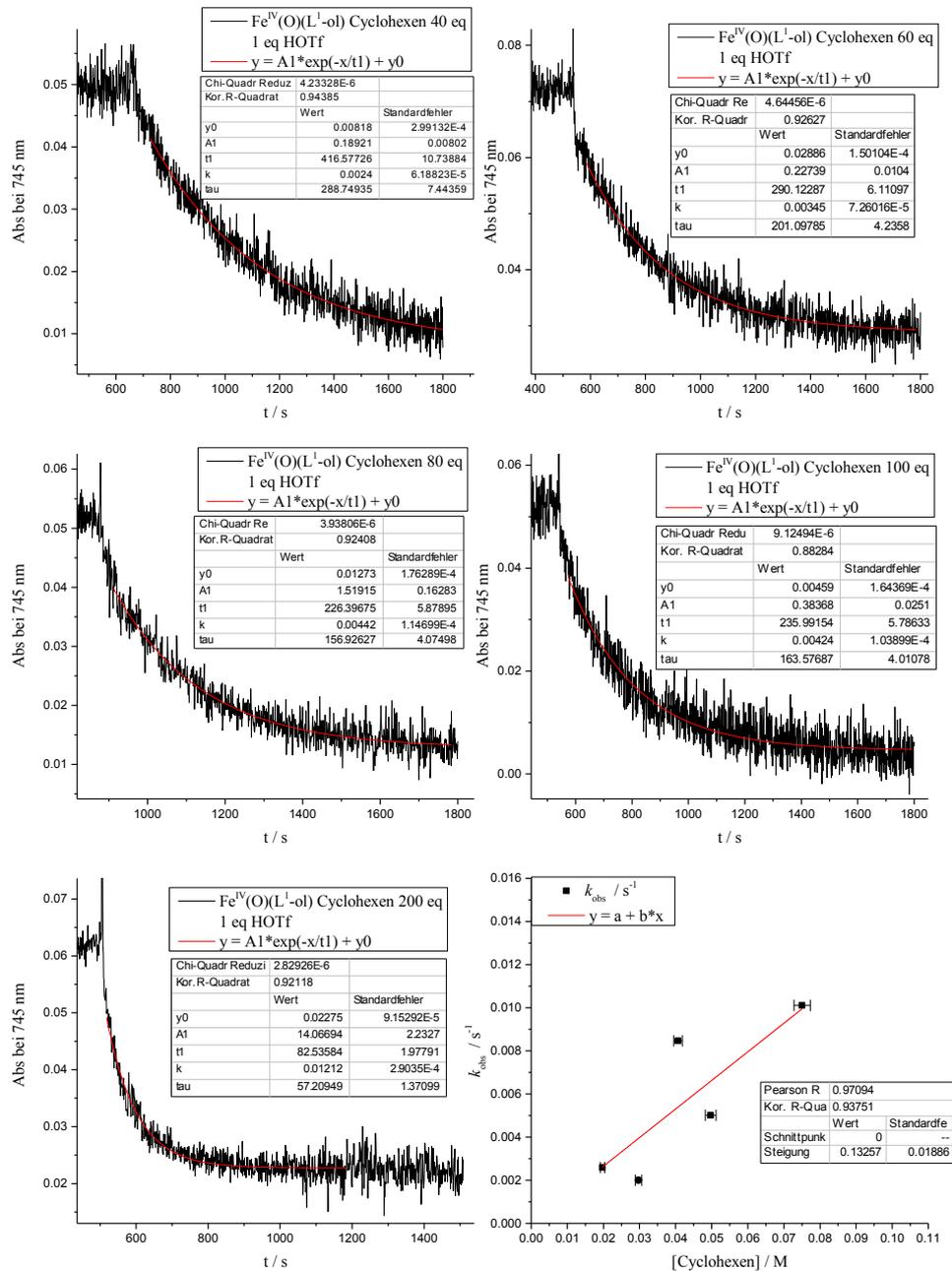
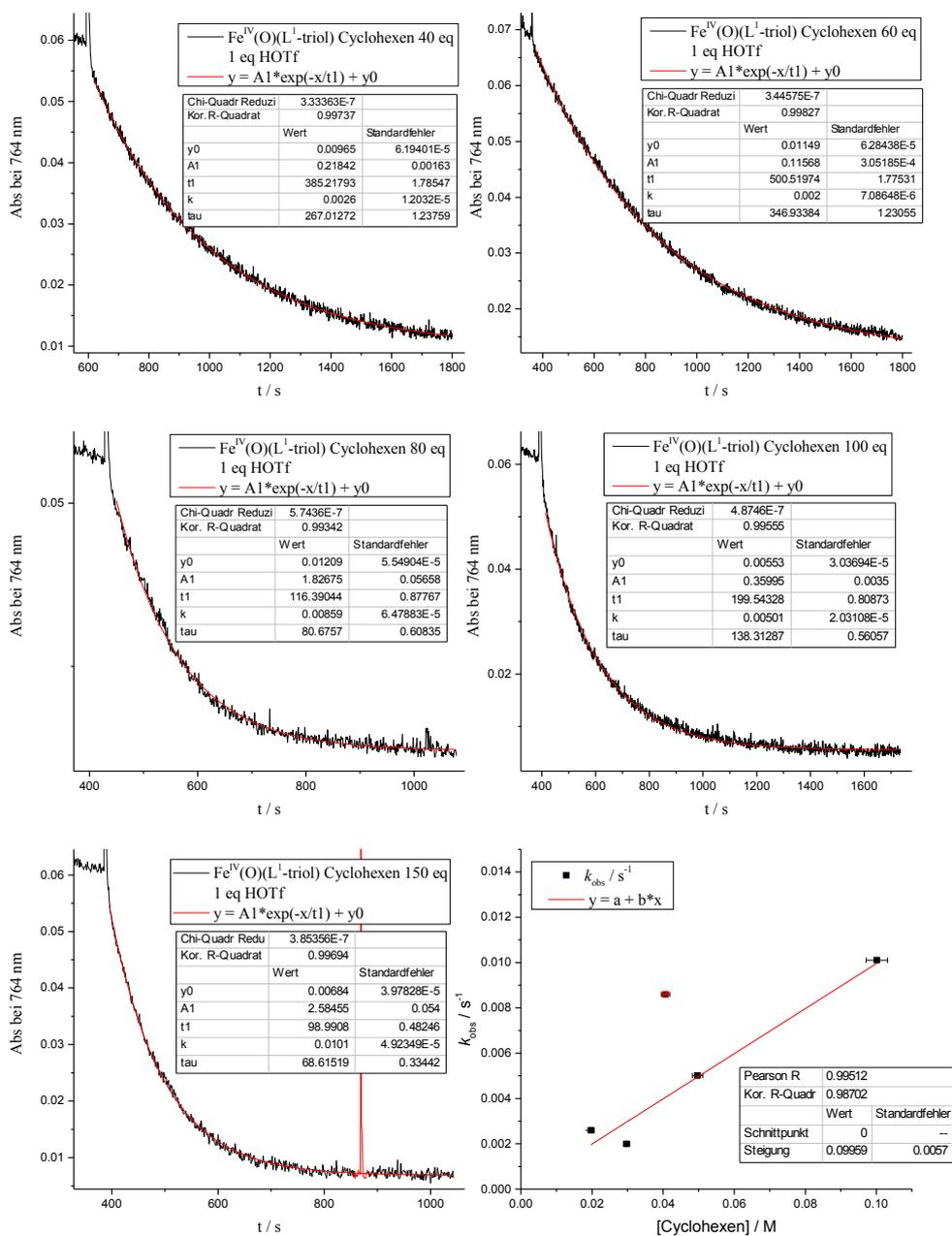


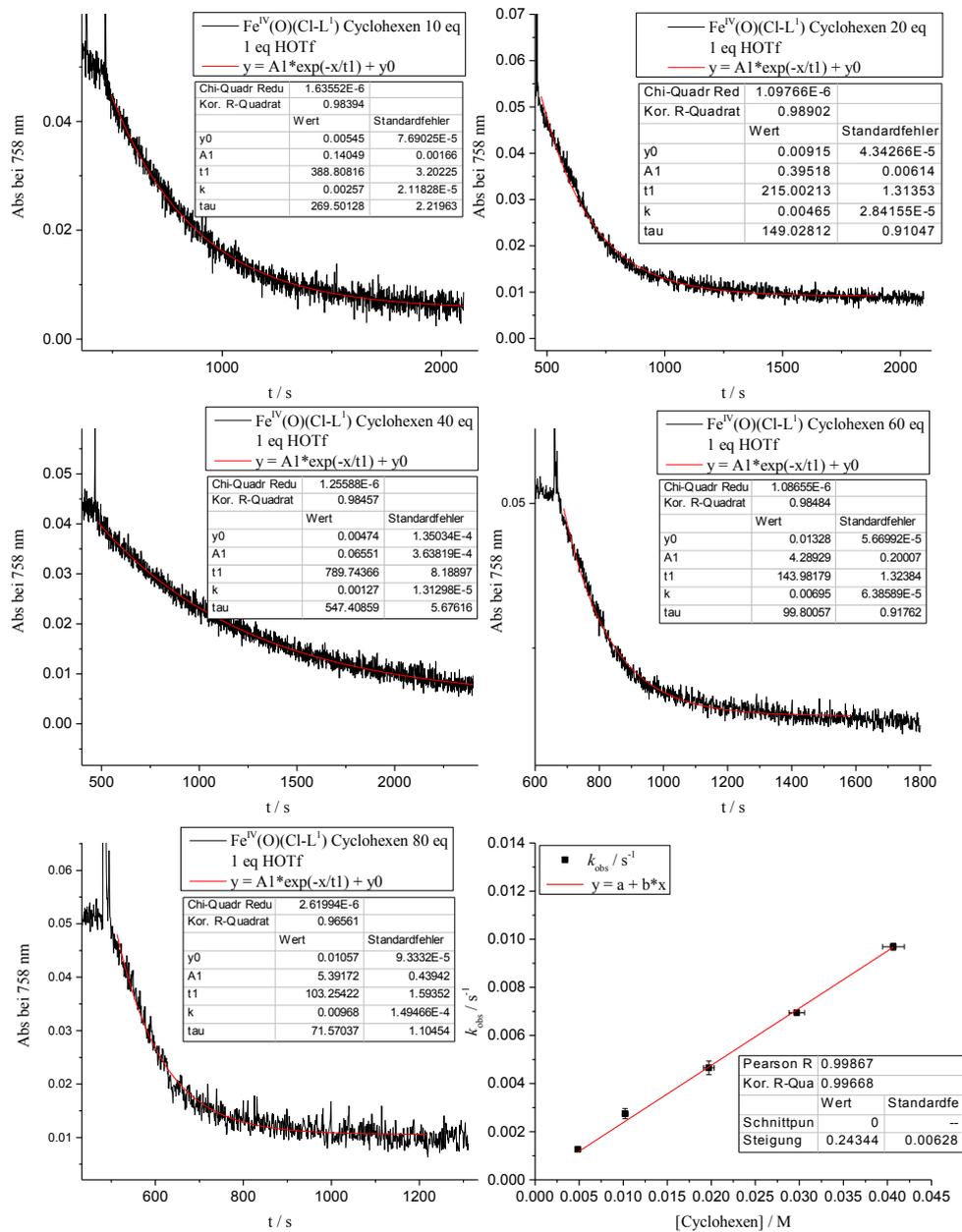
Abbildung 8.30: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Benzylalkohol mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 774.0 nm bei -35 °C in MeCN.



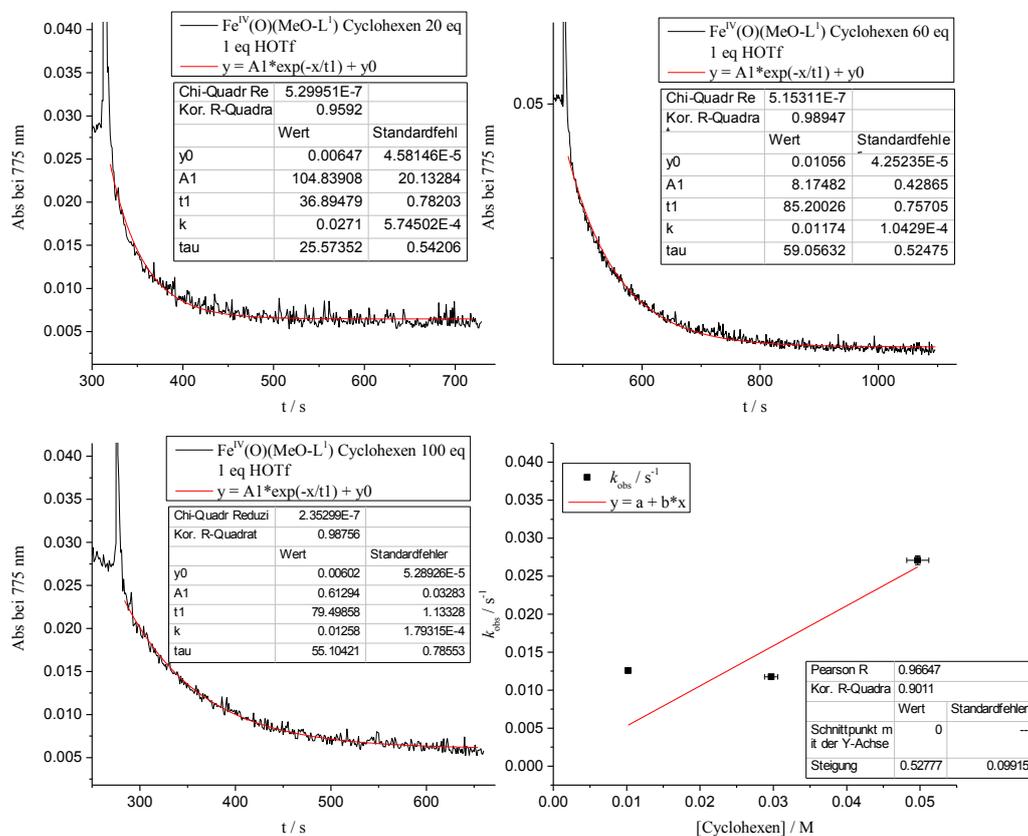
**Abbildung 8.31:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 745.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.



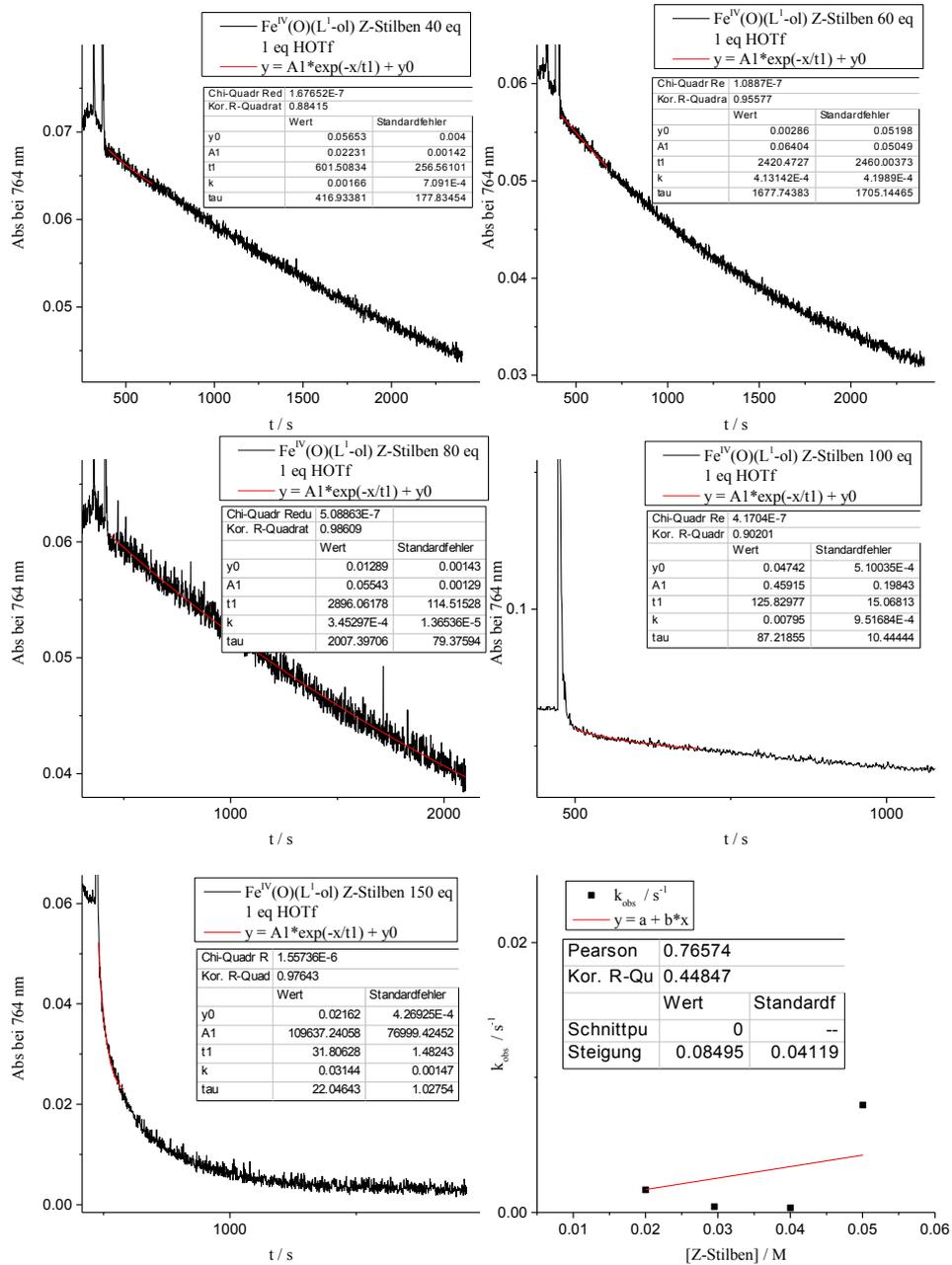
**Abbildung 8.32:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-trio})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 745.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.



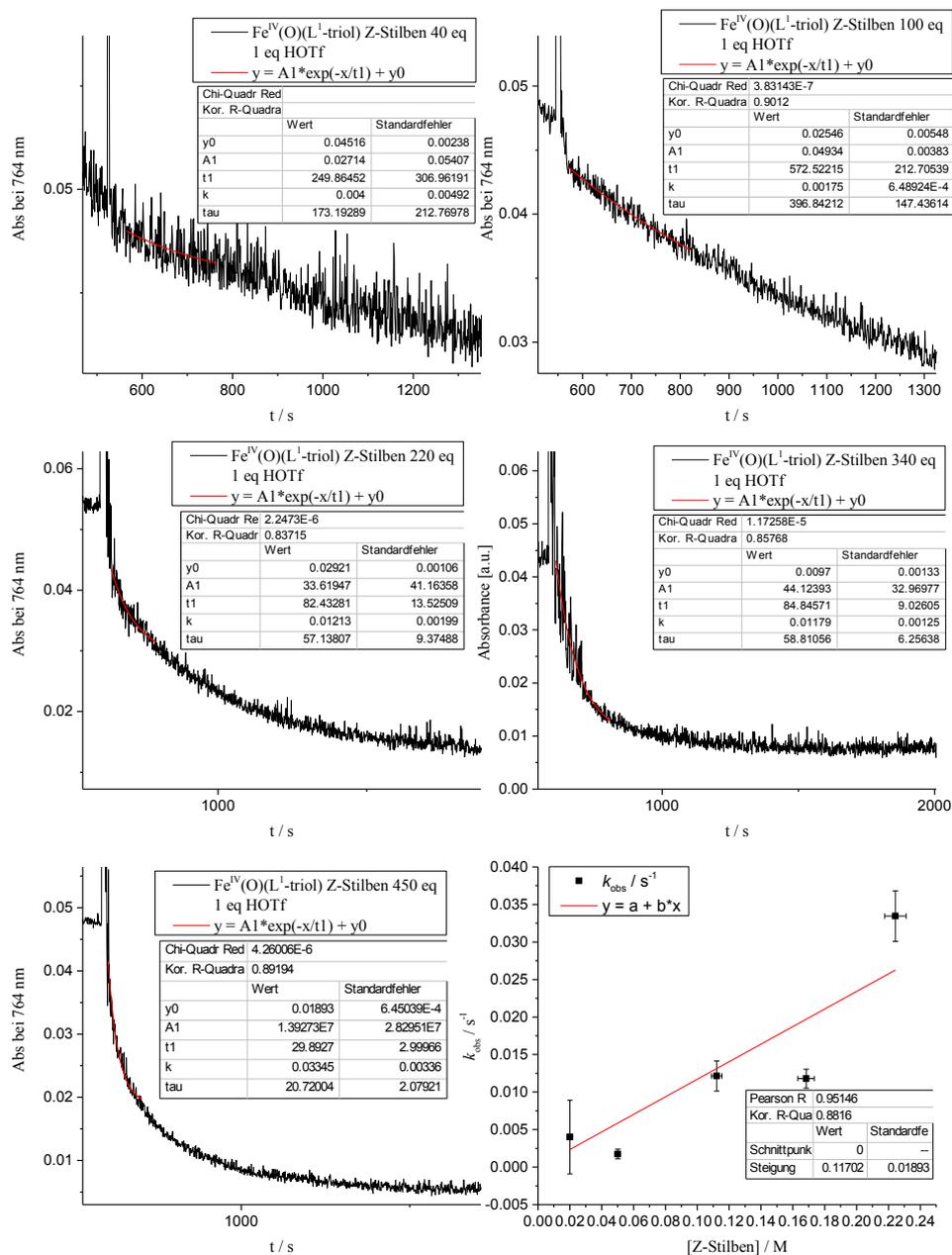
**Abbildung 8.33:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[Fe^{IV}(O)(Cl-L^1)]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 758.0 nm bei -35 °C in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.



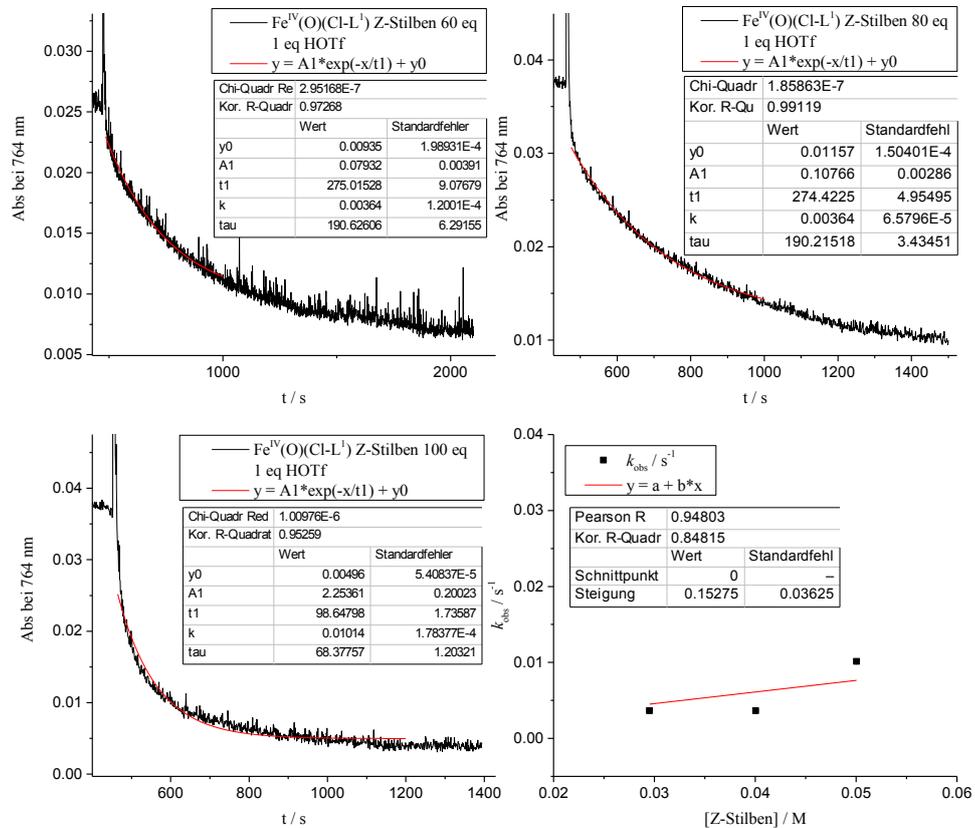
**Abbildung 8.34:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Cyclohexen mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 775.0 nm bei -35 °C in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.



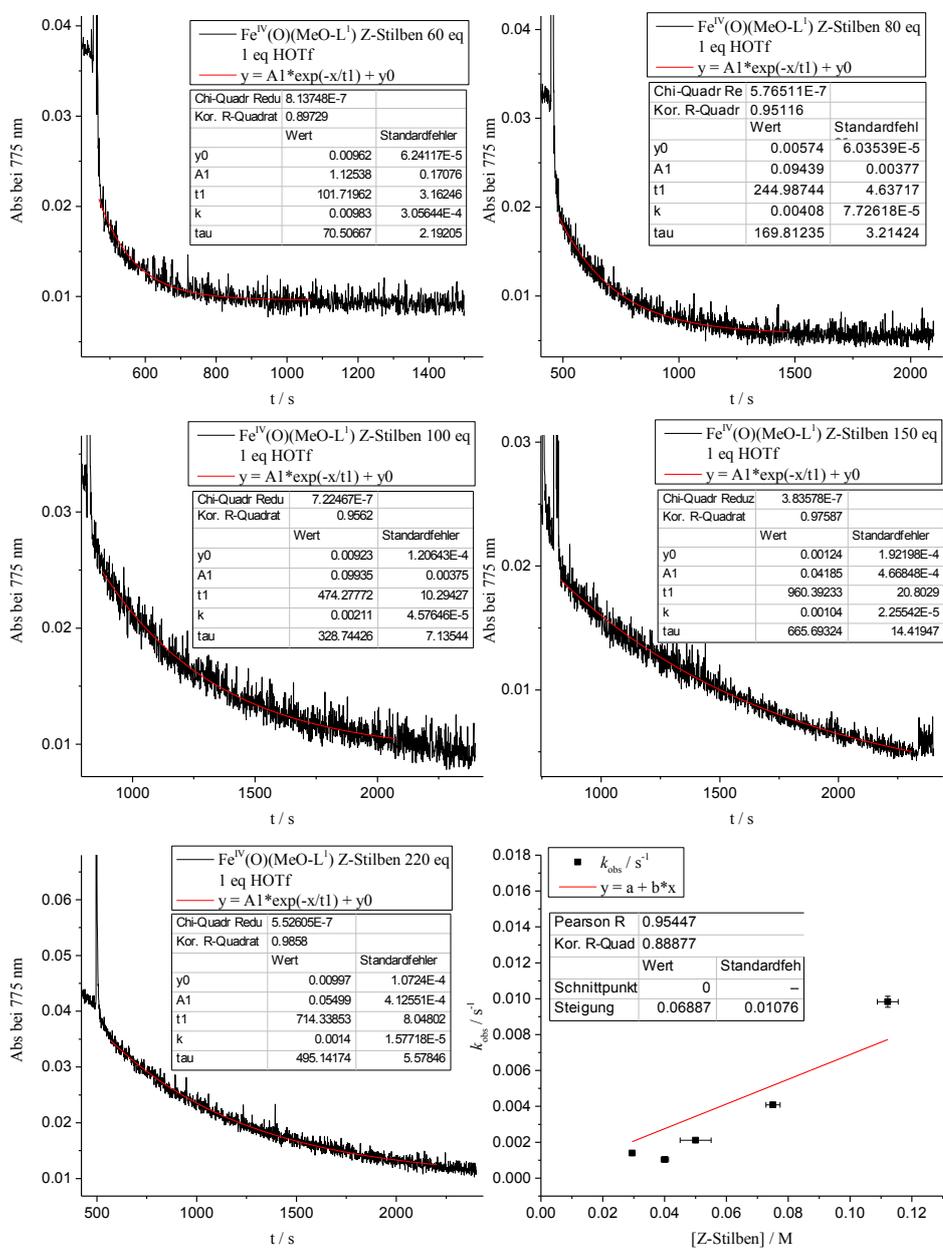
**Abbildung 8.35:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei -35 °C in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.



**Abbildung 8.36:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.

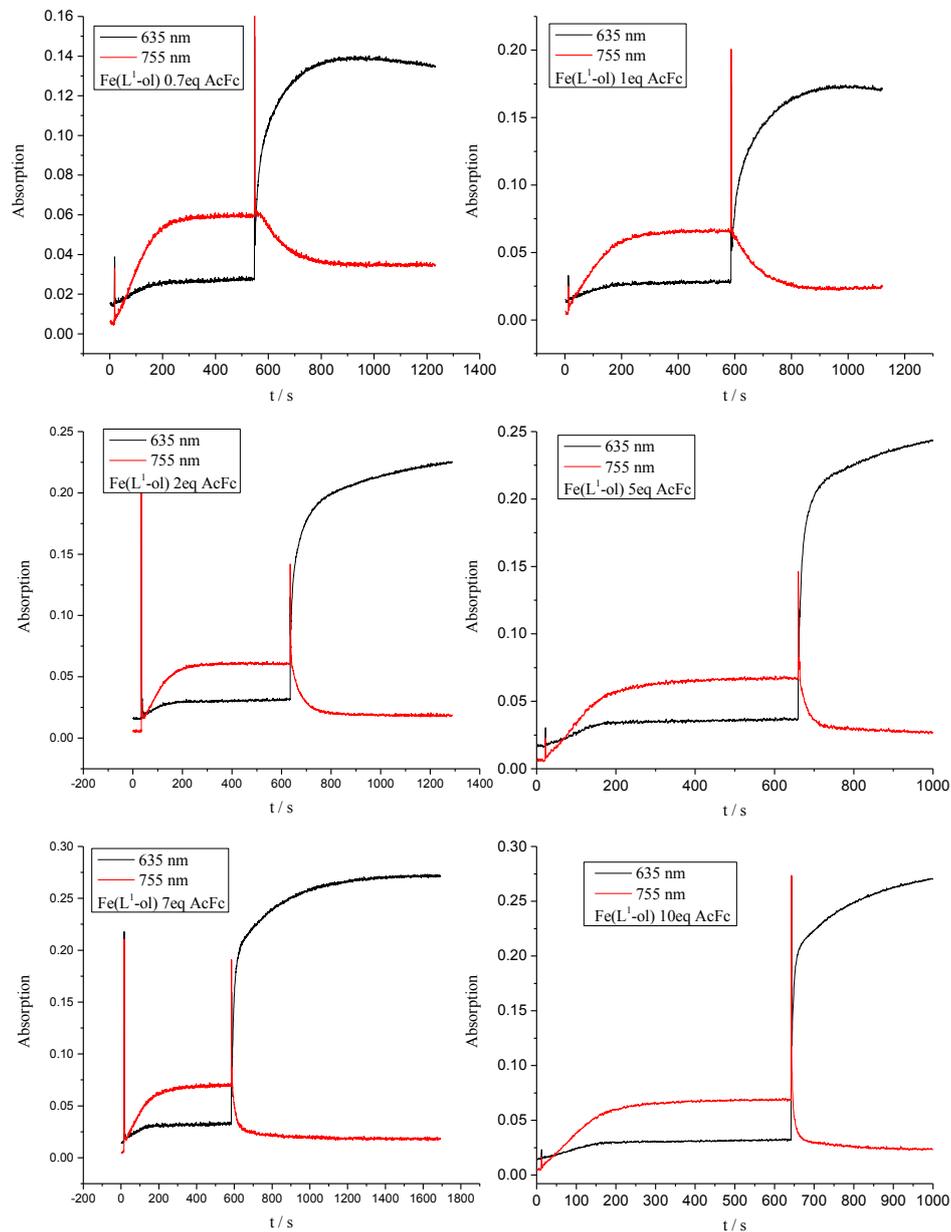


**Abbildung 8.37:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L})^1]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 764.0 nm bei  $-35^\circ\text{C}$  in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.



**Abbildung 8.38:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Z-Stilben mit  $[Fe^{IV}(O)(MeO-L^1)]^{2+}$  (0.5 mM) aus der Absorption bei 775.0 nm bei -35 °C in MeCN bei Anwesenheit von 1 eq HOTf.

## 8.3. Anhang Kapitel 3



**Abbildung 8.39:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei -35 °C in MeCN nach vorheriger Oxidation mit 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  755 nm;  $\text{AcFc}^+$  635 nm.

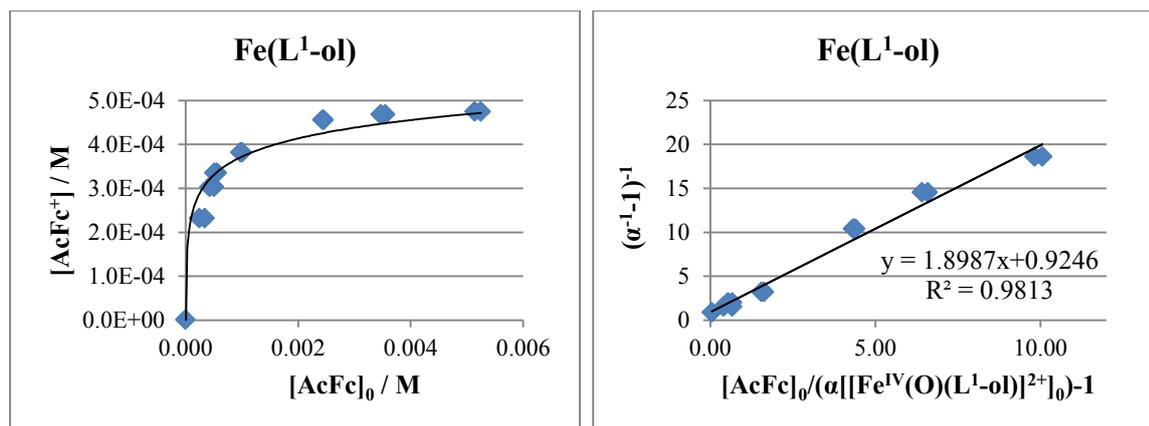
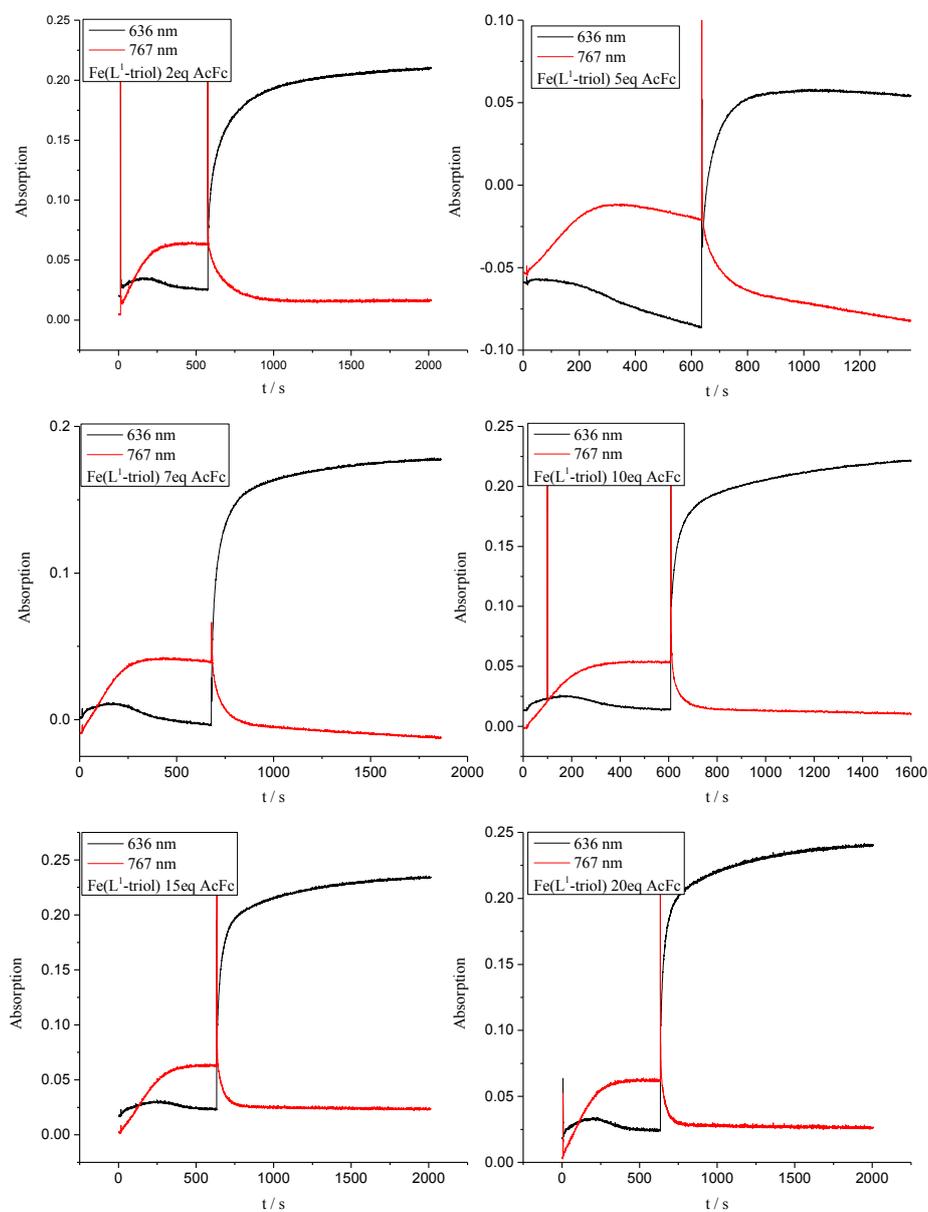


Abbildung 8.40: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.41:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei -35 °C in MeCN nach vorheriger Oxidation mit 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  767 nm;  $\text{AcFc}^+$  636 nm.

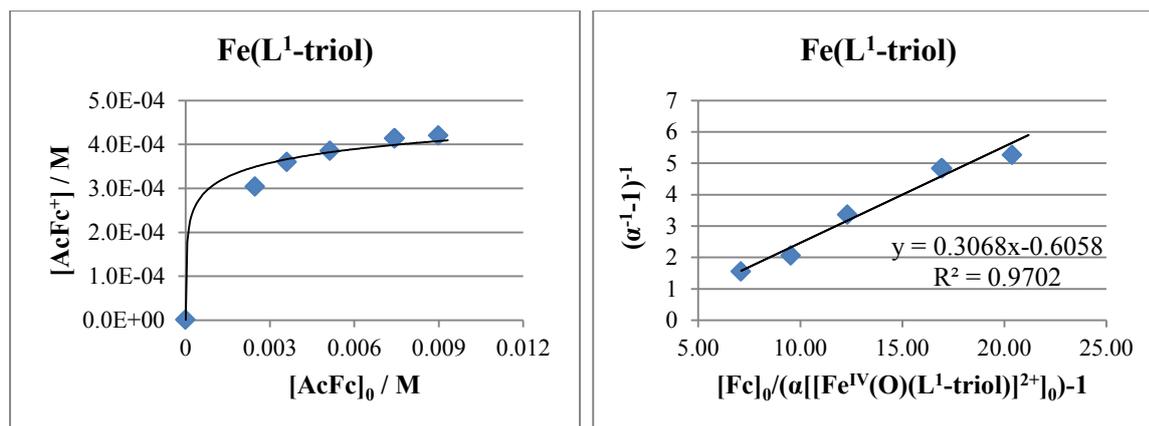
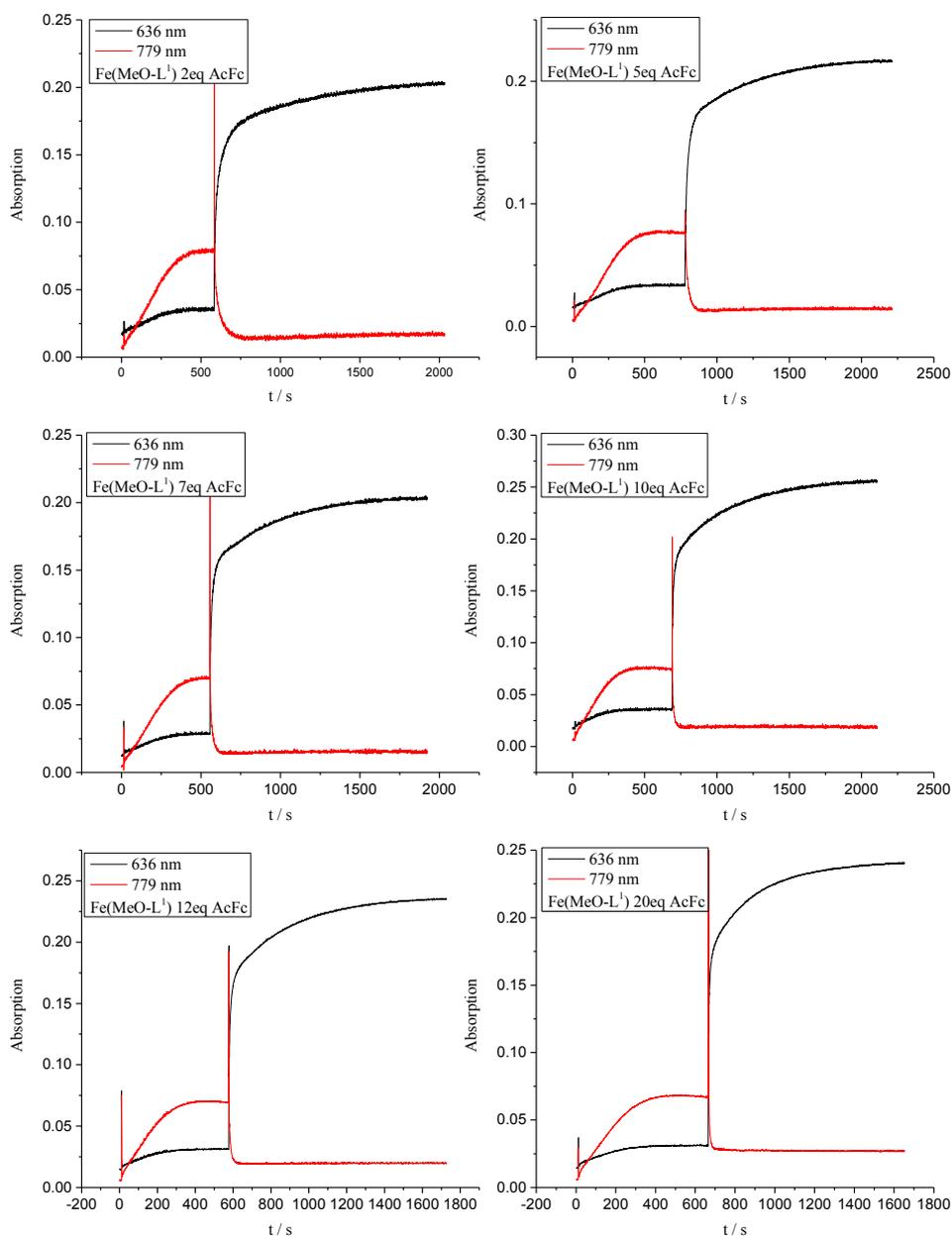


Abbildung 8.42: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-triol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.43:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN nach vorheriger Oxidation mit 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  779 nm;  $\text{AcFc}^+$  636 nm.

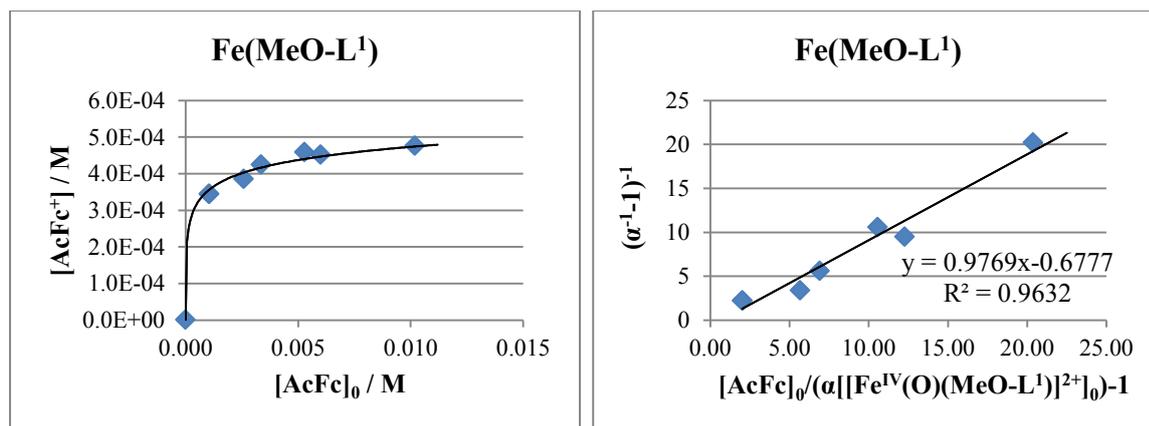
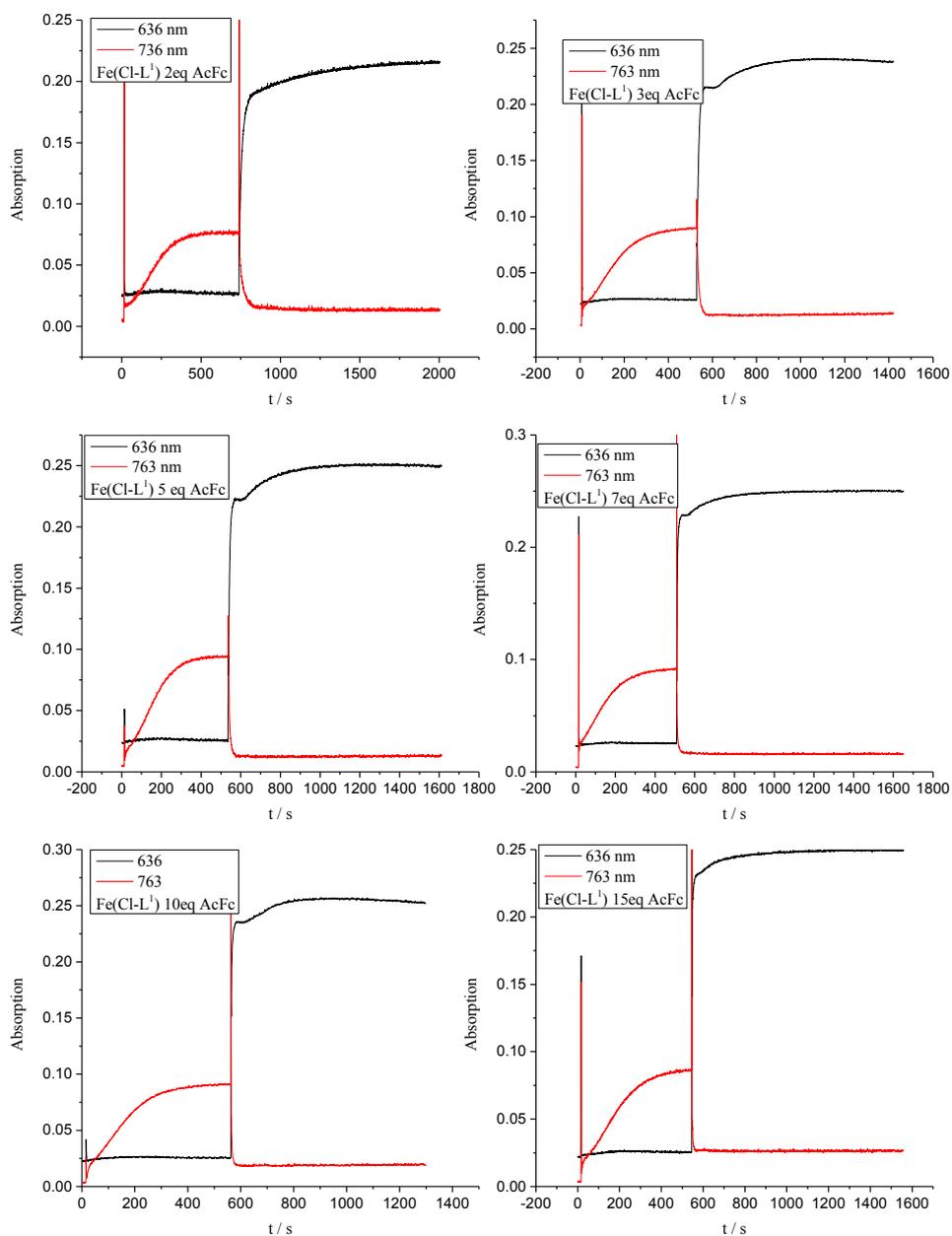


Abbildung 8.44: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.45:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei -35 °C in MeCN nach vorheriger Oxidation mit 1.2 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L}^1)]^{2+}$  763 nm;  $\text{AcFc}^+$  636 nm.

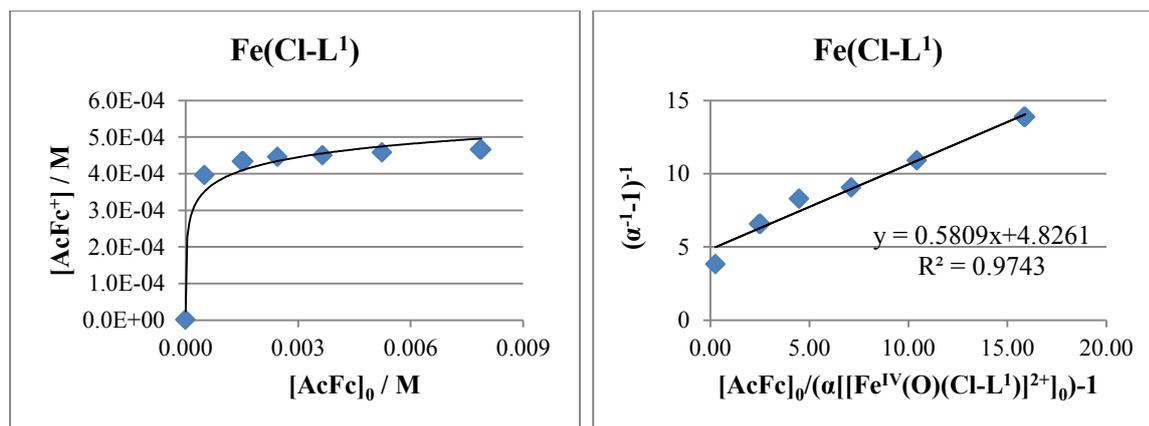
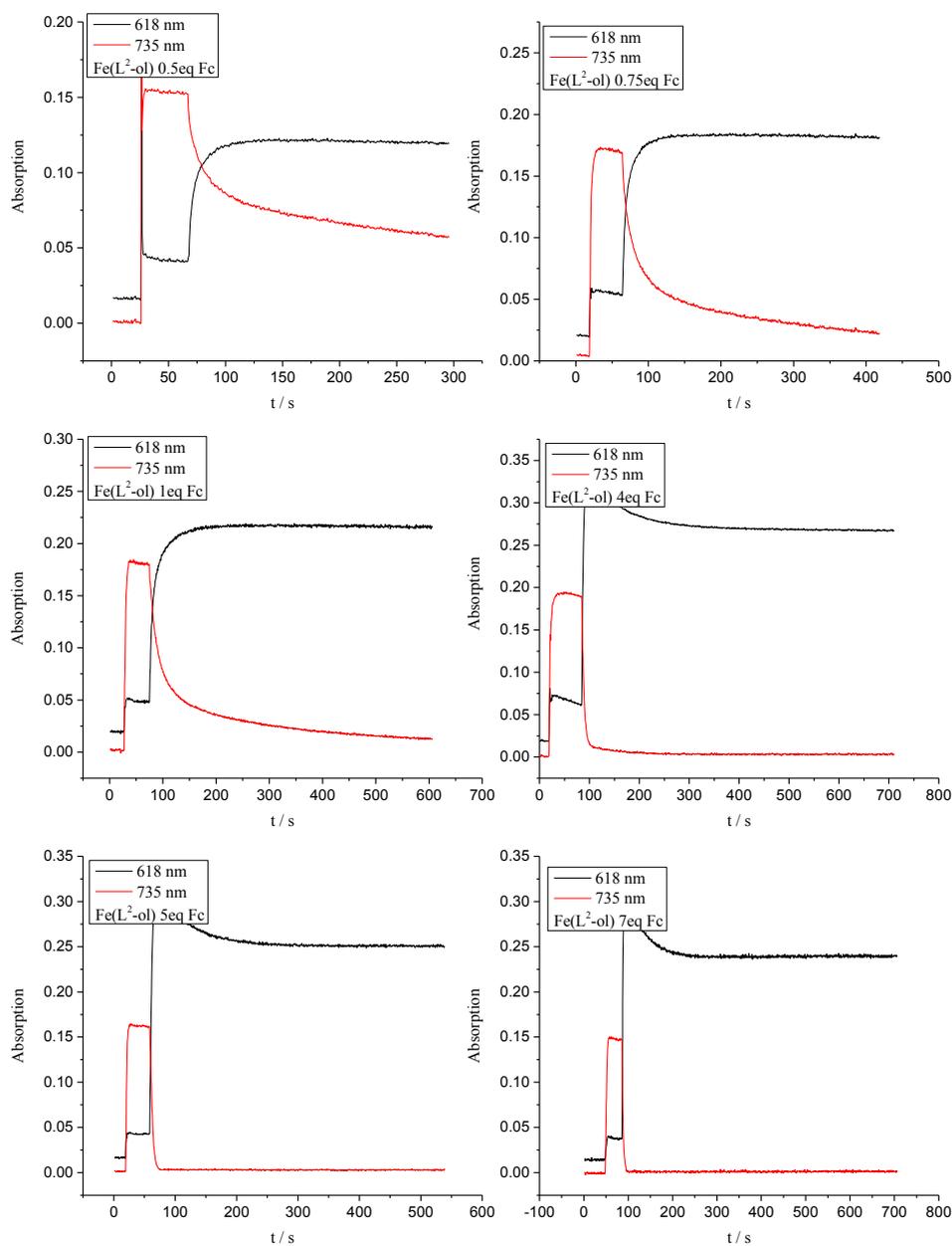


Abbildung 8.46: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Cl-L}^1)]^{2+}$  (0.5 mM) mit AcFc bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in MeCN.



**Abbildung 8.47:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit Fc bei 25 °C in MeCN nach vorheriger Oxidation mit 5 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$  735 nm;  $\text{Fc}^+$  618 nm.

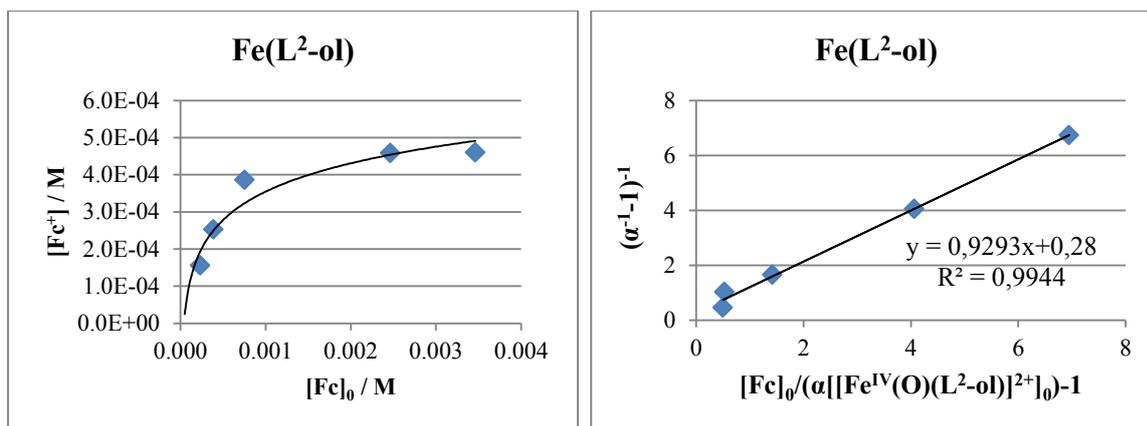
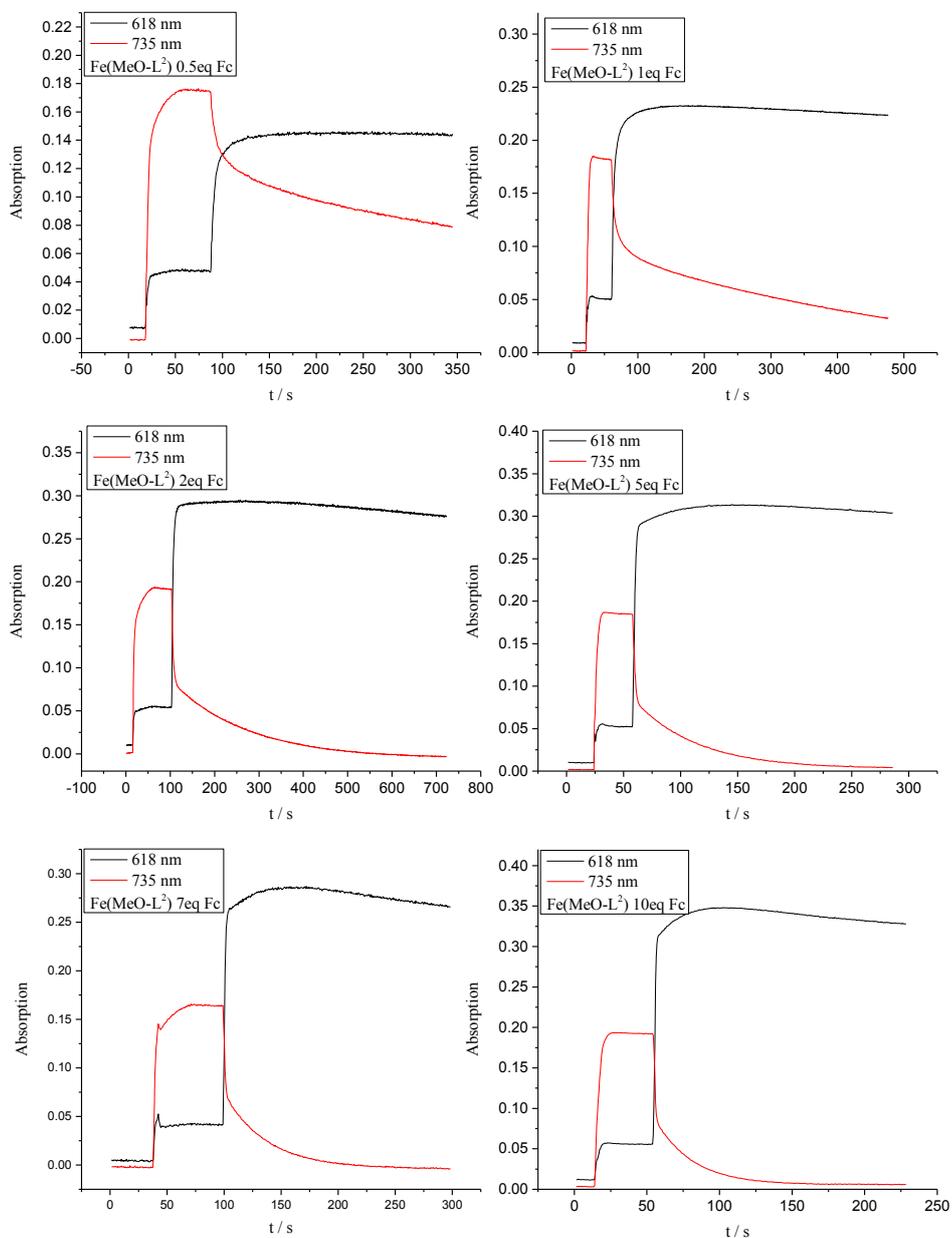


Abbildung 8.48: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit Fc bei 25 °C in MeCN.



**Abbildung 8.49:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+}$  (0.5 mM) mit Fc bei 25 °C in MeCN nach vorheriger Oxidation mit 5 eq  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+}$  735 nm;  $\text{Fc}^+$  618 nm.

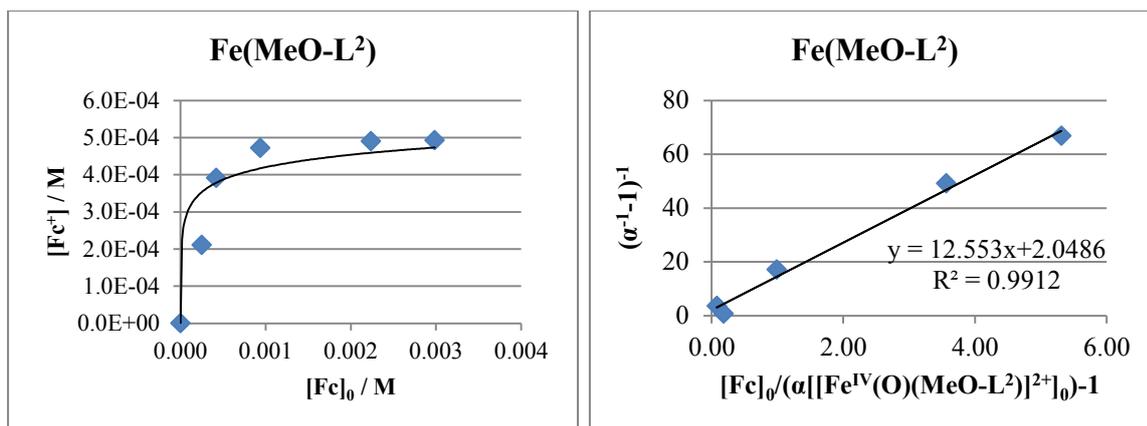
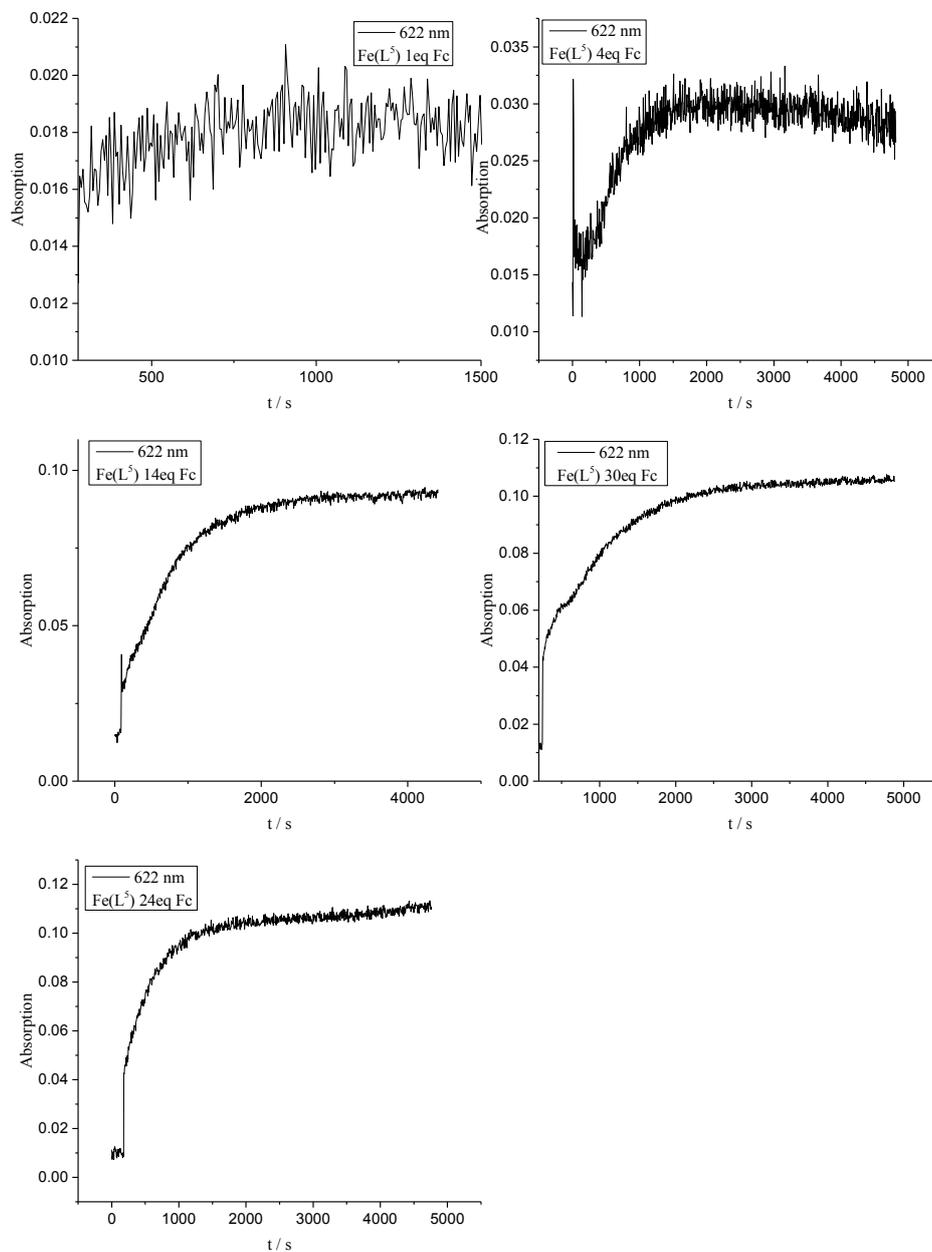


Abbildung 8.50: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^2)]^{2+}$  (0.5 mM) mit Fc bei 25 °C in MeCN.



**Abbildung 8.51:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (0.5 mM) mit Fc bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in DCM nach vorheriger Oxidation mit 1 eq sPhIO. Absorptionsmaximum:  $\text{Fc}^+$  622 nm.

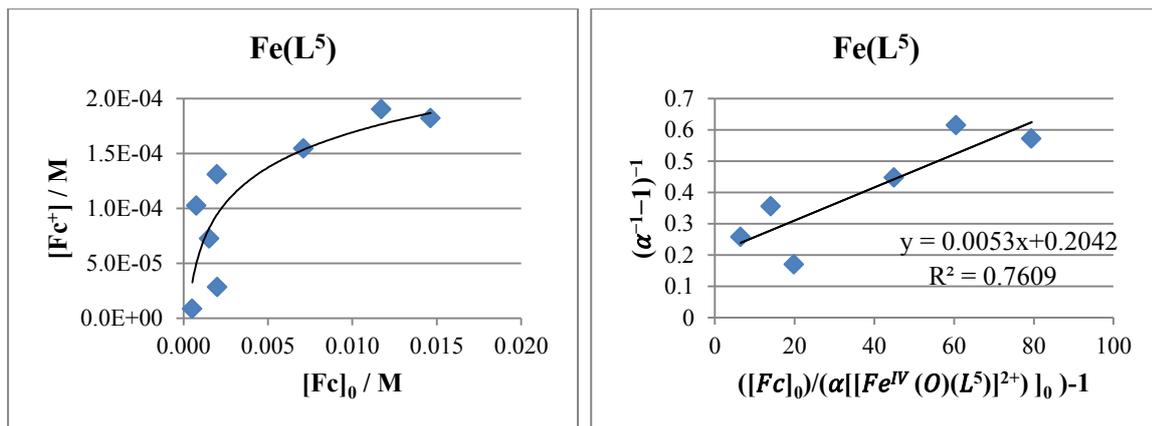
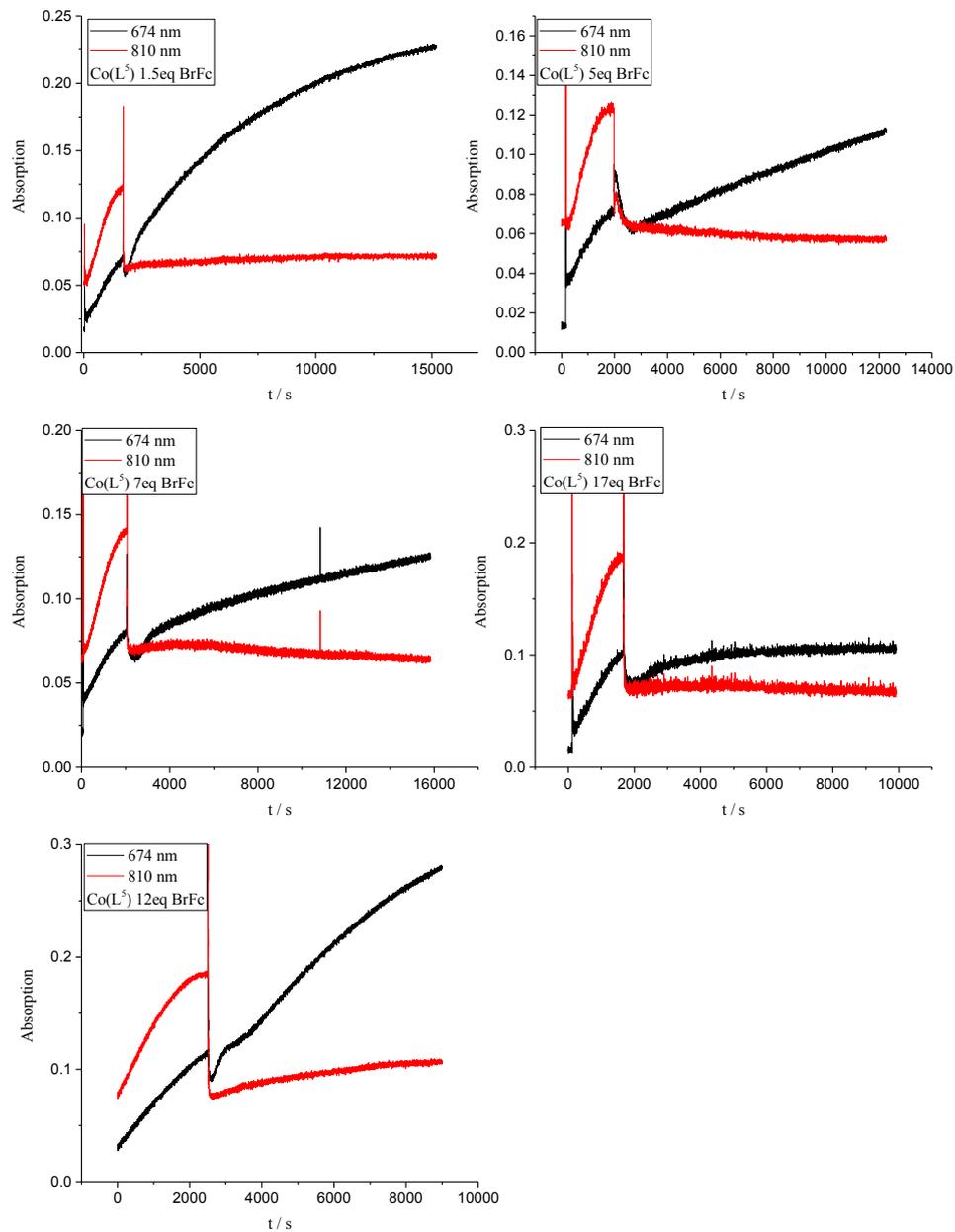


Abbildung 8.52: Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (0.5 mM) mit  $\text{Fc}$  bei  $-30$  °C in DCM.



**Abbildung 8.53:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit  $\text{BrFc}$  bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{DCM}$  nach vorheriger Oxidation mit 3 eq  $\text{sPhiO}$  und 0.5 eq  $\text{sPhi}(\text{OAc})_2$ . Absorptionsmaxima:  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  810 nm;  $\text{BrFc}^+$  674 nm.

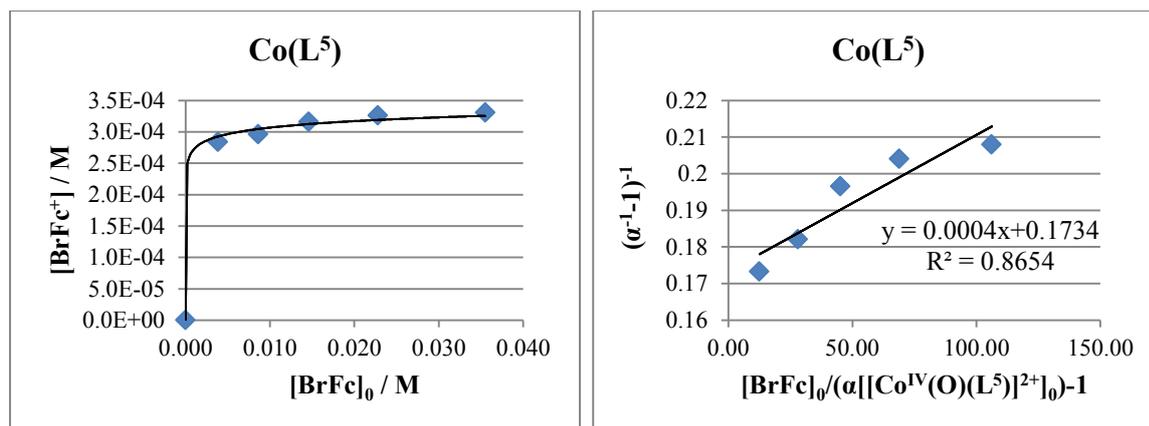
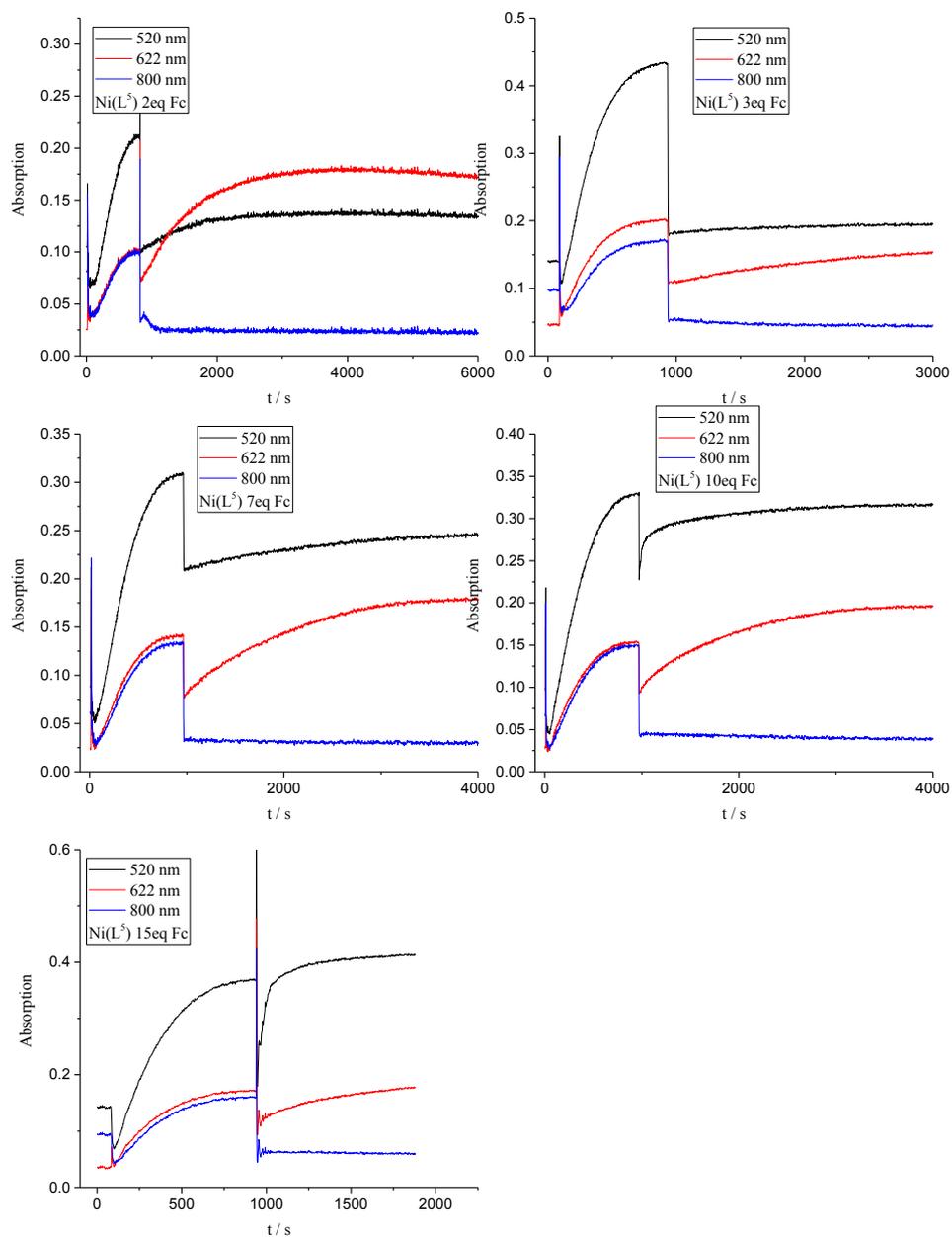


Abbildung 8.54: Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit BrFc bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  in DCM.



**Abbildung 8.55:** Zeitabhängige Absorption der Reaktion von  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  (2.0 mM) mit Fc bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in DCM nach vorheriger Oxidation mit 1 eq *m*CPBA. Absorptionsmaxima:  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L}^5)]^{2+}$  520 nm und  $\text{Fc}^+$  618 nm.

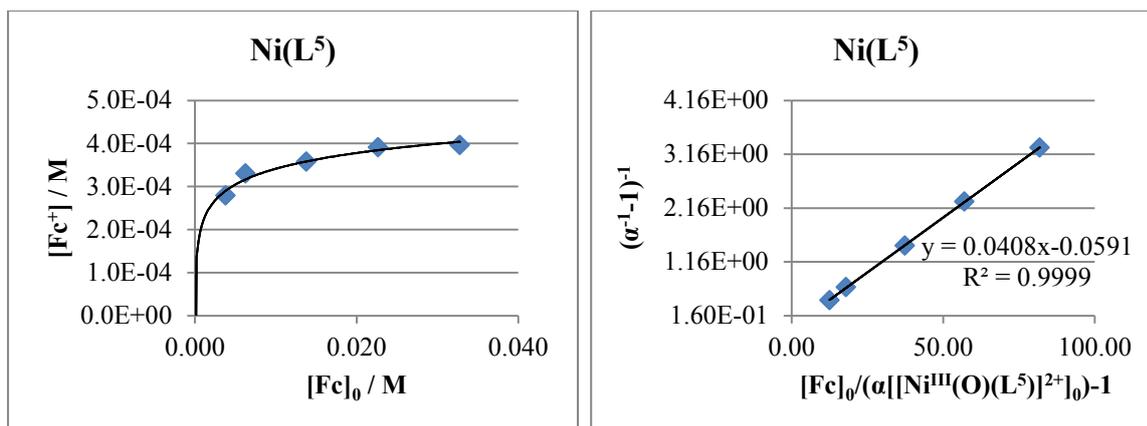


Abbildung 8.56 Reaktion von  $[Ni^{III}(O)(L^5)_2^+]^{2+}$  (2.0 mM) mit Fc bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in DCM.

## 8.4. Anhang Kapitel 4

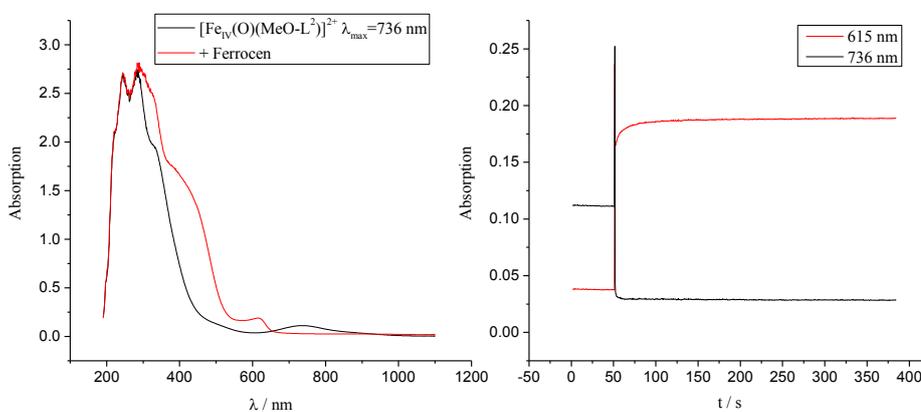
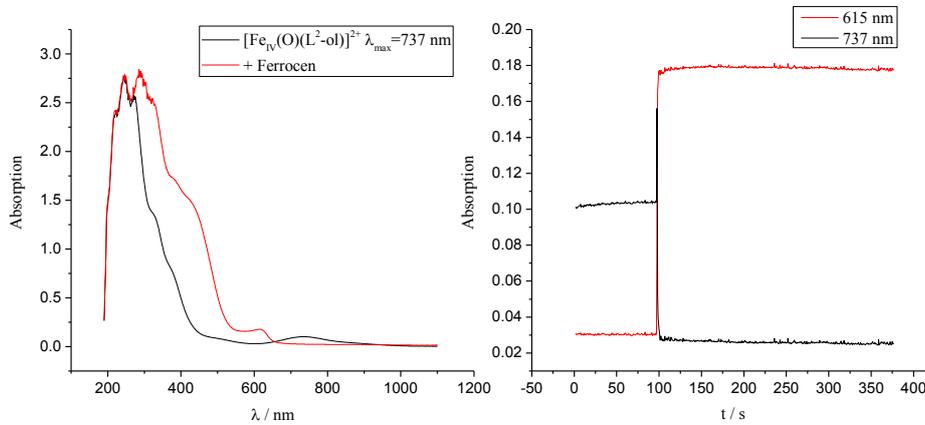
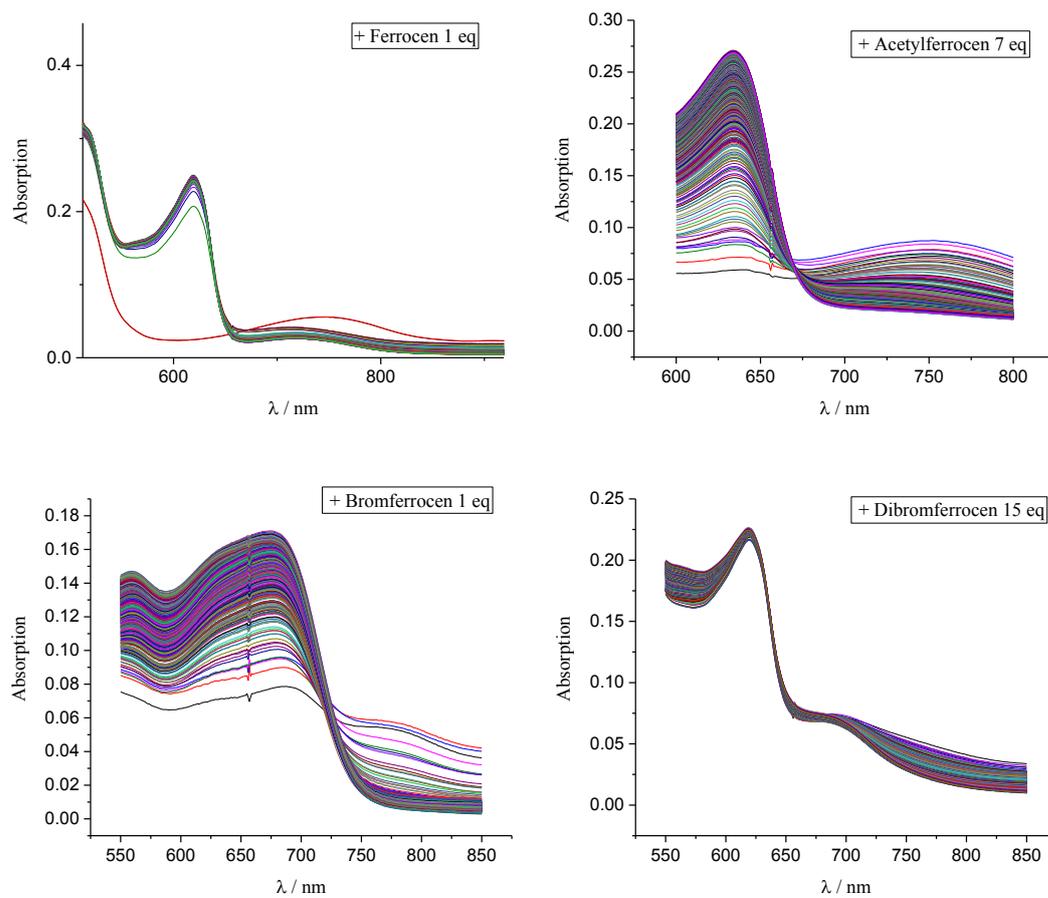


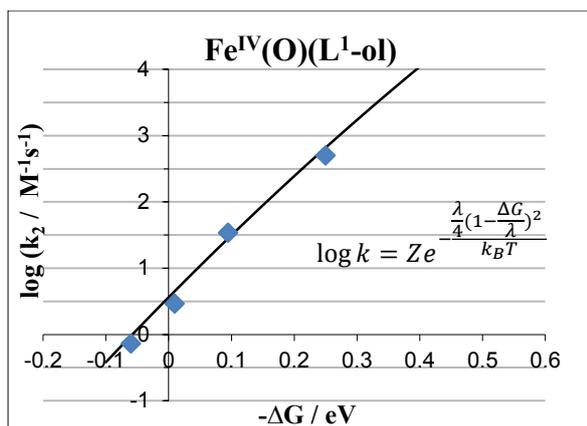
Abbildung 8.57: Spektrale Änderung der Reaktion von  $[Fe^{IV}(O)(MeO-L^2)_2^+]^{2+}$  mit Ferrocen in MeCN bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (links) und Entstehung der Ferrocenium-Bande bei 615 nm (rechts).



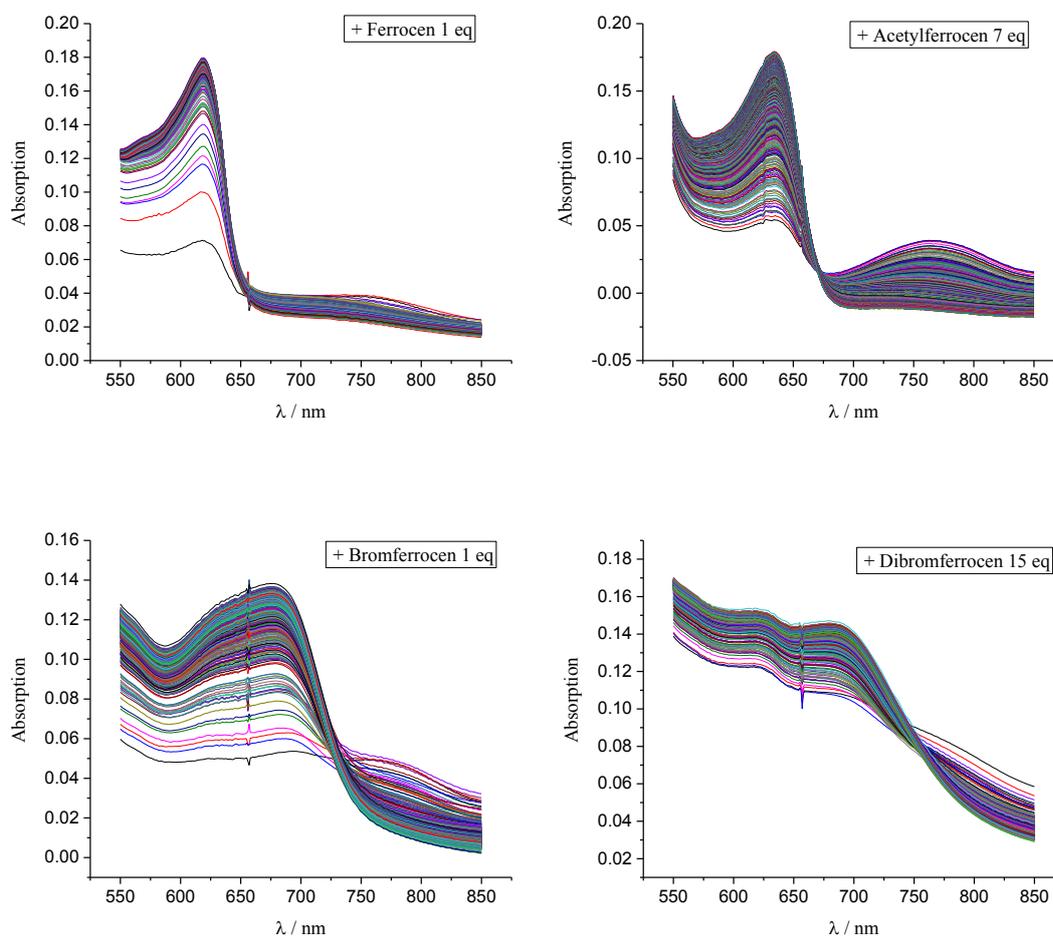
**Abbildung 8.58:** Spektrale Änderung der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^2\text{-ol})]^{2+}$  mit Ferrocen in MeCN bei 25 °C (links) und Entstehung der Ferrocenium-Bande bei 615 nm (rechts).



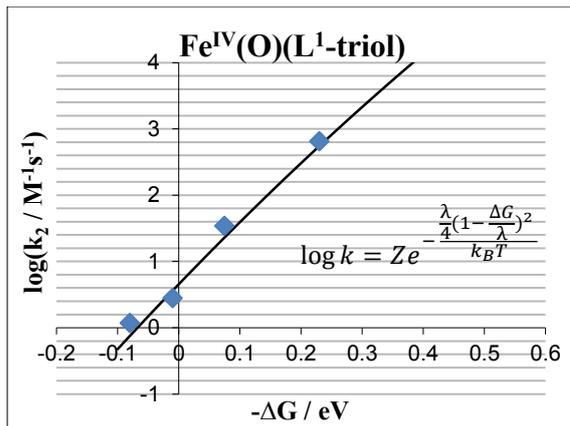
**Abbildung 8.59:** Zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren der Reaktion von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{L}^1\text{-ol})]^{2+}$  (0.5 mM) mit Ferrocenderivaten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in MeCN bei -35 °C.



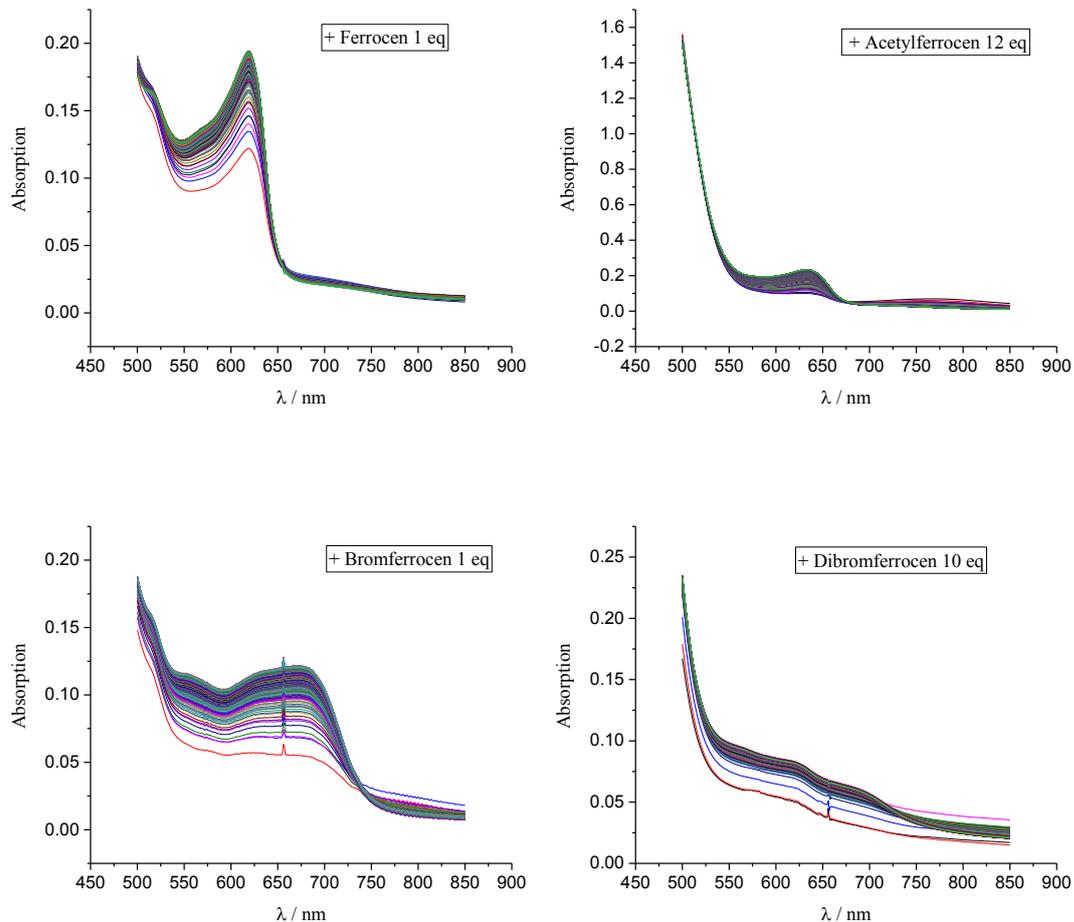
**Abbildung 8.60:** Graph zur Berechnung der Reorganisationsenergie des Fe<sup>III/IV</sup>-Elektronenüberganges von [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>1</sup>-ol)]<sup>2+</sup> (0.5 mM) in MeCN bei -35 °C.



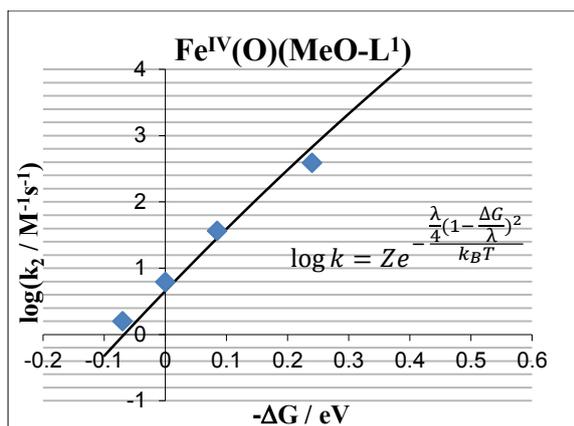
**Abbildung 8.61:** Zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren der Reaktion von [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>1</sup>-triol)]<sup>2+</sup> (0.5 mM) mit Ferrocenderivaten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in MeCN bei -35 °C.



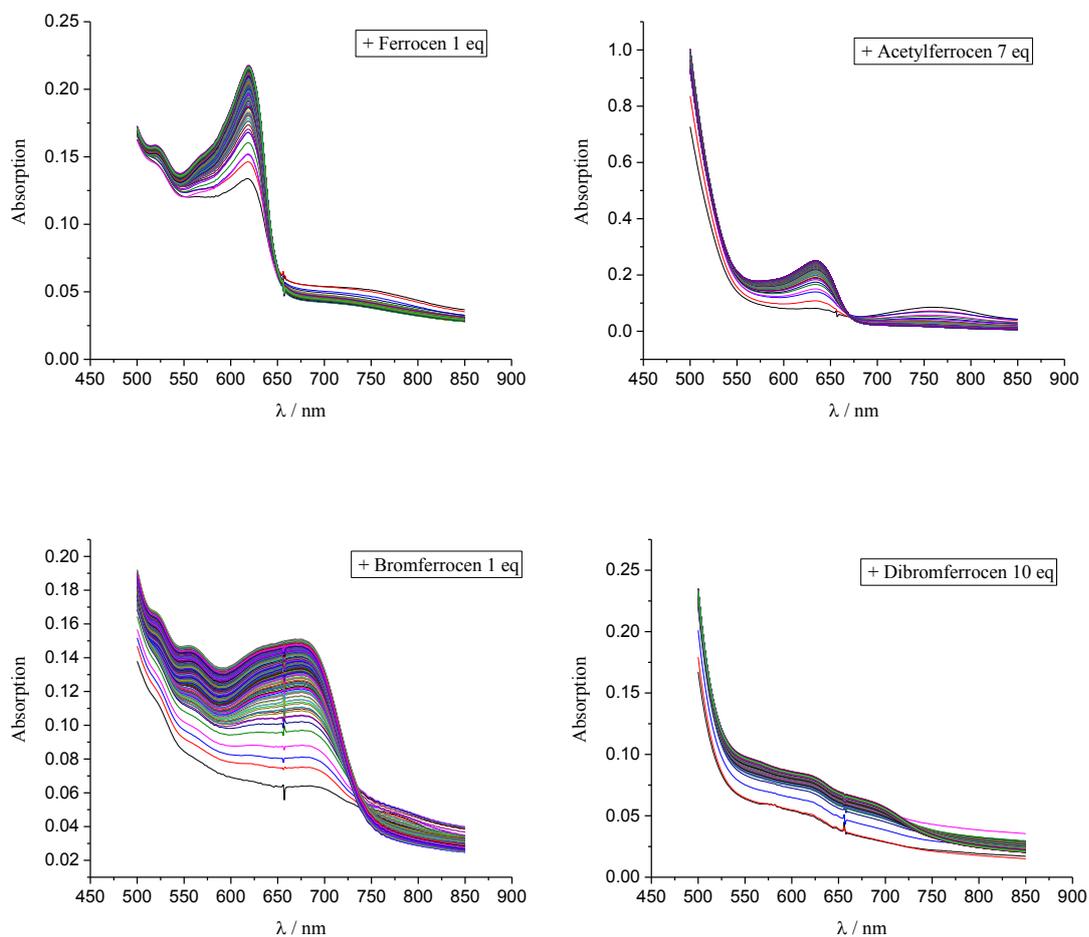
**Abbildung 8.62:** Graph zur Berechnung der Reorganisationsenergie des Fe<sup>III/IV</sup>-Elektronenüberganges von [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>1</sup>-triol)]<sup>2+</sup> in MeCN bei -35 °C.



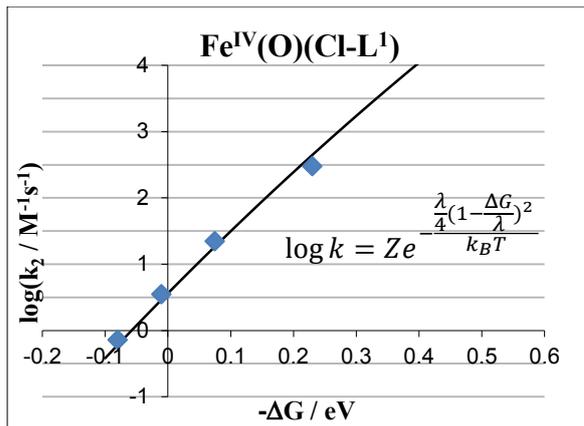
**Abbildung 8.63:** Zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren der Reaktion von [Fe<sup>IV</sup>(O)(MeO-L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup> (0.5 mM) mit Ferrocenderivaten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in MeCN bei -35 °C.



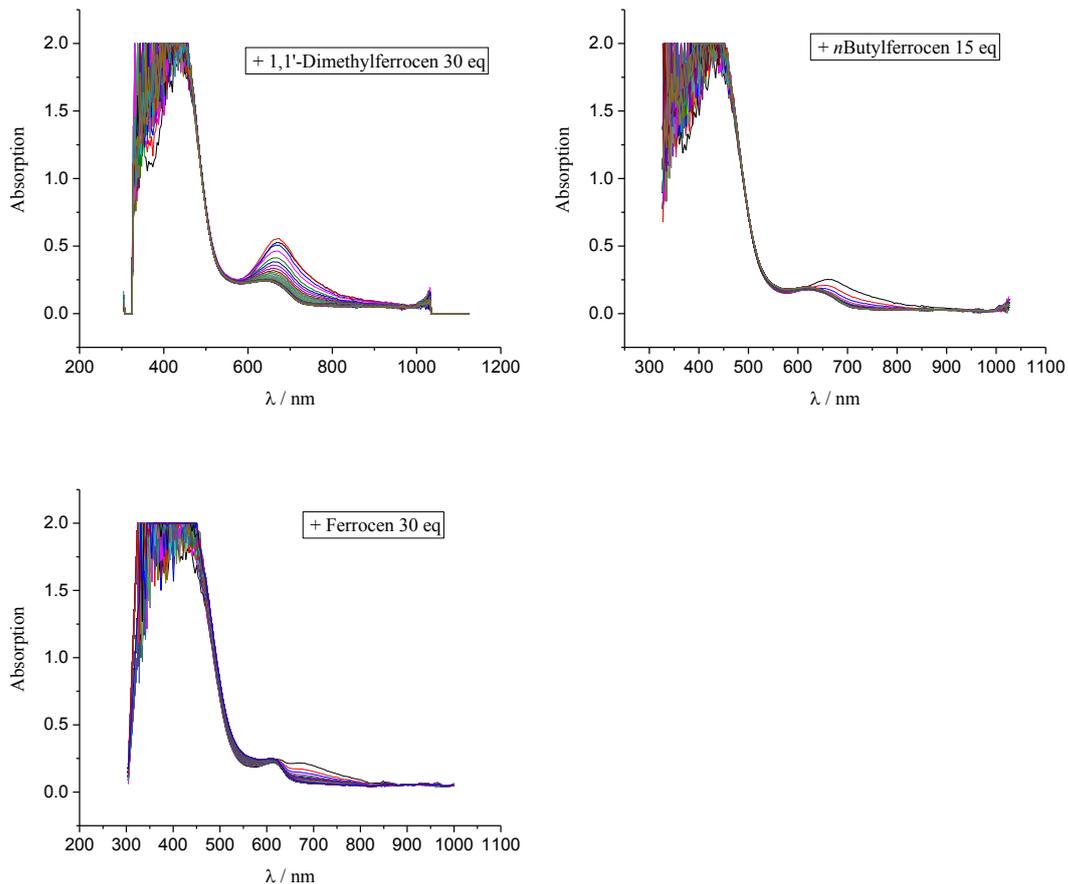
**Abbildung 8.64:** Graph zur Berechnung der Reorganisationsenergie des Fe<sup>III/IV</sup>- Elektronenüberganges von [Fe<sup>IV</sup>(O)(MeO-L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup> in MeCN bei -35 °C.



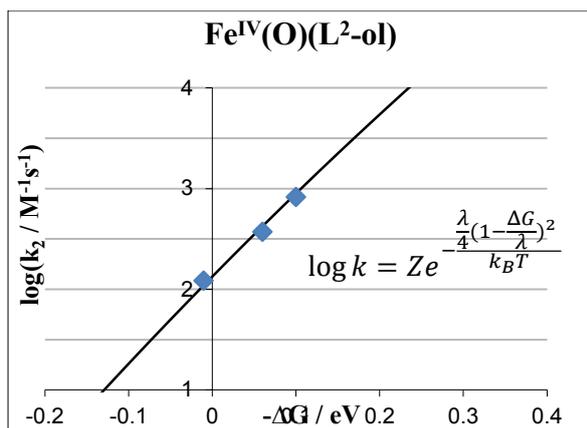
**Abbildung 8.65:** Zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren der Reaktion von [Fe<sup>IV</sup>(O)(Cl-L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup> (0.5 mM) mit Ferrocenderivaten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in MeCN bei -35 °C.



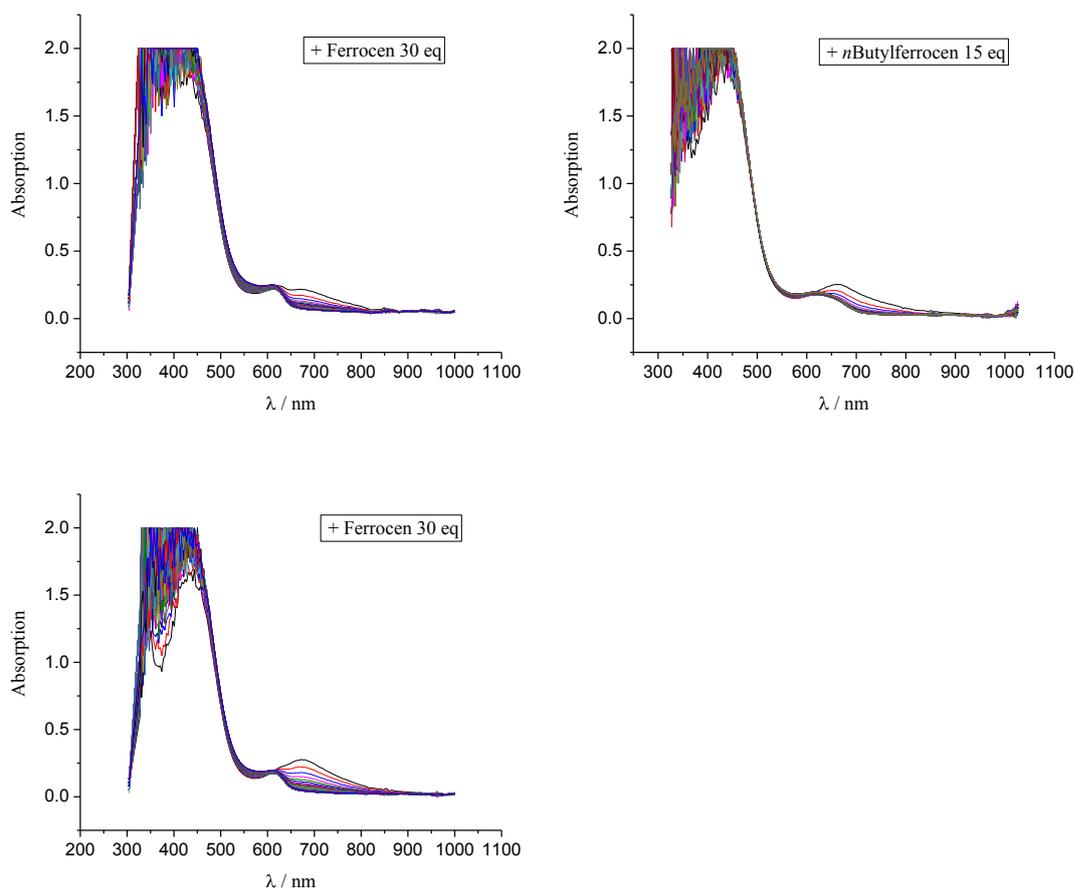
**Abbildung 8.66:** Graph zur Berechnung der Reorganisationsenergie des Fe<sup>III/IV</sup>- Elektronenüberganges von [Fe<sup>IV</sup>(O)(Cl-L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup> in MeCN bei -35 °C.



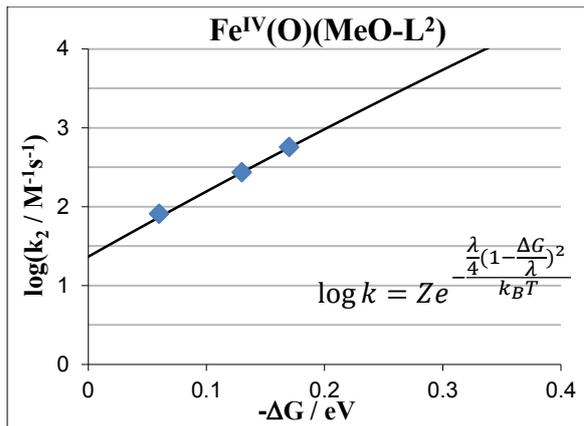
**Abbildung 8.67:** Zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren der Reaktion von [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>2</sup>-ol)]<sup>2+</sup> (0.5 mM) mit Ferrocenderivaten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in MeCN bei 25 °C.



**Abbildung 8.68:** Graph zur Berechnung der Reorganisationsenergie des Fe<sup>III/IV</sup>-Elektronenüberganges von [Fe<sup>IV</sup>(O)(L<sup>2</sup>-ol)]<sup>2+</sup> in MeCN bei 25 °C.



**Abbildung 8.69:** Zeitabhängige UV/Vis-NIR-Spektren der Reaktion von [Fe<sup>IV</sup>(O)(MeO-L<sup>2</sup>)]<sup>2+</sup> (0.5 mM) mit Ferrocenderivaten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in MeCN bei 25 °C.



**Abbildung 8.70:** Graph zur Berechnung der Reorganisationsenergie des  $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ - Elektronenüberganges von  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeO-L}^1)]^{2+}$  in MeCN bei 25 °C.